



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA AMBIENTAL – AGUA

**VALORIZACIÓN DE ESCORIA METALÚRGICA DE LA INDUSTRIA DEL COBRE
COMO FOTOCATALIZADOR PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS
CONTAMINADAS CON ACIDO ACETICO CON UNA PRODUCCIÓN SIMULTÁNEA
DE HIDRÓGENO**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
ROSALBA GARCÍA PÉREZ

TUTOR PRINCIPAL
DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA, INSTITUTO DE INGENIERÍA

COMITÉ TUTOR
DRA. SILVIA LUCILA GELOVER SANTIAGO, INSTITUTO MEXICANO DE
TECNOLOGÍA DEL AGUA
DRA. AÍDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE, FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, D. F. NOVIEMBRE 2015

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Georgina Fernández Villagómez

Secretario: Dra. Silvia Lucila Gelover Santiago

Vocal: Dra. Aída Gutiérrez Alejandre

1^{er.} Suplente: Dr. Rafael Schouwenaars Franssens

2^{do.} Suplente: Dra. Rosa María Ramírez Zamora

Lugar donde se realizó la tesis: INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

TUTOR DE TESIS:

NOMBRE
DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA

FIRMA

Dedicatoria

A mi esposo Carlos, a mi hijo mayor Carlitos y al pequeño Ale... por todos los sacrificios que han tenido que hacer para que yo pudiera concluir esta meta.

Agradecimientos

A la UNAM por brindarme la oportunidad de continuar con mi formación.

Al Instituto de Ingeniería por brindarme la infraestructura y los apoyos necesarios para el desarrollo de mi tesis.

A CONACYT por la beca otorgada para el desarrollo de mis estudios de maestría.

A la Dra. Rosa María Ramírez Zamora por darme la oportunidad de pertenecer a su grupo de investigación y por el apoyo que me ha brindado.

A mi comité tutor, Dra. Aída Gutiérrez Alejandre y Silvia Lucila Gelover Santiago por contribuir a la mejora de mi investigación durante la maestría.

A los miembros de mi comité ampliado, Dra. Georgina Fernández Villagómez y Dr. Rafael Schouwenaars Franssens por la revisión, comentarios y aportaciones a mi tesis.

A la Técnica Académica, M. en C. Leticia Garcia Montes de Oca por su apoyo en el área de laboratorio.

A la Dra. Aída Gutiérrez Alejandre (Facultad de Química) nuevamente por las facilidades otorgadas para el uso del espectrómetro UV-Vis así como su asesoría.

Al Dr. Omar Novelo Peralta y Josué Romero Ibarra (Instituto de Investigación en Materiales) por su apoyo con las observaciones en el microscopio electrónico de barrido.

A la Dra. Ariadna Morales por su asesoría y apoyo en múltiples etapas del desarrollo de este trabajo.

A la Dra. Myriam Solís por su apoyo con las determinaciones de Carbono Orgánico Total.

A Ari, Gris, Claus y todos los compañeritos del grupo de trabajo por los momentos compartidos a lo largo de estos dos años.

CONTENIDO

INDICE DE TABLAS	7
INDICE DE FIGURAS.....	8
LISTA DE ABREVIATURAS Y NOMENCLATURA.....	11
GLOSARIO	13
RESUMEN	15
INTRODUCCIÓN	17
Objetivo General	19
Objetivos Específicos.....	20
CAPÍTULO 1 . MARCO TEÓRICO.....	21
1.1. Escorias metalúrgicas y su impacto en el ambiente.....	21
1.1.1. Definición y clasificación.....	21
1.1.1.1. Escorias metalúrgicas ferrosas.....	22
1.1.1.2. Escorias metalúrgicas no ferrosas.....	23
1.1.2. Cifras de generación de escorias metalúrgicas y su disposición.....	25
1.1.3. Legislación aplicable a las escorias	28
1.1.3.1. Residuo o subproducto.....	28
1.1.3.2. Residuo o residuo peligroso	30
1.1.4. Propiedades de la escoria de cobre	33
1.1.4.1. Composición química	33
1.1.4.2. Estructura	33
1.2. Fotocatálisis heterogénea en semiconductores.....	35
1.2.1 Fotocatálisis.....	37
1.2.2 Degradación fotocatalítica de contaminantes en agua	40
1.2.3 Descomposición de agua en H₂ y O₂.....	42
1.2.4 Evolución fotocatalítica de hidrógeno en sistemas de sacrificio	44
1.2.5 Escoria metalúrgica como fotocatalizador	47
1.3. Ácido acético en efluentes y sus tratamientos	49
CAPÍTULO 2 .METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	52
2.1. Materiales y Reactivos	52
2.2. Método de síntesis del fotocatalizador Pt/TiO₂.....	53
2.3. Acondicionamiento de la escoria metalúrgica	53
2.4. Caracterización del Pt/TiO₂ y escoria.....	54
2.5. Pruebas de degradación de ácido acético con producción simultánea de hidrógeno	55

2.5.1	Pruebas de degradación de ácido acético con producción simultánea de hidrógeno usando irradiación UV	55
2.5.1.1	Diseño experimental	55
2.5.1.2	Sistema y método experimental.....	59
2.5.2	Comparación de escoria <i>versus</i> Pt/TiO ₂ con irradiación UV.....	60
2.5.3	Pruebas de degradación de ácido acético con producción simultánea de hidrógeno usando irradiación solar simulada.....	61
2.5.3.1	Sistema y método experimental.....	61
2.6.	Técnicas Analíticas.....	62
a)	Técnica para la determinación de composición química elemental: Fluorescencia de Rayos X (FRX)	62
b)	Técnica para la determinación de fases cristalinas: Difracción de Rayos X (DRX).....	63
c)	Técnica para la observación de la morfología superficial, microanálisis elemental y tamaño de partícula puntual: MEB con EDS	63
d)	Técnica para la determinación del tamaño de partícula de Pt: Microscopía Electrónica de Transmisión: MET	63
e)	Técnica para la determinación área superficial específica: adsorción física de N ₂	63
f)	Técnica para la determinación de la energía de brecha: espectroscopia de UV-Vis con reflectancia difusa.....	64
g)	Técnica para la determinación de la mineralización de compuestos orgánicos: carbono orgánico total	65
h)	Técnica cromatográfica para la determinación de hidrógeno.....	65
i)	Técnica para la determinación del contenido de Fe lixiviado	66
	CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSION.....	67
3.1	Caracterización de fotocatalizadores.....	67
3.1.1	Composición química elemental.....	67
	- Escoria.....	67
3.1.2	Fases cristalinas presentes	67
	- Escoria.....	67
	- Pt/TiO ₂	69
3.1.3	Morfología superficial, microanálisis elemental y tamaño de partícula.....	69
	- Escoria.....	69
	- Pt/TiO ₂	71
3.1.4	Área superficial específica	73
3.1.5	Banda prohibida o Brecha de energía entre las bandas (<i>Band Gap</i>)	74
3.2	Pruebas de degradación de ácido acético con una producción simultánea de hidrógeno... 76	76

3.2.1 Pruebas de degradación de ácido acético con una producción simultánea de hidrógeno usando irradiación UV	76
3.2.1.1 Remoción de Carbono Orgánico Total (COT)	76
3.2.1.2 Producción simultánea de hidrógeno	80
3.2.1.3 Remoción de COT y producción simultánea de hidrógeno	84
3.2.1.4 Hierro lixiviado en las reacciones	85
3.2.1.5 Comparación de la escoria con el fotocatalizador Pt/TiO₂	87
3.2.2 Pruebas de producción de hidrógeno usando irradiación solar simulada en la degradación fotocatalítica de ácido acético	89
CAPÍTULO 4 . CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	93
REFERENCIAS	96
CONGRESOS Y ESTANCIAS	103
ANEXOS	104
A.1 Hidrógeno como alternativa energética	104
A.2 Formación de nanopartículas por desgaste mecánico (De Castro y Mitchell, 2003)	106
A.3 Patrón de difracción de la escoria de cobre EC usando ánodo de cobalto	108
A.4 Tablas de resultados de reacciones fotocatalíticas	109
A.5 Resultados de adsorción física de N₂	112
A.6 Determinación del <i>Band Gap</i> por el método Tauc	116
A.7 Curvas de Calibración para la cuantificación de hidrógeno	118

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Caracterización de residuos mineros	31
Tabla 1.2 Límites máximos permisibles (LMP) para caracterizar residuos metalúrgicos	31
Tabla 1.3 Composición química de escorias de la industria de cobre producida en varias plantas del mundo.....	33
Tabla 1.4 Estudios que han usado escoria de cobre como catalizador	47
Tabla 1.5 Estudios que han usado magnesioferrita como fotocatalizador.....	48
Tabla 1.6 Presencia de ácido acético en algunos efluentes líquidos	50
Tabla 1.7 Tratamiento de efluentes con ácido acético	50
Tabla 2.1 Caracterización realizada a los fotocatalizadores.....	54
Tabla 2.2 Condiciones de estudios de evolución fotocatalítica de hidrógeno con ácido acético como agente de sacrificio	56
Tabla 2.3 Condiciones de estudios diversos que han usado escorias como fotocatalizadores	57
Tabla 2.4 Valores naturales de las variables evaluadas en el diseño de experimentos usando escoria malla < 400 y luz UV para la degradación de ácido acético con una producción simultánea de hidrógeno.....	58
Tabla 2.5 Bloque de reacciones que se llevaron a cabo de acuerdo al diseño experimental	59
Tabla 2.6 Reacciones adicionales realizadas.....	59
Tabla 2.7 Condiciones de las reacciones realizadas en la UMKC	61
Tabla 3.1 Análisis elemental de la escoria de cobre utilizada en este estudio.....	67
Tabla 3.2 Fases cristalinas identificadas en el análisis comparativo para todas las muestras usando ánodo de cobre	68
Tabla 3.3 Valores de área superficial específica obtenidos para los fotocatalizador	73
Tabla 3.4 Valores de energía de brecha obtenidos para los fotocatalizadores	76
Tabla 3.5 Análisis de Varianza para la remoción de COT	78
Tabla 3.6 Entalpías de los enlaces presentes en la molécula de ácido acético (Brown et al., 2014) y λ de los fotones necesaria para romper sus enlaces de acuerdo a los cálculos realizados	79
Tabla 3.7 Análisis de varianza para la producción de hidrógeno	82
Tabla 3.8 Resultados estimados para la optimización de la reacción de degradación fotocatalítica de ácido acético con una producción simultánea de hidrógeno en la región de estudio utilizando escoria (que atravesó la malla 400) e irradiación UV.....	85
Tabla 3.9 Comportamiento del pH y hierro lixiviado en cada una de las reacciones.....	86

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Clasificación de escorias metalúrgicas	21
Figura 1.2 Generación de escorias metalúrgicas ferrosas y sus características (modificado de Piatak et al., 2015 con información de Euroslag, 2015)	24
Figura 1.3 Generación de escorias metalúrgicas no ferrosas en la extracción del cobre y sus características (modificado de Piatak et al., 2015).....	24
Figura 1.4 Producción y uso de escorias ferrosas en Europa en el año 2012 (Euroslag, 2015)	26
Figura 1.5 Proporción de escorias producidas por tipo de industria. (NSA, 2015).....	27
Figura 1.6 Proporción de escorias de cobre dentro de las escorias ferrosas.....	27
Figura 1.7 Producción mundial de cobre así como estimación mínima y máxima de la escoria de cobre generada en todo el mundo en el año 2014.	28
Figura 1.8 Árbol de decisión para determinar si un material es un subproducto o residuo (Comunicación interpretativa sobre residuos y subproductos COM (2007) 59 final)	30
Figura 1.9 Ciclo de uso de los productos de cobre (International Copper Association Latin America, 2015)	32
Figura 1.10 Estructura de los agregados de escoria al enfriarse (Modificado de Rozendaal y Horn, 2013).	34
Figura 1.11 Mata de cobre atrapada en la escoria al enfriarse (Chikashi, 2011).....	34
Figura 1.12 Micrografía con electrones retrodispersos de una muestra de escoria de cobre obtenida de un convertidor Pierce-Smith.....	35
Figura 1.13 Aplicaciones de la fotocatalisis heterogénea con semiconductores (Lan et al., 2013)	36
Figura 1.14 Comparación de longitud de onda, frecuencia y energía en el espectro electromagnético (Modificado de NASA, 2013).....	36
Figura 1.15 Espectro de absorbancia de la energía solar que alcanza la superficie terrestre (Casbeer et al., 2012).....	37
Figura 1.16 Transición electrónica en un semiconductor irradiado	38
Figura 1.17 Eventos de excitación y relajación en un fotocatalizador (Linsebigler et al., 1995).....	39
Figura 1.18 Procesos redox en la interfase semiconductor-electrolito bajo iluminación en la descomposición fotocatalítica de agua (Kudo y Miseki, 2009).....	39
Figura 1.19 Degradación fotocatalítica (Modificado de Mills y Valenzuela, 2004; de Lasa et al., 2005)..	41
Figura 1.20 Tecnologías para tratamiento de aguas en función de la carga orgánica y del caudal a tratar (Blanco et al., 2001)	42
Figura 1.21 Descomposición fotocatalítica de agua (Modificado de Mills y Valenzuela, 2004).....	43

Figura 1.22 Evolución de hidrógeno a partir de agua facilitada por la adición de donadores de electrones (agentes de sacrificio).....	45
Figura 1.23 Esquema de bandas para algunas ferritas (Dom et al., 2011)	48
Figura 2.1 Etapas del desarrollo experimental	52
Figura 2.2 Molino de bolas.....	54
Figura 2.3 Sistema experimental con irradiación de luz UV.....	60
Figura 2.4 Sistema experimental de la Universidad de Missouri-Kansas City	62
Figura 3.1 Patrones de difracción de la escoria de cobre y muestras molidas en la UMKC 5 y 20 min (F=fayalita; M=magnesioferrita; G= maghemita).....	68
Figura 3.2 Micrografías usando electrones retrodispersados con 2500 aumentos (izquierda) y 5000 aumentos (derecha).....	70
Figura 3.3. Micrografías de la EC5 con electrones retrodispersados (izquierda) y secundarios (derecha). 70	
Figura 3.4 Micrografías de la EC20 con electrones retrodispersados (izquierda) y secundarios (derecha) 71	
Figura 3.5 Micrografías obtenidas por MEB con electrones secundarios de TiO ₂ (izquierda) y del Pt/TiO ₂ (derecha).....	72
Figura 3.6 Micrografías por MET del Pt/TiO ₂ señalando las partículas de Pt soportadas en el TiO ₂	73
Figura 3.7 Espectro de reflectancia difusa de EC, EC5 y EC20	74
Figura 3.8 Determinación de la energía de brecha entre las bandas para la escoria por el método Tauc....	75
Figura 3.9 Determinación de la energía de brecha para Pt/TiO ₂ por el método Tauc	75
Figura 3.10 Porcentaje de remoción de Carbono Orgánico Total (COT) para las reacciones de degradación fotocatalítica de ácido acético con irradiación UV, realizadas con base en un diseño experimental así como resultados de las reacciones adicionales.....	77
Figura 3.11 Diagrama de Pareto estandarizado para la remoción de COT	78
Figura 3.12 Carta espectral de las lámparas UV usadas (http://www.uvp.com/pdf/254.pdf)	79
Figura 3.13 Producción de hidrógeno en función del tiempo para las reacciones de degradación fotocatalítica de ácido acético con irradiación UV, realizadas con base en un diseño experimental.	81
Figura 3.14 Diagrama de Pareto de los efectos estandarizados.....	83
Figura 3.15 Efecto de la luz sobre la producción de hidrógeno usando 1% vol. de ácido acético, 1 g/L de escoria y en un tiempo de 2 horas para ambas reacciones.....	84
Figura 3.16 Valores de las variables de respuesta obtenidas en las reacciones de degradación fotocatalítica de ácido acético con irradiación UV, realizadas con base en un diseño experimental.....	84

Figura 3.17 Variaciones de la función deseabilidad en la región de estudio para las reacciones de degradación fotocatalítica de ácido acético con una producción simultánea de hidrógeno con irradiación UV, realizadas con base en el diseño experimental.	85
Figura 3.18 Porcentaje en peso del hierro lixiviado en función de la dosis de escoria usada	86
Figura 3.19 Comparación de la mineralización obtenida usando escoria versus Pt/TiO ₂ (1 g/L de fotocatalizador, 1% en volumen de ácido acético y 2 horas de reacción)	88
Figura 3.20 Comparación de los productos gaseosos de la degradación fotocatalítica de una solución 1% vol. de ácido acético usando 1 g/L de fotocatalizador a 2 horas de reacción	89
Figura 3.21 Evolución de la concentración de hidrógeno en el tiempo bajo diferentes tipos de irradiación en una solución 1% vol. de ácido acético y 0.6 g/L de escoria de cobre que pasó a través de la malla 400 (EC).....	90
Figura 3.22 Evolución de la concentración de hidrógeno en el tiempo bajo irradiación solar simulada en una solución al 1% en volumen, y 0.6 g/L de escoria sin molienda adicional (EC), molida 5 minutos (EC5) y molida 20 minutos (EC20).	91
Figura 3.23 Evolución de la concentración de hidrógeno en el tiempo bajo diferentes tipos de irradiación en una solución de ácido acético al 1% vol., y 0.6 g/L de escoria molida 20 minutos (EC20).....	92

LISTA DE ABREVIATURAS Y NOMENCLATURA

ACS	<i>American Chemical Society</i> , reactivos analíticos que cumplen con las normas de la Sociedad Americana de Química
ASA	<i>Australasian Slag Association</i> , Asociación Australo-asiática de Escoria
BC	Banda de Conducción
BET	Modelo de adsorción de Brunauer, Emmet y Teller
BFS	<i>Blast Furnace Slag</i> , escoria de alto horno
BOS	<i>Basic Oxygen Slag</i> , escoria de horno básico al oxígeno
BV	Banda de Valencia
cps	cuentas por segundo
COT	Carbono Orgánico Total (TOC por sus siglas en inglés, <i>Total Organic Carbon</i>)
DRX	Difracción de Rayos X
DRS	<i>Diffuse Reflectance Spectroscopy</i> , espectroscopia de reflectancia difusa
EAF	<i>Electric Arc Furnace slag</i> , escoria de horno de arco eléctrico
EAF C	<i>Electric Arc Furnace slag from Carbon steel production</i> , escoria de horno de arco eléctrico de la producción de acero al carbono
EAF S	<i>Electric Arc Furnace slag from Stainless steel production</i> , escoria de horno de arco eléctrico de la producción de acero inoxidable
EC	Escoria de Cobre que atravesó malla 400, usada en las reacciones con luz UV en el sistema del II
EC5	Escoria de Cobre que atravesó malla 400 y adicionalmente se sometió 5 minutos de molienda en molino de bolas, usada en las reacciones con irradiación solar en el sistema de la UMKC
EC20	Escoria de Cobre que atravesó malla 400 y adicionalmente se sometió 20 minutos de tratamiento en molino de bolas, usada en las reacciones con irradiación solar en el sistema de la UMKC

FRX	Fluorescencia de Rayos X
F(R)	Función de Kubelka-Munk
Gl	Grados de libertad
II	Instituto de Ingeniería, UNAM, México
NSA	<i>National Slag Association</i> , (Asociación Nacional de Escorias)
NM	No Modificado
NR	No Reportado
e^-	electrones
h^+	vacancias o huecos de electrones
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés, <i>Scanning Electron Microscopy</i> .)
MET	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM por sus siglas en inglés, <i>Transmission Electron Microscopy</i>)
Mt	Millones de toneladas
SECS	<i>Secondary Metallurgical Slag</i> , escoria generada en la refinación del acero por procesos secundarios
UMKC	Universidad de Missouri-Kansas City, Estados Unidos de América
USGS	<i>United States Geological Survey</i> , Servicio Geológico de los Estados Unidos
UV	Ultra Violeta
XEDS o EDS	<i>X-ray Energy-Dispersive Spectroscopy</i> , espectroscopia de rayos X por dispersión de energía

GLOSARIO

Aprovechamiento de los residuos: Conjunto de acciones cuyo objetivo es recuperar el valor económico de los residuos mediante su reutilización, remanufactura, rediseño, reciclado y recuperación de materiales secundados o de energía.

Banda prohibida: Brecha de energía entre bandas o ancho de la banda prohibida. Es la mínima diferencia entre la energía máxima de la banda de valencia y la energía mínima de la banda de conducción.

Cobre blíster: Es el cobre impuro proveniente de los hornos convertidores en el proceso pirometalúrgico del cobre. Recibe este nombre debido a su apariencia “ampollosa”, producto del aire inyectado en los convertidores. Contiene alrededor de 99% de cobre.

Co-procesamiento: Integración ambientalmente segura de los residuos generados por una industria o fuente conocida, como insumo a otro proceso productivo.

Escorias metalúrgicas: Residuos producidos en las operaciones de fundición a través de las combinaciones de fundentes y ganga.

Espinelas: Óxidos cúbicos con fórmula ideal AE_2O_4 , donde A es un catión divalente (por ejemplo: Mg, Fe, Mn, Zn y E es un catión trivalente (por ejemplo Al, Fe, Cr). El óxido $MgAl_2O_4$, la espinela, da nombre a esta familia de compuestos.

Ganga: Minerales sin valor económico que acompañan a los que contienen elementos metálicos que se recuperan en el proceso industrial. Son los minerales que forman la roca (cuarzo, feldespatos, micas, arcillas).

Horno de reverbero: En este horno se realiza la fusión del concentrado de cobre para separar la escoria de la mata que contiene el cobre.

Mata: Material en forma de una mezcla sulfurada, que contiene alrededor de 50% de cobre. Se obtiene del horno de reverbero y se separa de la escoria por densidad.

Mena: Corresponden a minerales sulfurados y oxidados, que contienen el elemento de interés, por ejemplo cobre, molibdeno, zinc, etc.

Metal base: Es un metal común que no es caro en comparación con los metales preciosos como el oro o plata.

Mineralización: Destrucción o degradación de los compuestos orgánicos a su forma inorgánica como CO₂.

Olivinos: Grupos de silicatos con la estructura (Ca, Fe, Mg, Mn, Ni)₂ SiO₄

Reciclado: Transformación de los residuos a través de distintos procesos que permiten restituir su valor económico, evitando así su disposición final, siempre y cuando esta restitución favorezca un ahorro de energía y materias primas sin perjuicio para la salud, los ecosistemas o sus elementos.

Refractario: Compuestos orgánicos resistentes a los métodos convencionales de tratamiento.

Residuo: Material que se desecha y que se encuentra en estado sólido o semisólido, o es un líquido o gas contenido en recipientes o depósitos, y que puede ser susceptible de ser valorizado o requiere sujetarse a tratamiento o disposición final conforme a lo dispuesto en la Ley General para la Prevención y la Gestión Integral de los Residuos.

Reutilización: El empleo de un material o residuo previamente usado, sin que medie un proceso de transformación.

Valorización: Principio y conjunto de acciones asociadas cuyo objetivo es recuperar el valor remanente o el poder calorífico de los materiales que componen los residuos, mediante su reincorporación en procesos productivos, bajo criterios de responsabilidad compartida, manejo integral y eficiencia ambiental, tecnológica y económica.

Vertedero histórico: Apilamientos de grandes cantidades de escoria generadas en operaciones metalúrgicas antiguas.

RESUMEN

En este trabajo se buscó plantear alternativas al problema de manejo y confinamiento a gran escala de las escorias metalúrgicas de la industria del cobre. El objetivo general fue evaluar este tipo de escoria como un fotocatalizador activo en luz solar simulada para la degradación de ácido acético en agua con una producción simultánea de hidrógeno. El estudio experimental se realizó en tres etapas principales: acondicionamiento y caracterización de la escoria, síntesis y caracterización de un fotocatalizador de referencia y pruebas de degradación. El acondicionamiento de la escoria consistió en un tamizado con una malla 400 (partículas menores a 38 μm), un lavado con agua para el caso de la escoria denominada como EC y molienda por 5 minutos (EC5) y por 20 minutos (EC20). Las características determinadas en estos materiales fueron: composición elemental, fases cristalinas presentes, morfología, área superficial y ancho de banda prohibida (*band gap*). Por otra parte, se sintetizó el fotocatalizador más estudiado (Pt/TiO₂) como referencia y se determinaron las mismas características obtenidas para las escorias. Posteriormente, se llevaron a cabo reacciones de degradación de disoluciones de ácido acético con una producción simultánea de hidrógeno bajo la irradiación disponible en un sistema de reacción (luz UV), de acuerdo a un diseño de experimentos factorial de tres variables y dos niveles (2³), adicionando un punto central con tres réplicas. Los factores experimentales evaluados fueron la concentración de ácido acético (1 y 10 % en volumen), la dosis de escoria EC (0.1 y 1 g/L) y el tiempo (2 y 8 horas). La mineralización del ácido acético se determinó mediante mediciones de Carbono Orgánico Total y el hidrógeno generado fue cuantificado por cromatografía de gases. Adicionalmente, se tomaron mediciones de hierro lixiviado al inicio y final de las reacciones, se hizo una comparación de la eficiencia de la escoria metalúrgica respecto a la del fotocatalizador Pt/TiO₂ utilizando las mejores condiciones de producción de hidrógeno presentadas por la escoria en las pruebas del diseño de experimentos. Finalmente, se llevaron a cabo reacciones con un sistema de irradiación solar simulada usando la escoria EC, así como EC5 y EC20, estas dos últimas se usaron para explorar la mejora en la eficiencia del proceso.

Los resultados de la caracterización mostraron la presencia de hierro y silicio como elementos principales en la escoria, además de presentar trazas de algunos metales pesados y metaloides. Las fases cristalinas identificadas fueron fayalita y otra(s) fases relacionadas al grupo de espinelas, las cuales pueden ser responsables de la actividad fotocatalítica. La escoria EC presentó una baja área

superficial específica, la cual aumentó casi al doble para EC5 y fue casi cuatro veces mayor para EC20. El ancho de banda prohibida o brecha de energía entre bandas (*band gap*) para las tres escorias indicó que todas pueden aprovechar la radiación visible; sin embargo, la EC20 mostró un desplazamiento de absorción de luz hacia la región visible. El análisis de varianza (ANOVA) de los resultados del diseño experimental para cada uno de las respuestas estudiadas mostró los factores significativos para cada proceso, siendo la dosis de escoria un factor común para ambos procesos, (una dosis baja favorece la mineralización y una dosis alta mejora la producción de hidrógeno). El análisis en conjunto de las dos respuestas estudiadas, remoción de COT y producción de hidrógeno, mostró que en la región de estudio la mayor respuesta simultánea de ambas variables se presentó usando 1% vol. de ácido acético, 0.6 g/L de escoria y 8 horas de reacción. Para estas condiciones se obtuvo 5.85% de remoción de carbono orgánico total y 4.84 μ moles de H_2 a partir de 400 mL de solución. En cuanto a la comparación con el fotocatalizador Pt/TiO₂ usado como referencia en igualdad de condiciones, se pudo observar que la escoria presentó una mineralización menor y una producción de hidrógeno mayor. Adicionalmente, se llevaron a cabo reacciones en condiciones de irradiación solar simulada en la Universidad de Missouri-Kansas City en ausencia de agitación, sin embargo, por razones técnicas sólo fue posible medir el hidrógeno producido en esas pruebas. En esos experimentos se determinó que el tratamiento con mayor tiempo de molienda de la escoria mejoró la producción de hidrógeno con respecto a la obtenida usando la EC y que la EC20 presentó un *band gap* menor a las otras escorias (EC y EC5), lo cual posibilita su aplicación solar.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad existe la necesidad de realizar trabajos de investigación que permitan evaluar el uso de los residuos de la industria metalúrgica para plantear alternativas al problema de manejo y confinamiento a gran escala de estos materiales. Las escorias son extraídas de los hornos de fundición y se componen principalmente de una combinación de óxidos de calcio, silicio, aluminio, y hierro. Tan sólo en la industria del cobre se estima que por cada tonelada de cobre blíster producida se generan de 2 a 5 toneladas de escoria (Sánchez y Sudbury, 2013).

Mientras la mayor parte de las escorias generadas en la industria del hierro y del acero (clasificadas como ferrosas) se aprovechan como agregados en la industria de la construcción (Euroslag, 2012; Piatak *et al.*, 2015), las escorias no ferrosas tienen un campo limitado de aplicación debido a su composición química (Piatak *et al.*, 2015; Sánchez y Sudbury, 2013). Entre las escorias no ferrosas, las generadas en la industria del cobre son las que se generan en mayor proporción.

Las opciones de manejo de dichas escorias son el reciclado para la recuperación de metales preciosos que contienen, el uso como productos de valor agregado en pequeñas proporciones (abrasivos y agregados en la industria de la construcción) y la disposición en vertederos o pilas de almacenamiento en las áreas circundantes del complejo metalúrgico, que es la opción más usada. A pesar de que estos materiales se siguen acumulando año tras año, la mayor parte de los estudios realizados con relación a este material se enfocan en la recuperación de los elementos de interés presentes en ellas y pocos estudios se han enfocado en aprovechar sus propiedades fisicoquímicas. Solís (2014) investigó su uso en la desinfección de agua contaminada con huevos de *Áscaris suum*, obteniendo eficiencias de inactivación de un 90% de los huevos. Así mismo se ha probado en la reducción de Cr (VI) en medio ácido (Kiyak *et al.*, 1999) obteniéndose 100% de reducción a Cr (III), el cual presenta menor toxicidad. También se ha investigado su uso como catalizador para oxidar compuestos contaminantes como diclofenaco (Arzate, 2015), monóxido de carbono, tolueno (Mihailova *et al.*, 2011) y fenol (Cruz, 2011; Huanosta, 2009) con degradaciones del 98 al 100%.

En general, este tipo de escoria ha mostrado resultados prometedores en la degradación de contaminantes, en especial en presencia de luz (Arzate, 2015; Solís 2014; Cruz, 2011). Sin embargo, el uso de escorias (Zhang y Chai, 2014; Liu *et al.*, 2011) en otra línea de investigación, la fotocatalisis con semiconductores, puede presentar ventajas ambientales adicionales como la

producción de hidrógeno, el cual es considerado como una de las alternativas energéticas sustentables del futuro (Linares y Moratilla, 2007).

De acuerdo a algunos estudios (Solís, 2014; Mercado, 2013; Huanosta, 2009) realizados en el Instituto de Ingeniería de la UNAM, en la escoria metalúrgica de la industria del cobre se identificó la presencia de algunas fases cristalinas del grupo de los olivinos y espinelas. Dichos materiales pueden presentar propiedades semiconductoras favorables para aprovechar la luz UV y una porción de la luz visible del espectro solar, lo cual es uno de los objetivos principales de las investigaciones en fotocátalisis.

La fotocátalisis se basa en el hecho de que al irradiar un semiconductor con fotones de una longitud de onda apropiada, se promueven electrones (e^-) de la banda de valencia a la banda de conducción de dicho semiconductor. En el lugar que dejó desocupado el electrón se generan vacancias o huecos (h^+). Estas especies fotogeneradas son capaces de llevar a cabo reacciones de oxidación y reducción dependiendo de las especies presentes en el medio circundante. Entre los fotocatalizadores más estudiados se encuentra el TiO_2 , debido a su alta estabilidad y actividad fotocatalítica. Sin embargo, su uso presenta limitantes ya que sólo puede absorber luz UV, aplicado en forma de polvo no se puede recuperar fácilmente, y para ciertas aplicaciones, requiere ser impregnado con metales nobles principalmente, lo que afecta la factibilidad económica para uso en gran escala.

Las aplicaciones de la fotocátalisis con semiconductores incluyen procesos de oxidación (en presencia oxígeno u otro oxidante) y la descomposición de la molécula de agua para formar H_2 y O_2 (en ausencia de oxígeno) entre otras. Sin embargo, es posible conjuntar estas dos aplicaciones a través del proceso denominado “evolución fotocatalítica de hidrógeno en sistemas de sacrificio” (Kudo y Miseki, 2008).

La evolución fotocatalítica de hidrógeno en sistemas de sacrificio se basa en la semi-reacción de descomposición fotocatalítica de agua en la que se favorece la generación de H_2 adicionando compuestos donadores de electrones (agentes de sacrificio) para reaccionar con los huecos provocando reacciones de oxidación en el agente de sacrificio y evitando así la recombinación de los pares e^- y h^+ fotogenerados. Este hecho es muy significativo para una producción real de H_2 si se aprovechan los compuestos donadores de electrones abundantes en la naturaleza y en la industria (Kudo y Miseki, 2008).

El ácido acético se ha usado como donador de electrones en varios estudios fotocatalíticos de producción de H₂ (Moza *et al.*, 2014; Heciak *et al.*, 2013; Moza *et al.*, 2012; Moza *et al.*, 2011; Asal *et al.*, 2011; Puangpetch *et al.*, 2011; Moza *et al.* 2010; Zheng *et al.*, 2010; Zheng *et al.*, 2009; Sreethawong *et al.*, 2007; Pastoura *et al.*, 2007). Este ácido se encuentra en efluentes de la industria petroquímica, textil, papelería y alimenticia principalmente. Además, se genera como subproducto en procesos de fermentación de la biomasa. La descarga de los efluentes correspondientes en aguas superficiales o en el sistema de alcantarillado modifica el pH y la demanda de oxígeno de manera que es importante tratarlos previamente para tener contenidos de este contaminante a niveles aceptables. Sin embargo, degradar o desechar este ácido es un desperdicio ya que es una sustancia de amplio uso en la industria química. Los procesos físicos para su tratamiento se enfocan en recuperar este material y son factibles económicamente a altas concentraciones de ácido acético. Entre los pocos procesos de oxidación que pueden aplicarse para degradar este ácido refractario, la fotocatalisis con semiconductores ofrece la posibilidad de aprovechar dicho ácido para la generación de hidrocarburos ligeros e hidrógeno como recursos energéticos (Moza *et al.*, 2014; Heciak *et al.*, 2013, Moza *et al.*, 2012; Asal *et al.*, 2011; Moza *et al.*, 2011; Moza *et al.* 2010).

En este proyecto se propone realizar un análisis técnico comparativo del uso de escorias generadas en la producción de cobre como fotocatalizador *versus* Pt/TiO₂ para el tratamiento de efluentes acuosos con ácido acético con una producción simultánea de hidrógeno, mediante fotocatalisis heterogénea asistida con luz solar simulada.

Entre los beneficios ambientales y económicos potenciales del proyecto se encuentran: 1) Contribución a la solución del problema de manejo y confinamiento a gran escala de las escorias generadas en la producción del cobre, 2) Reducción de costos asociados a la síntesis del catalizador ya que la escoria es un subproducto industrial de bajo costo, 3) Aprovechamiento de energía solar, 4) Aprovechamiento de efluentes industriales o de procesos fermentativos de biomasa y 5) Generación de hidrógeno como combustible no contaminante.

Objetivo General

Evaluar la escoria de la industria del cobre como un fotocatalizador activo en luz solar simulada para la degradación de ácido acético presente en agua con una producción simultánea de hidrógeno.

Objetivos Específicos

- 1) Identificar y caracterizar la presencia de óxidos semiconductores en la escoria de la industria del cobre, con actividad fotocatalítica necesaria para la degradación de ácido acético con una producción simultánea de hidrógeno.
- 2) Identificar las variables significativas del proceso de degradación de ácido acético con una simultánea producción de hidrógeno, utilizando escoria de la industria del cobre como fotocatalizador.
- 3) Establecer las mejores condiciones del proceso de fotocatálisis heterogénea para la degradación de ácido acético con una producción simultánea de hidrógeno, utilizando escorias de la industria del cobre.
- 4) Evaluar la factibilidad técnica de la aplicación de la escoria de cobre como fotocatalizador, con base en las eficiencias obtenidas bajo las mejores condiciones de degradación del ácido acético con una producción simultánea de hidrógeno, comparando su desempeño con el de un fotocatalizador convencional Pt/TiO₂.

CAPÍTULO 1 . MARCO TEÓRICO

1.1. Escorias metalúrgicas y su impacto en el ambiente

1.1.1. Definición y clasificación

Escoria metalúrgica es un término amplio que cubre los subproductos generados de la separación del metal de su mineral. Se definen según la NOM-157-SEMARNAT-2009 como “residuos provenientes de las operaciones de fundición por la acción química y la fusión, a través de la combinación de fundentes (carbonatos y silicatos) con la ganga o porción sin valor comercial”. Su química y morfología depende del metal a producir y del proceso de solidificación usado. En la Figura 1.1 se muestra una clasificación de escorias en dos tipos principales: ferrosas y no ferrosas dependiendo del tipo de industria de la que proceden (Piatak *et al*, 2015; NSA, 2015; Euroslag, 2015).

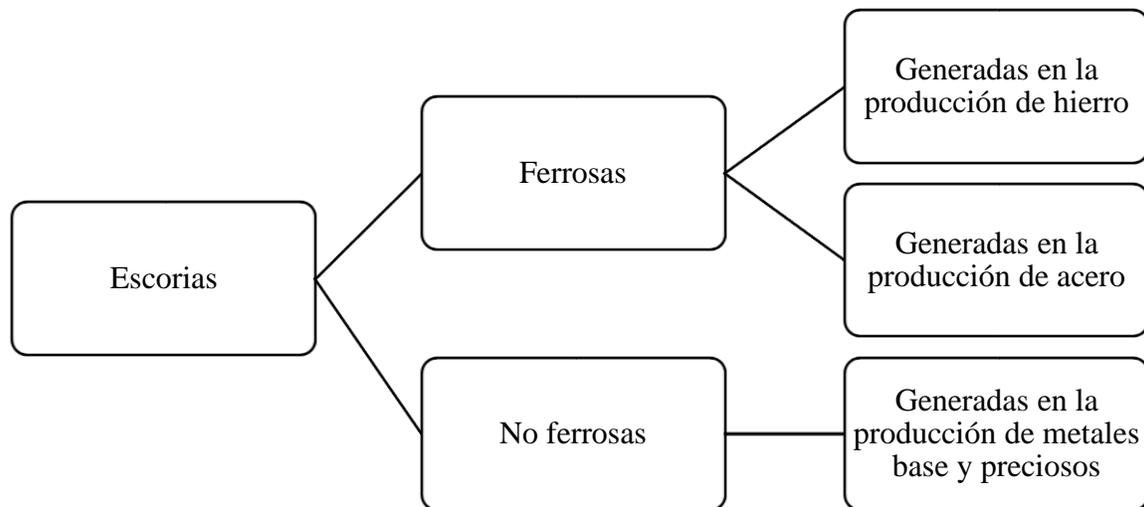


Figura 1.1 Clasificación de escorias metalúrgicas

1.1.1.1. Escorias metalúrgicas ferrosas

Se generan en la producción de hierro y acero, cada una con sus características particulares (Figura 1.2):

Escoria de hierro de alto horno (*Blast Furnace Slag*, BFS)

Se forma durante la producción del metal por una reducción termo-química en un alto horno. En este proceso se calientan bajo condiciones reductoras en presencia de aire caliente el mineral del metal a producir, fundentes (piedra caliza y/o dolomita) y coque como combustible. El coque y otros agentes reductores (por ejemplo hulla) se queman para producir monóxido de carbono, el cual reduce el mineral de hierro a hierro metálico. Los fundentes, los residuos de la fuente de carbón y los componentes no metálicos del mineral de hierro se combinan químicamente dando como resultado la escoria metalúrgica. El metal y la escoria fundidos se acumulan en el fondo del horno en donde son separados por densidad. Cuando la escoria fundida sale del horno puede tratarse de diferentes maneras. Si la escoria se deja enfriar a la intemperie forma rocas con estructura cristalina que resultan adecuados como agregados gruesos de concretos y recibe el nombre de **escoria de alto horno enfriada con aire**. Cuando la escoria fundida se enfría rápidamente con grandes cantidades de agua, se obtiene un producto vítreo/ amorfo parecido a la arena denominado **escoria de alto horno granulada**; este tipo de escoria presenta propiedades cementantes por lo que se utiliza molida como un aglomerante hidráulico para cementos, concretos y morteros, también puede ser usada sin moler como agregado fino en concretos. En una menor proporción las escorias pueden ser **pelletizadas o espumadas** (Piatak *et al.*, 2015).

Escorias de acero (Piatak *et al.*, 2015)

Son subproductos del procesamiento de hierro y chatarra de acero con cal en horno básico al oxígeno o bien en el de arco eléctrico.

- i. **La escoria de horno básico al oxígeno (*Basic Oxygen Slag*, BOS)** se forma durante la conversión del hierro fundido del alto horno en acero en un horno básico al oxígeno. En este proceso se trata el metal fundido por burbujeo de oxígeno para remover carbono y otros elementos con afinidad al oxígeno. La escoria se genera por la adición de fundentes como cal, piedra caliza y/o dolomita que se combina con silicatos y óxidos para formar escoria líquida. Se agrega chatarra a fin de controlar la temperatura de las reacciones exotérmicas. La escoria fundida puede tratarse por inyección de SiO₂ y oxígeno a fin de incrementar su

volumen. La escoria fundida se vierte en el suelo y se enfría con aire bajo condiciones controladas formando escoria cristalina. Para usos específicos se trata la escoria cristalina por medio de desbaste, trituración y/o tamizado. Este tipo de escoria es ideal como agregado para construcción de caminos. Otros campos de aplicación para este material son la producción de fertilizantes o el uso para escolleras en ingeniería hidráulica.

- ii. **La escoria de horno de arco eléctrico (*Electric Arc Furnace slag, EAF*)** se produce durante la fabricación de hierro crudo por el proceso de horno de arco eléctrico. En este proceso se funde chatarra de acero por medio de una corriente eléctrica con la adición de fundentes. Durante el proceso los fundentes se combinan con los componentes no metálicos de la chatarra y elementos no compatibles con el acero para formar escoria fundida, la cual se enfría lentamente con aire para formar una escoria cristalina. Dependiendo de la calidad pretendida del acero (acero al carbono o inoxidable) se pueden generar dos tipos de escoria: escoria de horno de arco eléctrico de la producción de acero al carbono (EAF C) y de acero inoxidable (EAF S). La diferencia entre ellos se da por los materiales de entrada, en la producción de acero al carbono se usa chatarra de acero sin aleaciones mientras que la producción de acero inoxidable si puede usar ese tipo de chatarra. La escoria resultante de este proceso es material denso, duro, no poroso con forma angular, el cual muestra una buena resistencia para pulido y tiene una excelente afinidad al betún. Esto lo hace un agregado ideal para materiales superficiales de asfalto y para tratamientos superficiales de caminos.
- iii. **La escoria metalúrgica secundaria (*Secondary metallurgical Slag, SECS*)** se genera durante la producción y refinamiento de aceros de alta calidad por procesos metalúrgicos secundarios como el horno de cucharón, desgasificación al vacío, descarburación al vacío y descarburación con argón-oxígeno. En cada uno de estos procesos se generan escorias que típicamente tienen alto contenido de CaO y niveles bajos de oxidación. Algunas de estas escorias pueden desintegrarse químicamente para generar un polvo fino que se usa como fertilizante. Las escorias de grano grueso se reciclan usualmente en otros procesos metalúrgicos.

1.1.1.2. Escorias metalúrgicas no ferrosas

Se producen durante la extracción de metales base como cobre, níquel, plomo, entre otros, así como de metales preciosos cuando los minerales de partida son sulfurados. En general se tienen tres

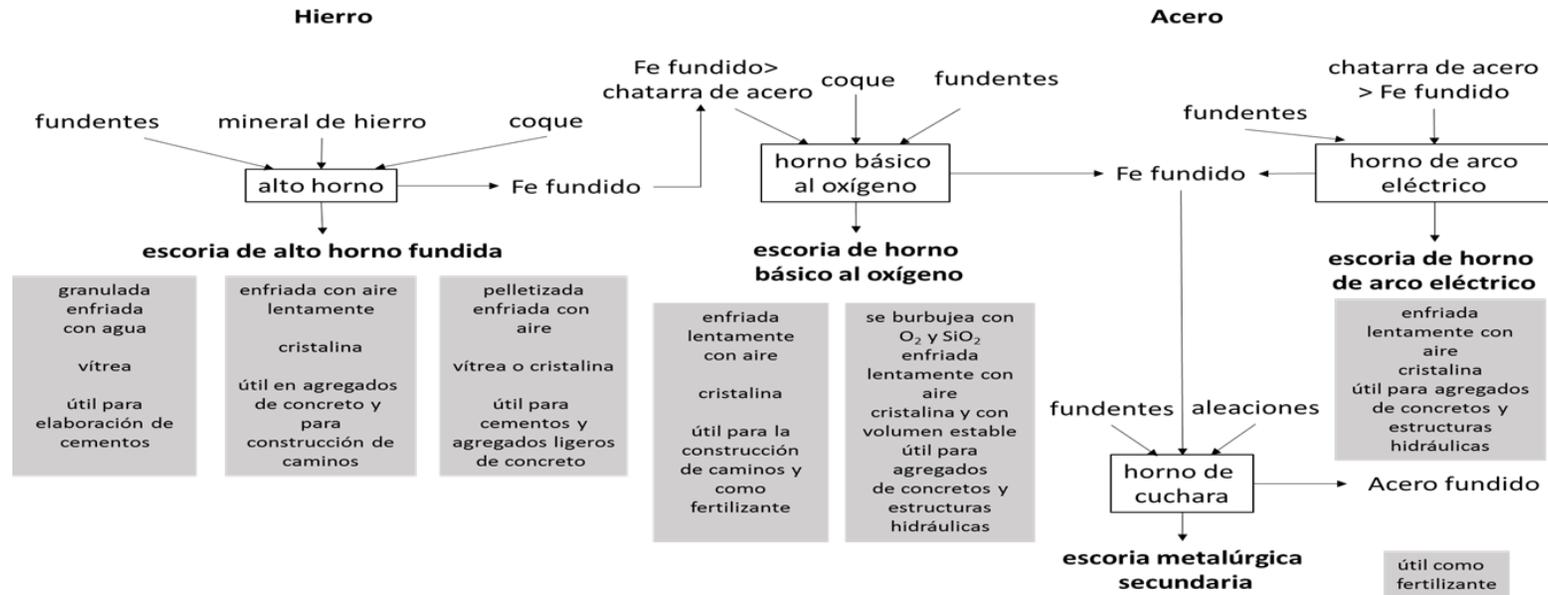


Figura 1.2 Generación de escorias metalúrgicas ferrosas y sus características (modificado de Piatak et al., 2015 con información de Euroslag, 2015)

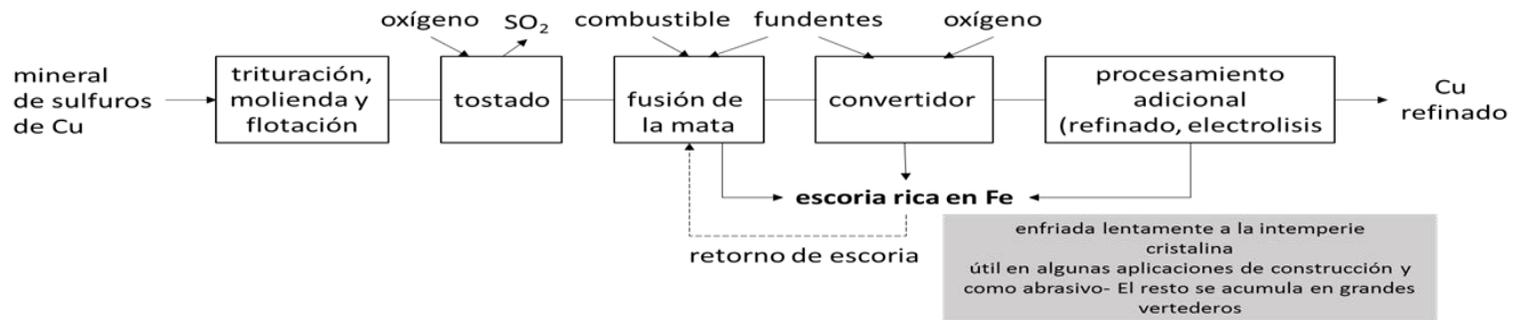


Figura 1.3 Generación de escorias metalúrgicas no ferrosas en la extracción del cobre y sus características (modificado de Piatak et al., 2015)

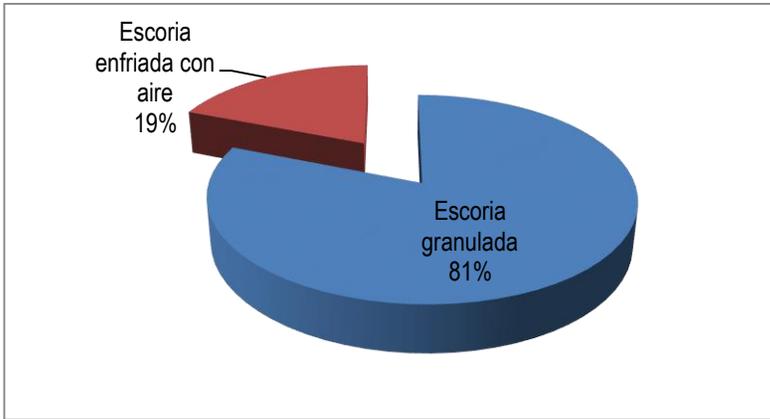
Las escorias se producen durante la fundición, conversión y algunos pasos adicionales de refinación. En algunos casos las escorias son recicladas al fundidor debido a su alto contenido de metales. Las escorias no ferrosas comúnmente se remueven del horno y se dejan enfriar lentamente en condiciones ambientales creando un material poroso y cristalino. No es muy común que este material se enfríe intencionalmente para formar un producto vítreo. El uso que se ha dado a estos materiales principalmente incluye su reciclaje dentro del proceso, algunas aplicaciones en la industria de la construcción, sin embargo la mayor parte de estos materiales terminan acumulados como residuos en grandes áreas (Sánchez y Sudbury, 2013), esto debido a la alta concentración de elementos traza y los sulfuros residuales que pueden contener (Piatak et al., 2015)

1.1.2. Cifras de generación de escorias metalúrgicas y su disposición

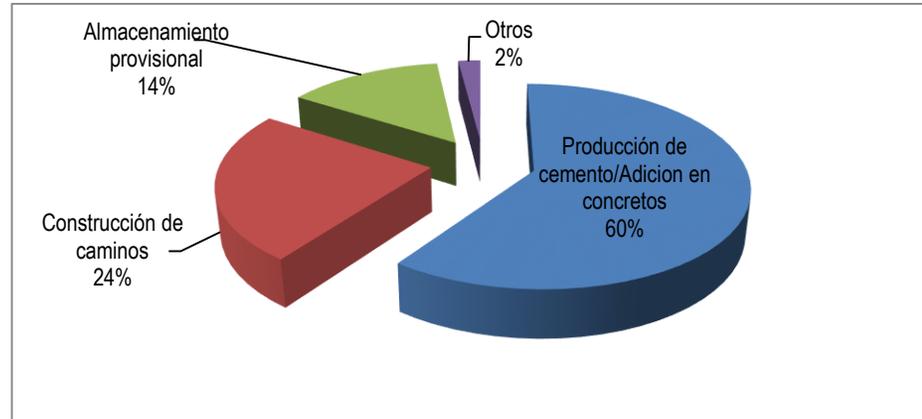
Las escorias provenientes de la metalurgia ferrosa se aprovechan principalmente en la industria de la construcción, también se pueden reprocesar dentro de los mismos procesos de la metalurgia ferrosa y, en menor grado, se pueden utilizar para algunas aplicaciones ambientales como agente neutralizante de drenajes ácidos de minas (debido a su carácter alcalino proveniente de la disolución de silicatos de calcio, óxidos y carbonatos), como acondicionadores de suelos y para remoción de elementos traza en agua (Piatak *et al.*, 2015; Euroslag, 2015; NSA, 2015).

Las escorias ferrosas representan un mercado global bien establecido, incluso existen asociaciones para promover su uso como la *National Slag Association (NSA)* en Estados Unidos, la *Euroslag* en Europa y la *Australasian Slag Association (ASA)*. Además su producción y uso se monitorea anualmente por la *United States Geological Survey (USGS)*. Dicha entidad estimó que en 2011 se generaron en todo el mundo de 260 a 330 millones de toneladas de escoria de hierro y de 150 a 220 millones de toneladas de escoria de acero. La Figura 1.4 detalla el aprovechamiento de las escorias ferrosas generadas en Europa en el año 2012, en la que se puede observar un déficit entre la generación y el uso.

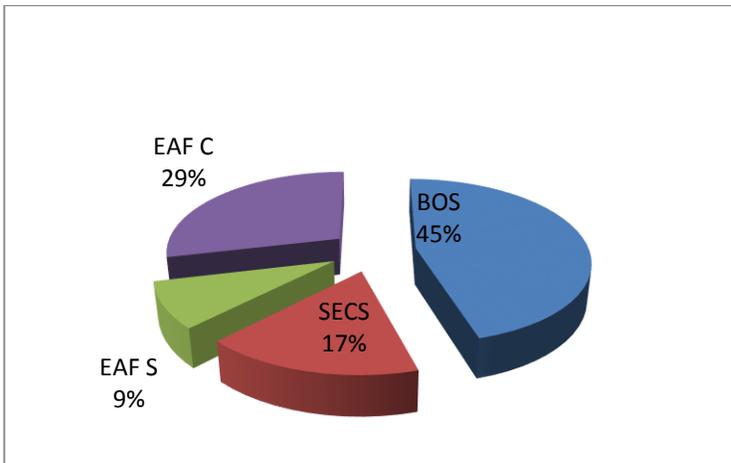
Alrededor del 70% del valor de las ventas totales de este tipo de escorias proviene de la escoria granulada de alto horno de hierro debido a que su precio promedio por tonelada es significativamente mayor que el de otros tipos de escoria. En 2011 el precio por tonelada de la escoria de hierro



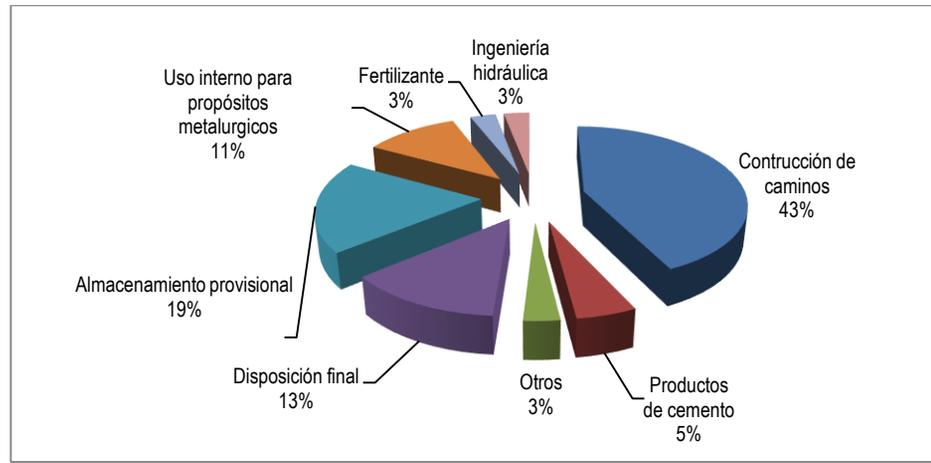
Producción de escorias de hierro: 23 Mt



Uso de las escorias de hierro: 27.6 Mt



Producción de escorias de acero: 21.4Mt



Uso de escorias de acero: 24.7Mt

Figura 1.4 Producción y uso de escorias ferrosas en Europa en el año 2012 (Euroslag, 2015)

granulada fue de 74 dólares, mientras que el precio de la escoria de hierro enfriada lentamente con aire fue de 7 dólares (Piatak et al., 2015).

En contraste, la información referente a la generación de escorias no ferrosas es limitada ya que por sus características químicas se ha estudiado principalmente como material para la recuperación secundaria de metales (especialmente de vertederos históricos). Se estima que entre el 12% (NSA, 2015) y el 20% (Sánchez y Sudbury, 2013) del total de las escorias generadas actualmente corresponden a la metalurgia no ferrosa (Figura 1.5).

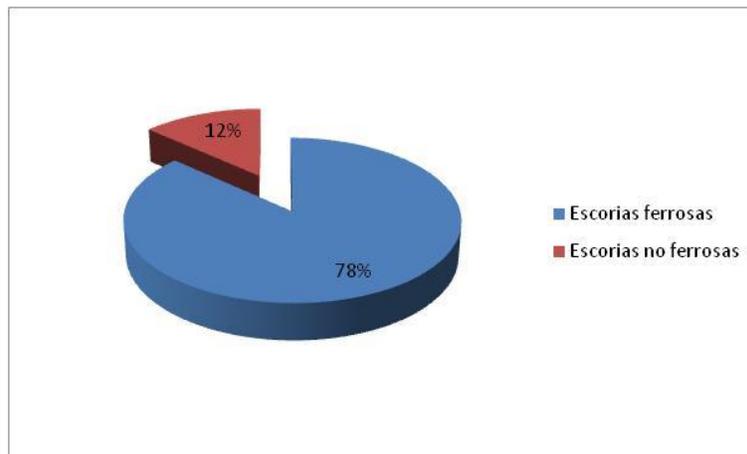


Figura 1.5 Proporción de escorias producidas por tipo de industria. (NSA, 2015)

Dentro las escorias no ferrosas, las que se generan en la industria del cobre ocupan un lugar preponderante Figura 1.6. De acuerdo a estimaciones presentadas por Piatak *et al.* (2015), en el año 2009 se generaron de 50 a 60 millones de toneladas de escorias no ferrosas, de las cuales 37 millones correspondieron a la industria del cobre en ese año (Sánchez y Sudbury ,2013).

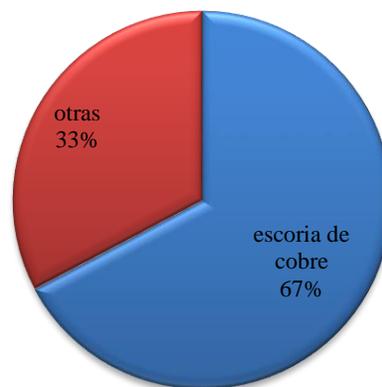


Figura 1.6 Proporción de escorias de cobre dentro de las escorias ferrosas

Se ha estimado que por cada tonelada de cobre blíster producida se generan típicamente 2.2 toneladas de escoria en Chile, el cual es el principal productor mundial de cobre, y de 2 a 5 toneladas en otras productoras de cobre en el mundo (Gorai y Jana,2003; Sánchez y Sudbury, 2013). En la Figura 1.7 se presenta una estimación de la cantidad de escoria de cobre generada en el año 2014 con base en los datos anteriores y así como en datos de la producción mundial de cobre de mina del Grupo Internacional para el estudio del Cobre para dicho año.

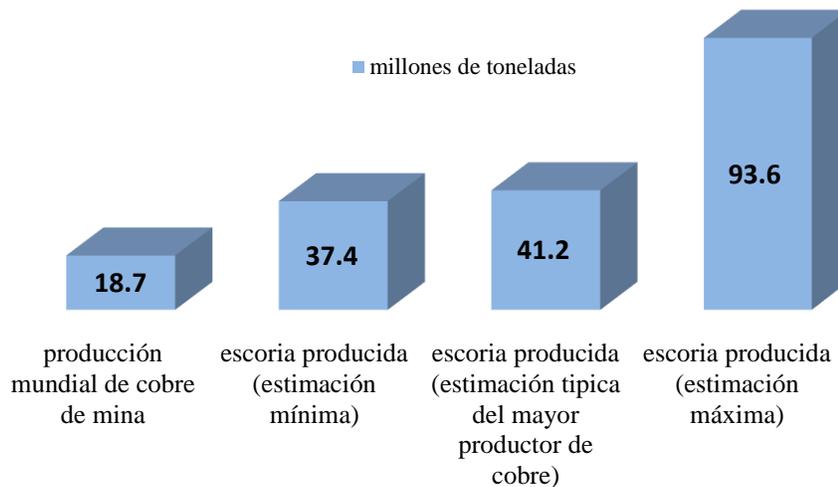


Figura 1.7 Producción mundial de cobre así como estimación mínima y máxima de la escoria de cobre generada en todo el mundo en el año 2014.

1.1.3. Legislación aplicable a las escorias

1.1.3.1. Residuo o subproducto

Actualmente no hay uniformidad en cuanto a clasificar las escorias como residuo o como subproducto, ya que en algunos países las escorias se clasifican como subproductos y en otros como residuos (Euroslag, 2015). De acuerdo a la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de Residuos (LGPGYR) un residuo “es un material o producto cuyo propietario o poseedor desecha y que se encuentra en estado sólido o semisólido, o es un líquido o gas contenido en recipientes o depósitos, y que puede ser susceptible de ser valorizado o requiere sujetarse a tratamiento o disposición final”.

Por su parte, la Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo establece que un residuo es una sustancia u objeto, resultante de un proceso de producción, cuya finalidad primaria no sea la

producción de esa sustancia u objeto, puede ser considerada como subproducto y no como residuo, únicamente si se cumplen las siguientes condiciones:

- a) es seguro que la sustancia u objeto va a ser utilizado ulteriormente;
- b) la sustancia u objeto puede utilizarse directamente sin tener que someterse a una transformación ulterior distinta de la práctica industrial normal;
- c) la sustancia u objeto se produce como parte integrante de un proceso de producción; y
- d) el uso ulterior es legal, es decir la sustancia u objeto cumple todos los requisitos pertinentes para la aplicación específica relativos a los productos y a la protección del medio ambiente y de la salud, y no producirá impactos generales adversos para el medio ambiente o la salud humana.

En la Comunicación interpretativa sobre residuos y subproductos COM (2007) 59 final de la Unión Europea se establece un árbol de decisión (Figura 1.8) para determinar si un material es residuo o subproducto. Con base en esta directriz y en la descripción presentada en el apartado anterior se puede decir que las escorias ferrosas podrían cumplir con los criterios para ser consideradas subproductos mientras que las escorias de la industria del cobre son un residuo y como tal debe someterse a la legislación en materia de residuos.

En México la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de Residuos LGPGIR establece que “los residuos de la industria minera-metalúrgica provenientes del minado y tratamiento de minerales tales como jales, residuos de los patios de lixiviación abandonados, así como los metalúrgicos provenientes de los procesos de fundición, refinación y transformación de metales son de regulación y competencia federal. Podrán disponerse finalmente en el sitio de su generación; su peligrosidad y manejo integral, se determinará conforme a las normas oficiales mexicanas aplicables” (Artículo 17).

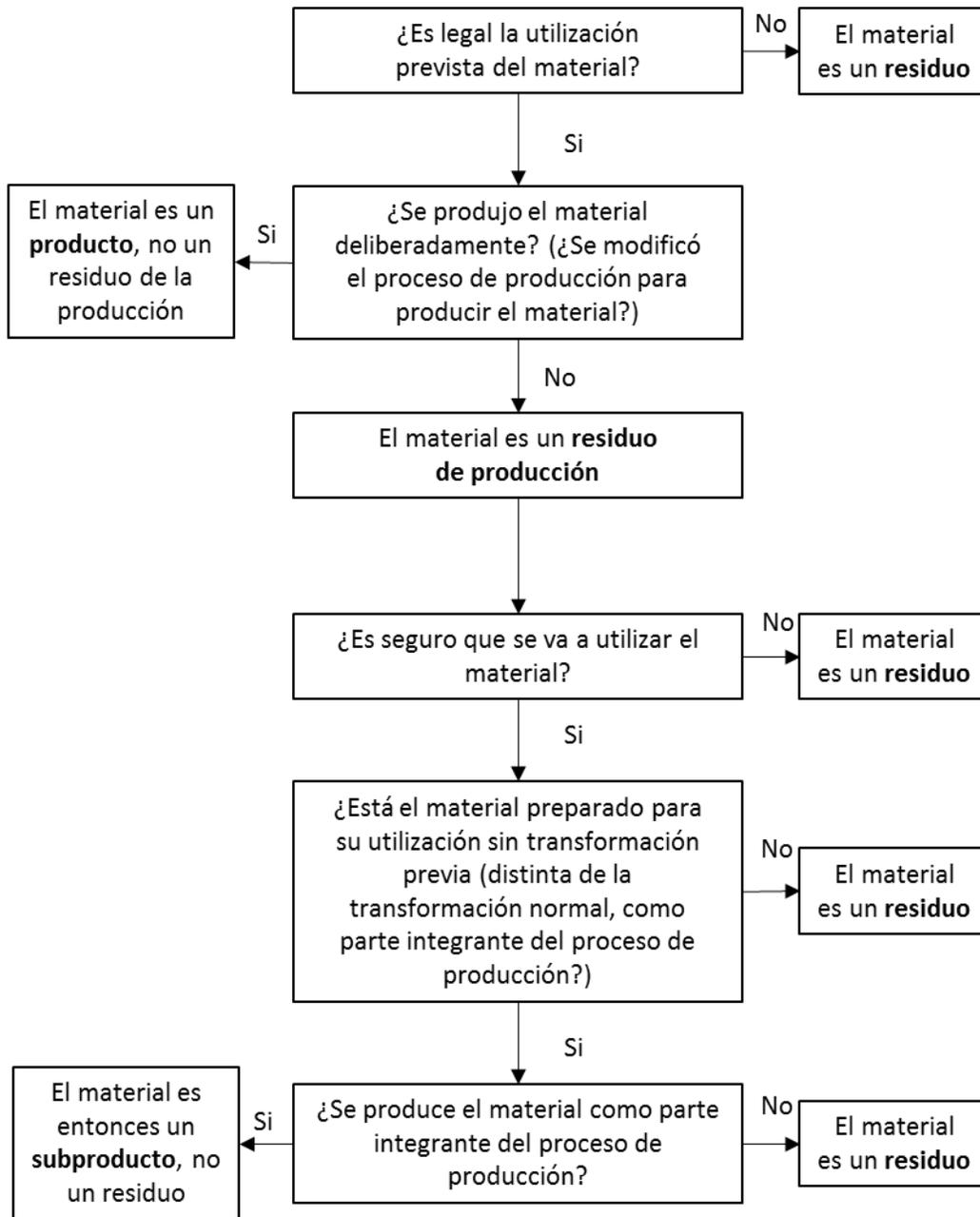


Figura 1.8 Árbol de decisión para determinar si un material es un subproducto o residuo (Comunicación interpretativa sobre residuos y subproductos COM (2007) 59 final)

1.1.3.2. Residuo o residuo peligroso

La NOM-157-SEMARNAT-2009 establece que la caracterización de residuos de procesos pirometalúrgicos debe realizarse con base a las pruebas y métodos descritos en la Tabla 1.1 y debe cumplir con los límites permisibles presentados en la Tabla 1.2.

Tabla 1.1 Caracterización de residuos mineros

Prueba	Método
Concentración total en base seca	Métodos analíticos de la NOM-147-SEMARNAT/SSA-2004, numerales B3-Espectroscopia de absorción atómica y B4-Método por espectroscopia de emisión con plasma acoplado inductivamente.
Movilidad	En caso que se sobrepase los límites de base seca se procederá a realizar el extracto PECT de acuerdo a la NOM-052- SEMARNAT-2005.
pH de la disolución del residuo en agua	El pH se determinará mediante el método indicado en la NMX-AA-025-1984. Si el valor de pH obtenido es menor o igual a 4 y mayor que 10 se considera que el residuo es peligroso.

Tabla 1.2 Límites máximos permisibles (LMP) para caracterizar residuos metalúrgicos

Contaminante	LMP (mg/L)	LMP (mg/kg)
	PECT	Base seca
Antimonio	0.53	10.6
Arsénico	5.00	100
Bario	100.0	2000
Berilio	1.22	24.4
Cadmio	1.00	20
Cromo	5.00	100
Mercurio	0.20	4
Plata	5.00	100
Plomo	5.00	100
Selenio	1.00	20

El muestreo para la realización de pruebas deberá realizarse de acuerdo con lo establecido en la NMX-AA-132-SCFI-2006.

Por otra parte es importante diferenciar la escoria generada en la producción primaria del cobre y la generada en la producción secundaria del cobre, debido a que ésta última se considera como residuo peligroso por la NOM-052- SEMARNAT-2005.

El término producción primaria del cobre se refiere a la obtención de cobre a partir del mineral por vía pirometalúrgica. Las escorias provenientes de la producción primaria de cobre fueron consideradas por mucho tiempo como un residuo peligroso debido a la posible lixiviación de metales pesados de su estructura, pero en 1991 la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (US EPA, 1991) y en 1996 la Convención Basel de las Naciones Unidas, excluyeron dicho material de tal apartado (Alter, 2005). La base de dicha exclusión fueron pruebas de lixiviación con escoria de varios países en donde se demostró estadísticamente que la escoria no lixiviaba metales pesados más allá del límite permisible.

La producción secundaria consiste en la producción de cobre a partir de fuentes como chatarra de cobre, sedimentos, chatarra de computadores y aparatos electrónicos. En este proceso se pueden impregnar, sin intención, las sustancias que figuran en el Anexo C del Convenio de Estocolmo (hexaclorobenceno, pentaclorobenceno, bifenilos policlorados, dibenzoparadioxinas y dibenzofuranos policlorados (CNR COP, 2015)) debido a los catalizadores metálicos, a materiales orgánicos provenientes de los aceites, plásticos, a las combustiones incompletas y a las temperaturas de operación de 250°C a 500°C.

En la Figura 1.9 se muestra el ciclo de uso de los productos de cobre, se puede observar que el cobre secundario se puede incorporar en los procesos de fundición de la metalurgia primaria, pero las altas temperaturas que se alcanzan en los hornos primarios son lo bastante altas para no generar estos compuestos.



Figura 1.9 Ciclo de uso de los productos de cobre (International Copper Association Latin America, 2015)

Las escorias que se usaron en este estudio corresponden a la producción primaria del cobre por lo que no son consideradas como un residuo peligroso de acuerdo a lo expuesto anteriormente.

1.1.4. Propiedades de la escoria de cobre

1.1.4.1. Composición química

La composición química de la escoria de cobre ha sido determinada por fluorescencia de rayos X y reportada ampliamente para varias plantas en el mundo (Tabla 1.3). En general los elementos hierro y silicio predominan en la composición de las escorias de cobre. En proporciones menores se presentan aluminio, calcio y magnesio. También es común la presencia de azufre proveniente de los sulfuros que se usan como materia prima. Los elementos traza que se han reportado (Alter, 2005 y Piatak *et al.*, 2015) en la escoria de cobre incluyen Co, Mn, Ni, Zn, As, Pb, Cr y Cd.

Tabla 1.3 Composición química de escorias de la industria de cobre producida en varias plantas del mundo

Origen	% Fe	% SiO ₂	% CaO	% MgO	% Al ₂ O ₃	% S	% Cu	Co (mg/Kg)	Mn (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)	Zn (mg/Kg)
1. Irán	44.78	40.97	5.24	1.16	3.78	1.06	-	-	-	-	-
2. Turquía	39.65	31.94	3.95	2.82	2.4	-	1.01	1040	420	150	7220
3. Chile	41.53	37.13	-	-	-	0.11	0.79	-	-	-	-
4. India	47.8	29.9	-	-	-	-	0.7	-	-	-	-
5. India	46.2	30.3	2.8	-	-	0.6	0.77	-	-	17	2275
6. India	47.13	-	-	-	-	1.47	0.68	2200	300	500	500
7. India	44	28	-	-	-	-	0.6	1300	-	600	-
8. Estados Unidos	44.8	24.7	10.9	1.7	15.6	0.28	2.1	-	4000	-	-
9. Estados Unidos	34.62	27.16	17.52	3.51	14.7	0.33	1.64	-	4900	-	-
10. México	54.9	24.3	0.5	0.4	4.7	-	-	-	-	-	-

Nota: Los datos (1-9) están basados en información presentada en Gorai y Jana, 2003, y (10) Sonora, México (Mercado, 2013).

La presencia de metales de transición en la escoria de cobre resulta interesante para procesos catalíticos. Por ejemplo los óxidos y espinelas de Cu, Co, Ni y Cr resultan activos en reacciones de oxidación (Mihailova *et al.*, 2011). Sin embargo, la presencia de azufre puede afectar dicha actividad. Por lo que es importante el conocimiento de la forma en que estos elementos se encuentran presentes en la escoria.

1.1.4.2. Estructura

Como se mencionó con anterioridad, el método de enfriamiento afecta significativamente la estructura de la escoria. La escoria de cobre se deja enfriar lentamente en condiciones ambientales

o se rocía con agua, por lo que se puede presentar porosidad en su superficie y en el interior una matriz vítrea de alta densidad (Figura 1.10). Esta porosidad se ha reportado en el rango de 1.3 a 10.8% del volumen de los agregados formados (Gregurek *et al.*, 2014). También se ha reportado que la matriz está constituida principalmente por SiO_2 vítreo en más del 60% (Rozendaal y Horn, 2013) en los que se soportan grandes gránulos con estructuras cristalinas. También pueden presentarse agregados de la mata que quedan atrapados en la estructura. La Figura 1.11 muestra el caso extremo de una gran cantidad de cobre o sulfuros de cobre procedentes de la mata pueden quedar atrapados en las escorias. En general esta gran cantidad no es común debido a que la investigación en metalurgia se enfoca en reducir estas pérdidas de cobre, sin embargo, si es común que cantidades pequeñas de cobre metálico y sulfuros de cobre queden atrapadas en la matriz.



Figura 1.10 Estructura de los agregados de escoria al enfriarse (Modificado de Rozendaal y Horn, 2013).



Figura 1.11 Mata de cobre atrapada en la escoria al enfriarse (Chikashi, 2011)

El enfriamiento lento provoca la formación de estructuras cristalinas de diferentes tipos en la matriz vítrea. Regularmente se encuentran presentes grupos de silicatos como olivinos ($\text{Ca, Fe, Mg, Mn, Ni}_2\text{SiO}_4$) y piroxenos (con fórmula ABSi_2O_6 donde $\text{A} = \text{Ca, Fe}^{2+}, \text{Li, Mg, Mn}^{2+}, \text{Na, Zn}$ y $\text{B} = \text{Al, Cr}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg, Mn}^{2+}, \text{Sc, Ti, V}^{3+}$) así como vidrio, espinelas (óxidos cúbicos con fórmula AE_2O_4 , donde $\text{A} = \text{Mg, Fe, Mn, Zn}$ y $\text{E} = \text{Al, Fe, Cr}$) y SiO_2 (como cuarzo u otros polimorfos). La fase cristalina más reportada es la fayalita seguida de fases del grupo espinela (Piatak *et al.*, 2015). En la Figura 1.12 se muestra un ejemplo de la variedad de fases mineralógicas que pueden presentarse en la escoria de cobre reportada por Gregurek *et al.* (2014).

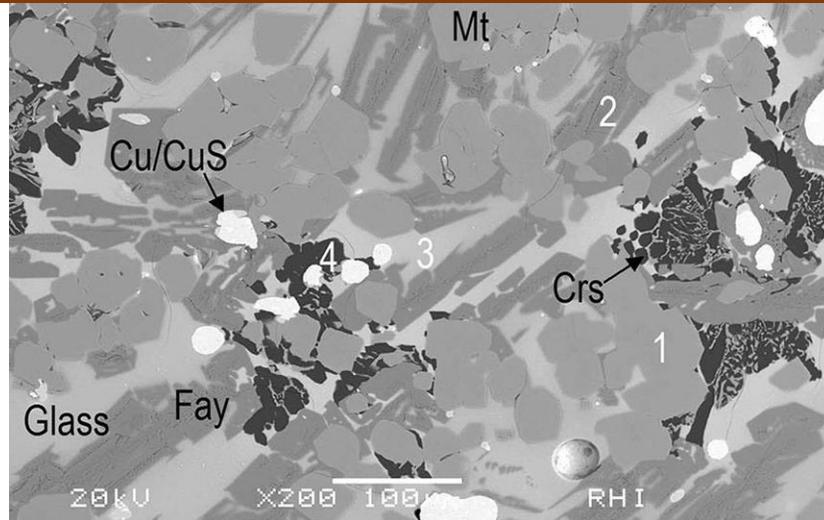


Figura 1.12 Micrografía con electrones retrodispersos de una muestra de escoria de cobre obtenida de un convertidor Pierce-Smith.

Fay= Fayalita (Fe_2SiO_4); Crs= Cristobalita (SiO_2); Glass= fase vítrea amorfa; Cu/CuS= Cobre metálico/Sulfuro de Cobre, remanente; Mt= Oxido tipo magnetita. Otras fases presentes: Espinela cúbica, Delafossita ($\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$) Anorthita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) Melanotekita ($\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_9$). Fuente: Gregurek *et al*, 2014.

Las fases cristalinas pueden incorporar a los elementos traza. Los olivinos pueden contener Zn, Ni y Pb principalmente, incluso el Zn puede sustituir al Fe en la estructura cristalina por el radio iónico similar. En las espinelas se encuentran metales traza como Co y Cu, en tanto que en los piroxenos el principal elemento traza es zinc. Por otra parte, la fase vítrea amorfa consiste principalmente de Si, Fe, Al, Ca y trazas de Pb, Sn, Zn, As, Cd y Cu (Piatak *et al.*, 2015).

1.2. Fotocatálisis heterogénea en semiconductores

La fotocatálisis heterogénea en semiconductores constituye un campo de investigación prometedor y en continuo crecimiento, tanto para investigación fundamental como para la aplicada. Las principales aplicaciones de este tipo de tecnología se muestran en la Figura 1.13.

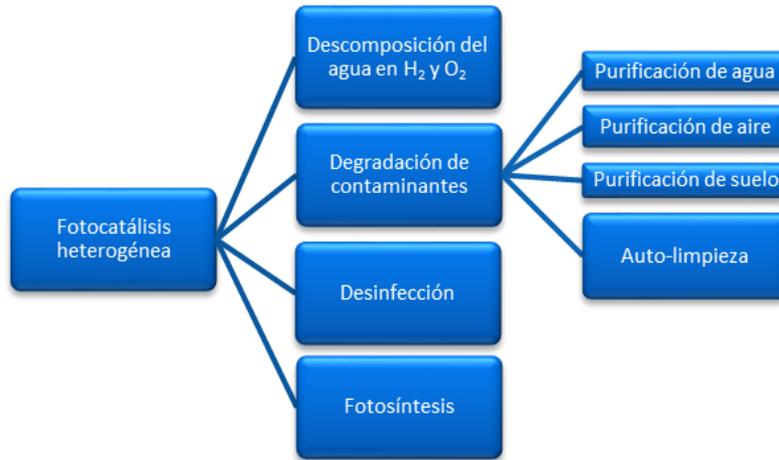


Figura 1.13 Aplicaciones de la fotocatalisis heterogenea con semiconductores (Lan et al., 2013)

El campo más activo de la fotocatalisis es la fotodegradación de contaminantes orgánicos e inorgánicos en agua, aire y suelo. Dentro de este rubro, la auto-limpieza es una aplicación que se ha dado para mantener limpias ventanas, parabrisas, remover huellas de dedos de las paredes, reducir la densidad de colonias de microorganismos en las paredes de hospitales, oxidar películas de aceite en agua, todo esto a través de un recubrimiento de TiO_2 . La descomposición de agua en sus elementos H_2 y O_2 es un método que ha llamado la atención por la importancia de la producción de hidrógeno, sin embargo, aún no es muy atractivo ya que no se cuenta con materiales que puedan aprovechar eficientemente la radiación visible (Figura 1.14), la cual constituye la mayor proporción aprovechable de la irradiación solar (Figura 1.15). En el campo de la desinfección se ha utilizado para inactivar virus, bacterias, hongos, algas e incluso células cancerosas bajo irradiación UV. Finalmente, la fotocatalisis se ha usado para la síntesis de compuestos orgánicos y fijación de nitrógeno atmosférico (Lan et al., 2013).

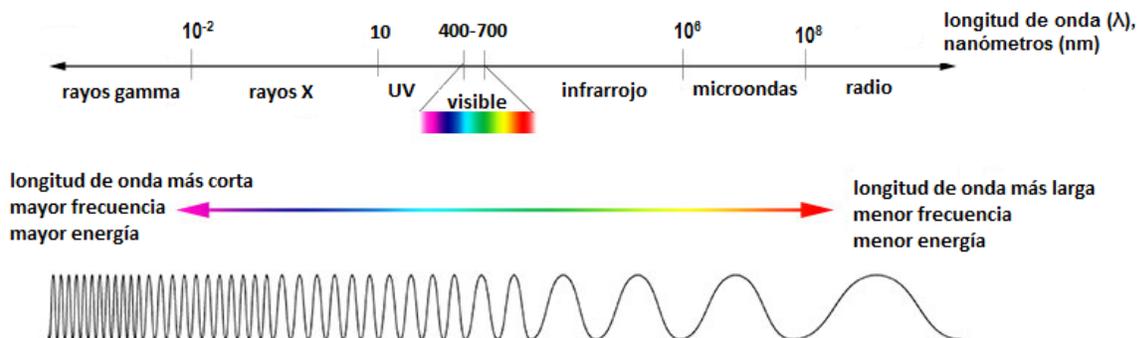


Figura 1.14 Comparación de longitud de onda, frecuencia y energía en el espectro electromagnético (Modificado de NASA, 2013)

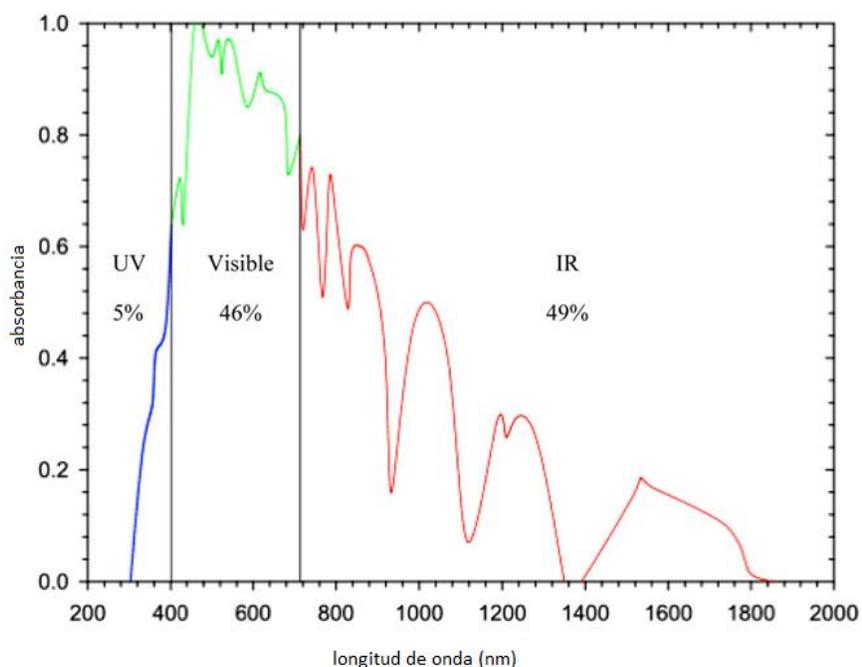


Figura 1.15 Espectro de absorción de la energía solar que alcanza la superficie terrestre (Casbeer et al., 2012)

1.2.1 Fotocatálisis

La fotocatálisis se define por la IUPAC como el “cambio en la velocidad de una reacción química o su iniciación bajo la acción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja en presencia de una sustancia -el fotocatalizador- que absorbe la luz y participa en la transformación química de los reactivos”.

La fotocatálisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción de energía radiante por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación del semiconductor puede ocurrir en dos formas (Domènech et al., 2001):

- Por excitación directa del semiconductor que absorbe los fotones usados en el proceso. Este es el caso más general y de mayor aplicabilidad.
- Por excitación inicial de moléculas (por ejemplo colorantes) adsorbidas en la superficie del catalizador, las cuales a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

La fotocatalisis heterogénea en semiconductores presenta peculiaridades que la diferencian de la catálisis, principalmente en la termodinámica del proceso.

Un catalizador reduce la energía de activación de una reacción química a través de un cambio de los estados intermedios acelerando la reacción que procede espontáneamente con un cambio negativo en la energía de Gibbs, es decir, la catálisis está limitada termodinámicamente a reacciones que pueden ocurrir de manera espontánea ($\Delta G < 0$), como por ejemplo la degradación de compuestos orgánicos bajo condiciones aerobias. Por otra parte, se sabe que la fotocatalisis puede llevar a cabo reacciones que incrementan la energía del sistema ($\Delta G > 0$), por ejemplo la descomposición de agua en hidrógeno y oxígeno. En este sentido, la fotocatalisis debe reconocerse como un concepto completamente diferente al de catálisis (Ohtani, 2010).

El paso inicial de la fotocatalisis se da cuando los fotones incidentes en el semiconductor son capaces de provocar una transición de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción dejando un hueco o vacancia en la banda de valencia (Figura 1.16).

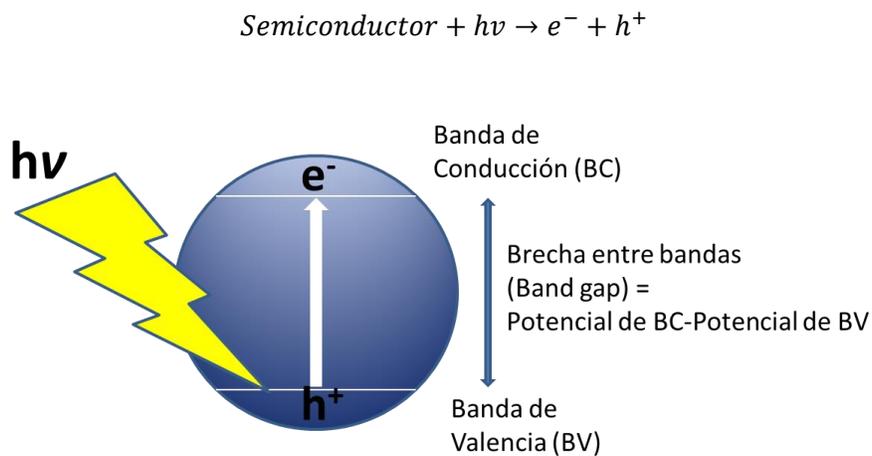


Figura 1.16 Transición electrónica en un semiconductor irradiado

La mayoría de estos huecos y electrones se recombinan, liberando la energía absorbida como luz o más frecuentemente como calor. Sin embargo, una pequeña parte de estos portadores son atrapados inmediatamente después de la transición por sitios en la estructura cristalina de la superficie donde pueden ser capturados por especies adsorbidas para iniciar reacciones de oxidación y reducción de las mismas (Figura 1.17).

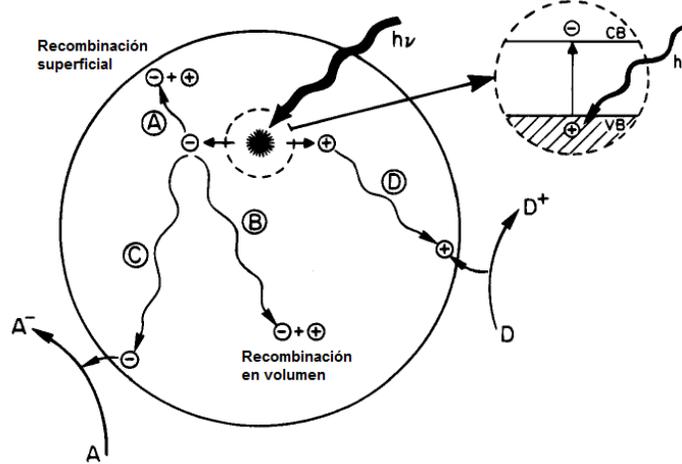


Figura 1.17 Eventos de excitación y relajación en un fotocatalizador (Linsebigler et al., 1995)

La fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica en la interfaz es la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas (Domènech *et al.*, 2001). Específicamente, como se observa en la Figura 1.18, el potencial redox de las especies donadoras de electrones adsorbidas en la superficie del fotocatalizador necesita ser más negativo (más alto en energía) que la posición de la banda de valencia del semiconductor a fin de llenar los huecos de electrones. De manera similar, las moléculas receptoras de electrones deben tener un potencial redox más positivo (menor energía) que la banda de conducción (Ni *et al.*, 2007).

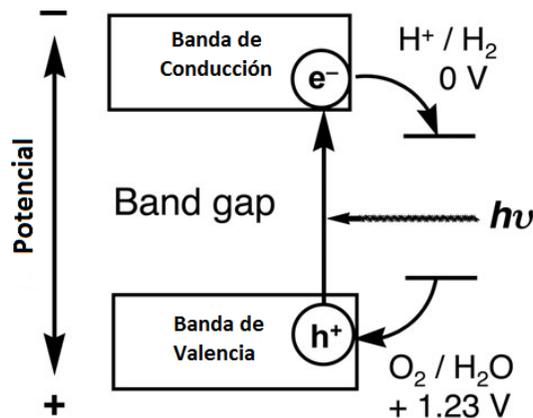


Figura 1.18 Procesos redox en la interfase semiconductor-electrolito bajo iluminación en la descomposición fotocatalítica de agua (Kudo y Miseki, 2009)

Entre los fotocatalizadores que se han investigado el TiO_2 constituye el fotocatalizador modelo, debido a su alta eficiencia, bajo costo y disponibilidad. Sin embargo, para aplicaciones solares no resulta conveniente su uso debido a la amplia brecha entre bandas, lo que hace que pueda aprovechar sólo alrededor del 5% de la radiación solar incidente en la Tierra. La investigación que

se ha llevado a cabo para superar esta dificultad ha usado semiconductores basados en cationes con configuración d^0 como Ta^{5+} o Nb^{5+} , así como óxidos o nitruros de elementos d^{10} como Bi^{3+} , In^{3+} o Ga^{3+} . También se han investigado materiales no- semiconductores como zeolitas de intercambio iónico. Para algunas aplicaciones en particular se han reconsiderado semiconductores como ZnO o CdS, descartados inicialmente a consecuencia de su baja estabilidad bajo irradiación (Hernández-Alonso et al, 2009).

La fotoactividad se determina por la interacción entre las características electrónicas y superficiales y frecuentemente se estima por rendimiento cuántico. Este parámetro se define como el cociente de la rapidez de los eventos foto inducidos y el flux de los fotones absorbidos. Sin embargo, la estimación exacta de los fotones absorbidos en sistemas reales es imposible de obtener debido a la gran dispersión de luz. Por razones prácticas muchos estudios suponen que toda la radiación se absorbe, y se define un índice alternativo denominado eficiencia fotónica, la cual es el cociente de la rapidez de los eventos fotocatalíticos y el flux de fotones (Hernández-Alonso *et al.*, 2009).

En las siguientes secciones sólo se detallan los procesos de degradación fotocatalítica contaminantes en agua, descomposición de la molécula de agua en H_2 y O_2 y una derivación de éste último, el proceso de evolución fotocatalítica de hidrógeno en sistemas de sacrificio por ser el objeto de estudio de esta investigación.

1.2.2 Degradación fotocatalítica de contaminantes en agua

Para que una reacción fotocatalítica de degradación tenga lugar se deben presentar tres componentes: un fotón emitido en una longitud de onda apropiada, una superficie de catalizador, generalmente un semiconductor y un agente fuertemente oxidante, generalmente oxígeno.

Los huecos de electrón son oxidantes que atacan a especies donadoras de electrones como moléculas orgánicas (RX_{ad}), agua o grupos OH^- de acuerdo a las siguientes reacciones (de Lasa *et al.*, 2005).



El agua se disocia en iones



Los electrones pueden reducir a los aceptores como H^+ o moléculas de oxígeno para la potencial formación de aniones de superóxido y peróxido de hidrógeno.



Los aniones superóxido, pueden estar involucrados en las siguientes reacciones.



La foto conversión del peróxido de hidrógeno da más grupos de radicales libres OH^\bullet .



Finalmente los radicales OH^\bullet oxidan contaminantes orgánicos adsorbidos sobre la superficie del semiconductor.



Los radicales OH^\bullet , son muy reactivos y atacan la molécula contaminante hasta degradarla a sus ácidos minerales incluyendo CO_2 y agua (Figura 1.19).

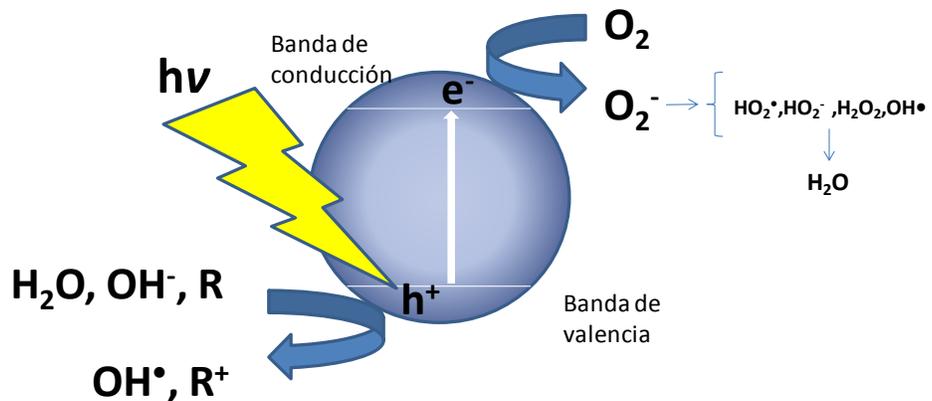


Figura 1.19 Degradación fotocatalítica (Modificado de Mills y Valenzuela, 2004; de Lasa et al., 2005)

La fotocatalisis pertenece al grupo de tecnologías avanzadas de oxidación para el tratamiento de aguas (Figura 1.20), dicha tecnología se basa en la generación de radicales oxidantes. Actualmente ya se ha estudiado la degradación de los contaminantes que comúnmente se encuentran en agua,

entre ellos detergentes, pesticidas y residuos complejos de aguas residuales industriales con altas cargas orgánicas. En general el proceso es apropiado para los siguientes casos (Blanco *et al.*, 2001):

- Bajas concentraciones de contaminantes.
- Preferentemente para compuestos que no sean susceptibles de presentar degradación biológicamente debido a que los procesos biológicos son más económicos.
- Mezclas de contaminantes debido a la baja selectividad del proceso.
- Contaminantes cuyo tratamiento convencional sea complejo para asegurar su factibilidad económica.

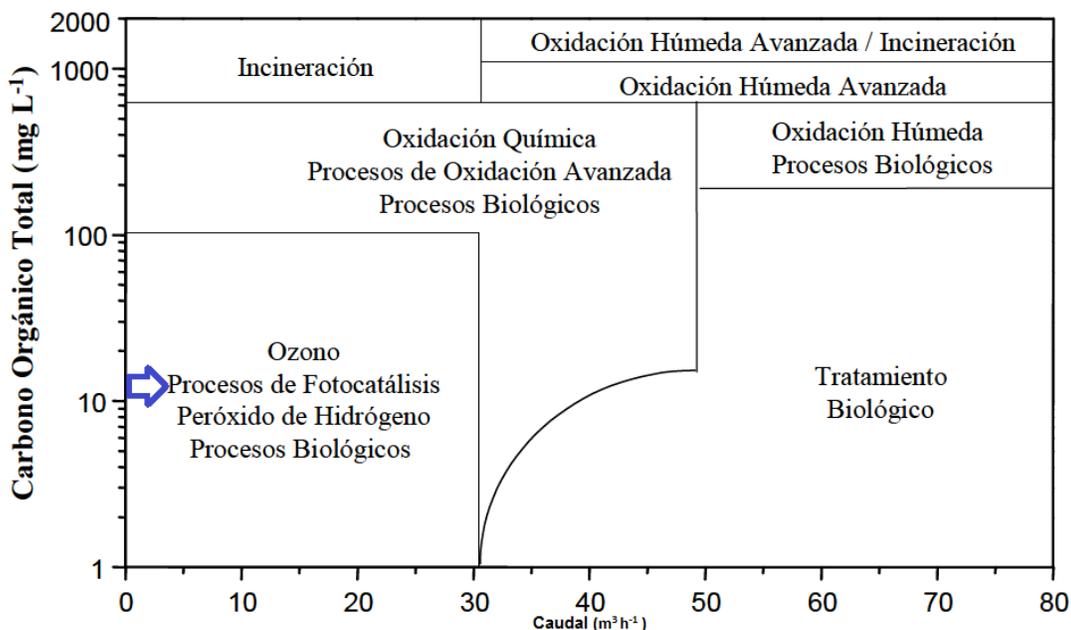


Figura 1.20 Tecnologías para tratamiento de aguas en función de la carga orgánica y del caudal a tratar (Blanco *et al.*, 2001)

1.2.3 Descomposición de agua en H₂ y O₂

Desde el trabajo pionero de Fujishima y Honda en 1972 sobre la descomposición foto electroquímica de agua usando un fotoánodo de TiO₂ y un fotocátodo de Pt, el interés en la fotocatalisis ha crecido significativamente. Desde entonces a la actualidad, se han desarrollado diversas celdas foto electroquímicas con el mismo fin, sin embargo, debido a la falta de materiales con estabilidad apropiada y ancho de banda prohibida o band gap conveniente se han propuesto celdas complejas, tales como sistemas multicapas y conjugadas. Si el ánodo y cátodo se unen directamente sin un circuito eléctrico, se obtienen catalizadores compuestos semiconductor-metal (por ejemplo Pt/TiO₂). Al metal agregado se le llama comúnmente cocatalizador y al

semiconductor fotocatalizador. Este sistema tiene la ventaja sobre las celdas foto electroquímicas de que puede ser escalable, en especial en forma de polvo (Maeda, 2011).

La descomposición completa del agua se realiza en tres etapas en un semiconductor (Figura 1.21), el cual generalmente tiene un tamaño de partícula de orden inferior a los micrómetros: 1) el semiconductor absorbe energía mayor a su band gap y produce pares de huecos y electrones, 2) los electrones y huecos generados que no se recombinan migran a la superficie y 3) las especies adsorbidas reaccionan con los electrones y huecos para producir H_2 y O_2 respectivamente. Las dos primeras etapas dependen mucho de la estructura y propiedades electrónicas del semiconductor, en general, una mayor cristalinidad evita la recombinación de cargas y con un menor tamaño de partícula se acortan las distancias que tienen que recorrer por difusión las cargas fotogeneradas. La última etapa se promueve por la presencia de un cocatalizador. Existen principalmente dos tipos de cationes en el semiconductor que pueden ser activos para la descomposición de agua: 1) Metales de transición con su orbital d vacío d^0 (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} , y Ce^{4+}) y 2) metales con su orbital d lleno d^{10} (Ga^{3+} , In^{3+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , y Sb^{5+}). La inclusión de metales de transición con el orbital parcialmente lleno d^n ($0 < n < 10$), contribuye a una foto respuesta ineficiente. En cuanto a los cocatalizadores, estos pueden ser metales nobles u óxidos de metales de transición por ejemplo NiO_x (níquel oxidado que resulta en una estructura Ni/NiO (núcleo/coraza)) y RuO_2 . El cocatalizador se deposita en la superficie como una dispersión de nanopartículas (menores a 50 nm), los cuales son sitios activos para la evolución de H_2 . La mayoría de los fotocatalizadores por si mismos sin presencia de cocatalizadores son incapaces de reducir hidrógeno en su superficie (Maeda, 2011).

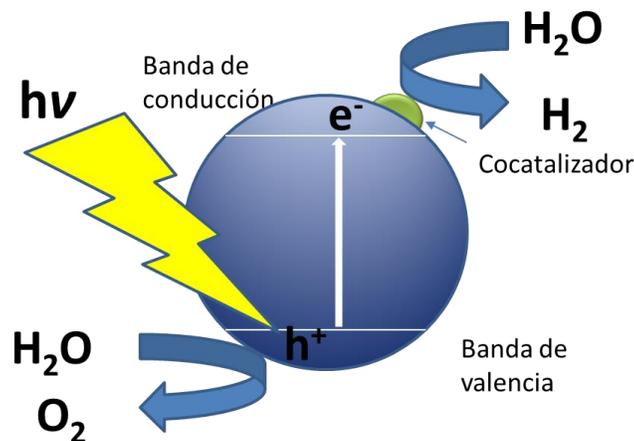


Figura 1.21 Descomposición fotocatalítica de agua (Modificado de Mills y Valenzuela, 2004)

La eficiencia de conversión energética para la reacción de descomposición de agua es baja debido a la rápida recombinación de los pares h^+/e^- y a la recombinación espontánea de H_2 y O_2 para formar de nuevo agua.

A pesar de los avances logrados, aún no es posible llevar a cabo esta reacción completa ($2 H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$) en un solo paso en el rango de los 660 nm, algunos candidatos prometedores son el $LaTiO_2N$, $CaNbO_2N$, Ta_3N_5 y $Sm_2Ti_2S_2O_5$. De igual manera aún es necesaria mayor investigación sobre los métodos para separar los productos formados. Es notable que recurrentemente no se muestran mecanismos de reacción en varios estudios, debido a que aún falta más investigación en ese rubro para aclararlos. En especial, es necesaria investigación acerca de los mecanismos de reacción asociados a la interfaz fotocatalizador-cocatalizador (Maeda, 2011).

Debido a que la reacción de descomposición de agua es una reacción “cuesta arriba”, cuando se evalúan fotocatalizadores se suelen utilizar sustancias que faciliten la reacción. Cabe mencionar que las reacciones usando estos reactivos son parciales, es decir, sólo se obtiene hidrógeno u oxígeno. Para producción de hidrógeno se usan donadores de electrones /agentes reductores, comúnmente metanol. Para producción de oxígeno se usan aceptores de electrones/agentes oxidantes, por lo general nitrato de plata. Es importante mencionar que la habilidad de un fotocatalizador de reducir u oxidar agua separadamente no garantiza su habilidad para la separación completa de agua sin el uso de agentes de sacrificio.

1.2.4 Evolución fotocatalítica de hidrógeno en sistemas de sacrificio

De acuerdo a lo expuesto en la sección anterior, la evolución fotocatalítica de hidrógeno en sistemas de sacrificio se basa en la semi-reacción de descomposición fotocatalítica de agua, en la que se favorece la generación de H_2 adicionando compuestos donadores de electrones (agentes de sacrificio) para reaccionar con los huecos provocando reacciones de oxidación en el agente de sacrificio, y evitando así la recombinación de los pares e^- y h^+ foto generados (Figura 1.22). Este hecho es muy significativo para una producción real de H_2 si se aprovechan los compuestos donadores de electrones abundantes en la naturaleza y en la industria (Kudo y Miseki, 2008). Si estos compuestos donadores de electrones son contaminantes de agua, se tiene el beneficio de su degradación para disminuir el impacto de sus efectos a la salud y al ambiente.

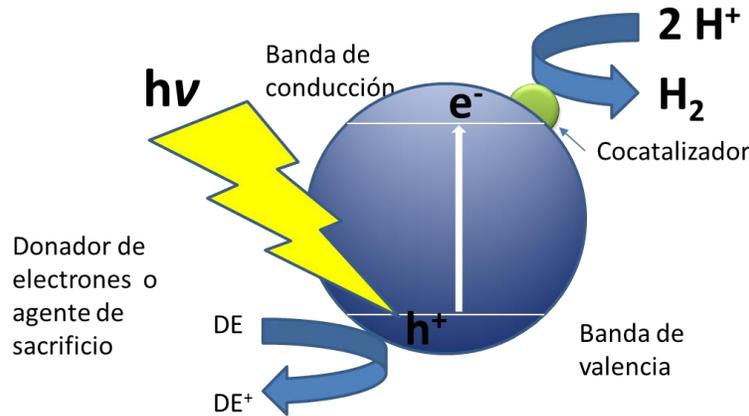


Figura 1.22 Evolución de hidrógeno a partir de agua facilitada por la adición de donadores de electrones (agentes de sacrificio)
(Modificado de Mills y Valenzuela, 2004)

Los agentes de sacrificio que se han usado a la fecha se pueden clasificar en inorgánicos y orgánicos (Chen *et al.*, 2010), los cuales se discuten a continuación:

- **Inorgánicos:**

- **Sistema S^{2-}/SO_3^{2-} .** Debido a que el S^{2-} y el SO_3^{2-} pueden oxidarse por los huecos fotogenerados a S^{2-} y SO_4^{2-} respectivamente, cada uno puede actuar independientemente como agente de sacrificio. Sin embargo, se usa comúnmente la mezcla de los dos para evitar la formación de un precipitado amarillo que disminuye el rendimiento de la reacción. Para este sistema se ha reportado un rendimiento cuántico de hasta el 96% para el catalizador Pt-PdS/CdS. Otra especie que se usa ocasionalmente es el $S_2O_3^{2-}$ ya que se puede oxidar con ayuda de los huecos fotogenerados a SO_3^{2-} y SO_4^{2-} .
- **Iones Fe^{2+} , Ce^{3+} , I^- , Br^- y CN^- .** Estos iones se oxidan a Fe^{3+} , Ce^{4+} , I_3^- (o IO_3^-) Br_2 y OCN^- respectivamente. Algunas de estas especies foto-oxidadas como Fe^{3+} , Ce^{4+} , IO_3^- pueden reducirse de nuevo a Fe^{2+} , Ce^{3+} , I^- respectivamente, así pueden actuar también como aceptores de electrones para la generación fotocatalítica de oxígeno a partir de agua. Los pares Fe^{2+}/Fe^{3+} , Ce^{3+}/Ce^{4+} , I^-/IO_3^- se usan también como mediadores en la descomposición de agua bajo el esquema Z (sistema de dos reacciones fotocatalíticas conectadas con un mediador redox para reacciones de descomposición de agua bajo irradiación de luz visible y el cual ha servido para interpretar y tratar de emular la fotosíntesis de las plantas).

- **Orgánicos:** Las líneas de investigación a nivel laboratorio para la producción de H₂ ha usado como agentes de sacrificio alcoholes (Langer *et al.*, 2013; Nishijima *et al.*, 2008; Patsoura *et al.*, 2007; Zout *et al.*, 2005; Oppenlander, 2000), polialcoholes (Daskalaki y Kondarides, 2009; Li *et al.*, 2006; Kondarides *et al.*, 2008; Bamwenda *et al.*, 1994), ácidos (Heciak *et al.*, 2013, Mozia *et al.*, 2011, Puangpetch *et al.*, 2011, Zheng *et al.*, 2009), azúcares (Stjohn *et al.*, 1983), n-heptano (Wang *et al.*, 2001) y ácidos cloro acéticos (Li *et al.*, 2006). De los agentes de sacrificio usados, los alcoholes resultaron los mejores receptores de huecos incrementando la magnitud de la velocidad de producción de hidrógeno comparado con la misma reacción usando agua pura. El metanol es el agente de sacrificio más ampliamente usado.

Para construir un sistema fotocatalítico bifuncional se han usado diferentes tipos de contaminantes modelo como donadores de electrones (colorantes azo, ácido oxálico, ácido fórmico, formaldehído, ácidos cloro acéticos, ácido acético, EDTA, ditiotreitól, TEA, hidrazina, ácido diclorofenoxiacético, clorofenol (Chen *et al.*, 2010)). Además se ha sugerido que el reformado fotocatalítico de la biomasa, puede ser una forma prometedora de producir hidrógeno de agua por lo que se han usado carbohidratos como el almidón, celulosa, glicerol, glucosa y sucrosa para estudiar estos sistemas. Son pocos los estudios en donde se reporta el proceso de degradación de contaminantes con efluentes reales y producción simultánea de hidrógeno. Zhang *et al.* (2013) removieron un 90% de la actividad estrogénica y un 41% del contenido de Carbono Orgánico Disuelto (COD) de un efluente secundario del tratamiento de agua residual contaminada con disruptores endócrinos en una primera etapa aerobia con la formación de moléculas más sencillas donadoras de electrones y en una segunda etapa anóxica se usaron dichos donadores de electrones para la producción de hidrógeno con una eficiencia fotónica aparente de 3.04×10^{-3} usando un catalizador modificado de Pt/TiO₂ en forma de microesferas y un simulador solar. Por su parte, Villa *et al.* (2013) trataron agua residual usando dos fotocatalizadores Pt/ (TiO₂-N) y Pt/ (CdS-ZnS), usando como donadores de electrones (o agentes de sacrificio) glicerol y ácido fórmico en presencia de luz solar, logrando en el mejor de los casos una reducción de 18.4 % de la DQO con el Pt/ (TiO₂-N) y ácido fórmico como agente de sacrificio en un tiempo de 5 horas con producción de hidrógeno de 3840 μmol/mol de ácido fórmico. También Liu *et al.* (2013) estudiaron el uso de lodos activados como donadores de electrones con un catalizador modificado de plata combinado con TiO₂ soportado en tubos de vidrio y luz solar, obteniendo un 69% de reducción de DQO en un tiempo de 72 horas y una producción de 8×10^3 μmol de H₂/L lodo.

1.2.5 Escoria metalúrgica como fotocatalizador

A la fecha existen pocos estudios (Tabla 1.4) en los que se ha tratado de usar la escoria de cobre como catalizador, la mayoría de ellos realizados en México por el Instituto de Ingeniería de la UNAM.

Tabla 1.4 Estudios que han usado escoria de cobre como catalizador

Contaminante	Resultados	Observaciones	Referencia
Diclofenaco	100% degradación	Asistido con luz solar	Arzate, 2015
Lixiviados de rellenos sanitarios	≥25% de remoción de DQO	Asistido con luz solar y acoplado con pretratamientos	Rosales, 2014
Huevos de <i>Áscaris suum</i>	90% inactivación de los huevos	Asistido con luz solar	Solís, 2014
Monóxido de carbono	100% degradación		Mihailova <i>et al.</i> , 2011
Tolueno	100% degradación		Mihailova <i>et al.</i> , 2011
Fenol	100% degradación 98% degradación	Asistido con luz UV	Cruz, 2011 Huanosta, 2009
Cr (VI)	100% reducción a cromo (III) de menor toxicidad		Kiyak <i>et al.</i> , 1999

Los estudios anteriores sugieren que la escoria de cobre podría ser valorizada en aplicaciones ambientales y en especial en presencia de luz solar, lo cual es una ventaja sobre otros fotocatalizadores. Una ventaja adicional sobre los estudios anteriores es que con fotocátalisis además de degradar contaminantes se tiene la posibilidad de generar hidrógeno como una alternativa energética.

No se encontraron a la fecha estudios que hayan usado escoria de cobre en fotocátalisis de semiconductores. Un estudio que puede tener alguna similitud es el desarrollado por Sugrañez *et al.* (2012), quienes trataron un material compuesto de fayalita con métodos térmicos a 600, 700 y 900 °C, para inducir transformaciones en las fases presentes. Dentro de los resultados más importantes, observaron por medio de la técnica de difracción de rayos X que, a 900°C se presentaba una mayor cantidad de hematita, y al probar dicho material en una reacción de degradación de azul de metileno y luz solar obtuvieron resultados similares a los de la misma reacción pero usando el fotocatalizador TiO₂ Evonik-P25, además de que al combinar los dos fotocatalizadores se incrementó la actividad fotocatalítica del sistema

La otra fase mineralógica, magnesioferrita, que está presente en la escoria de cobre de los estudios del instituto de Ingeniería presenta propiedades fotocatalíticas interesantes debido a que ofrecen la ventaja de aprovechar fotones de baja energía (Band Gap~2 eV) a diferencia del TiO₂. Sus propiedades se pueden potenciar en presencia de otro fotocatalizador (Casbeer *et al.*, 2012). Este hecho es importante ya que en la escoria se encuentran presentes varias fases que podrían tener efectos sinérgicos. La Tabla 1.5 muestra algunos estudios en el campo de la fotocatalisis que han usado magnesioferrita como fotocatalizador.

Tabla 1.5 Estudios que han usado magnesioferrita como fotocatalizador

Reacción	Sustancia	Resultados	Referencia
Degradación fotocatalítica	Naranja de metilo	25% de degradación	Sutka et al., 2015
Evolución fotocatalítica de hidrogeno	Na ₂ SO ₃ como agente de sacrificio	Eficiencia cuántica (QY) del 0.5%	Zazoua et al, 2014
Degradación fotocatalítica	Ácido acético	Evolución 196 μmol/g h	Tezuka et al., 2014
Degradación fotocatalítica	Azul de metileno	85% remoción COT	Shahid et al, 2013
Degradación fotocatalítica	Azul de metileno	NR	Dom et al.,2011
Evolución fotocatalítica de hidrogeno	Metanol como agente de sacrificio	Evolución 4.55 mol/(gcat h) QY= 0.57 %	Kim et al., 2009

Las ferritas (óxidos del grupo de las espinelas de formula AFe₂O₄) presentan una estructura de bandas bien situada (Figura 1.23) para aplicaciones fotocatalíticas (Casbeer, 2012; Dom *et al.*, 2011).

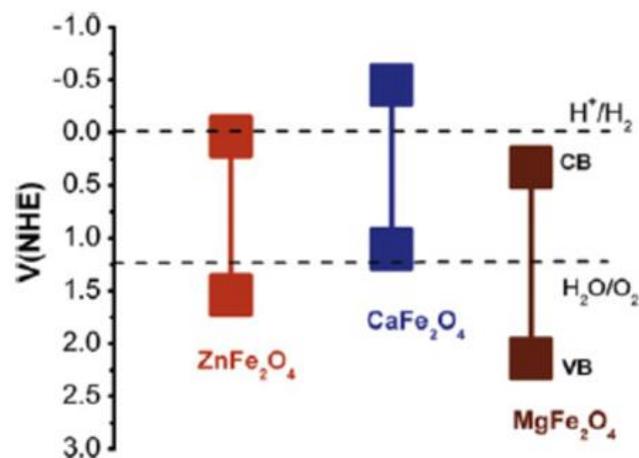


Figura 1.23 Esquema de bandas para algunas ferritas (Dom *et al.*, 2011)

La escoria puede contener también pequeñas cantidades de Cu_2O atrapado en la matriz, dicho óxido es un semiconductor tipo-p con un ancho de banda prohibida (*band gap*) directa de alrededor de 2.0-2.2 eV que se ha estudiado para aplicaciones de conversión de energía solar. Se ha probado en la degradación fotocatalítica de varios colorantes (Di Paola *et al.*, 2012).

En la literatura se identificaron algunos estudios que aprovechan escorias ferrosas en aplicaciones fotocatalíticas. Liu *et al.* (2011) obtuvieron un catalizador modificado de TiO_2 a partir de escoria de acero someténdola a una acidólisis hidrotérmica con tres diferentes ácidos: clorhídrico, sulfúrico y nítrico para la obtención de un nanomaterial. El mejor fotocatalizador resultó el preparado con ácido sulfúrico con un tamaño de partícula de 0.07-0.1 μm . Dicho material se probó en una reacción de degradación de 1-4 diclorofenol con luz solar, UV y visible obteniendo una degradación de 60,80 y 50 % respectivamente. Por su parte Zhang y Chai (2014) usaron escoria de hierro granulada en polvo con $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ como activador alcalino para obtener un nanomaterial cementoso. El proceso de formación de este material consistió en mezclar la escoria, el activador alcalino y agua, compactar, y curar durante seis días, finalmente el espécimen obtenido se desintegró triturándolo. El material formado se probó en una reacción de descomposición de agua para obtención de hidrógeno usando como agente de sacrificio $\text{Na}_2\text{S}:\text{Na}_2\text{SO}_3$ y un simulador solar obteniendo una producción de hidrógeno de 52 mmol/g. Por su parte, Hernández (2014) trató escoria de hierro por reducción para la producción fotocatalítica de H_2 con una degradación simultánea de varios compuestos orgánicos, encontrando la mayor producción de H_2 con glicerol como mejor agente de sacrificio y reportando una eficiencia cuántica del 4% con luz UV.

1.3. Ácido acético en efluentes y sus tratamientos

El ácido acético es uno de los pocos ácidos que se han usado como donadores de electrones en varios estudios fotocatalíticos bifuncionales de degradación de la molécula y evolución de H_2 (Heciak *et al.*, 2013, Mozia *et al.*, 2011, Puangpetch *et al.*, 2011, Zheng *et al.*, 2009). Aunque la evolución de hidrógeno reportadas con ácido acético son menores a las reportadas usando ácido fórmico (Zielińska *et al.*, 2008; Blount *et al.*, 2001; Puangpetch *et al.*, 2011), dicho ácido es una molécula interesante ya que se encuentra en efluentes de la industria petroquímica, textil, papelera y alimenticia. Además, se genera como subproducto en procesos de fermentación de la biomasa, la cual es una alternativa energética renovable. La descarga de estos efluentes acuosos en aguas superficiales o en el sistema de alcantarillado modifica el pH y la demanda de oxígeno. La Tabla

1.6 presenta algunas concentraciones reportadas de la presencia de ácido acético en efluentes acuosos.

Tabla 1.6 Presencia de ácido acético en algunos efluentes líquidos

Efluente acuoso	Concentración de ácido acético	Referencia
Manufactura de acetato de celulosa	350 000 mg/L	Patil y Kulkarni, 2014
Manufactura de ácido tereftálico	650 000 mg/L	Patil y Kulkarni, 2014
Destilación de madera	10000-80000 mg/L	Patil y Kulkarni, 2014
Manufactura de papel	500-8000 mg/L	Himmelstein ,1974
Manufactura de textiles	400-8300 mg/L	Kos <i>et al</i> , 2012
Industria de procesamiento de alimentos	34000 mg/L	Ripple, 2013
Lixiviados de rellenos sanitarios	hasta 19000 mg/L	Siedlecka <i>et al.</i> , 2008
Agua residual municipal	28-168 mg/L	Siedlecka <i>et al.</i> , 2008

La mayoría de los efluentes acuosos que contienen ácido acético se neutralizan sin un tratamiento apropiado (Manzak y Sonmezoglu, 2010) o se incineran, por lo que se requiere de tecnologías que permitan su aprovechamiento. En la Tabla 1.7 se presentan los tratamientos que se dan a estos efluentes, destacando los procesos de separación físicos como los más usados, en tanto que los procesos de oxidación son limitados.

Tabla 1.7 Tratamiento de efluentes con ácido acético

Proceso	Ventajas	Desventajas
Precipitación	Facilidad	Costos de los álcalis y de la disposición de precipitados.
Adsorción	Usando polímeros comerciales se tiene alta selectividad de ácidos carboxílicos incluso con la presencia de sales inorgánicas. Efectivo a concentraciones bajas de ácido.	Si se usan adsorbentes comerciales los costos de regeneración son altos
Destilación	Efectiva para altas concentraciones de ácido	Sólo es rentable con concentraciones de ácido mayores al 70% en peso.
Extracción líquido-líquido	Efectiva para concentraciones intermedias (5-50% en peso)	Involucra una destilación azeotrópica posterior
Procesos de membranas	Recuperación en forma concentrada del ácido, facilidad en operación de módulos comerciales que operan a bajas presiones.	Altos costos, taponamiento de las membranas y gran consumo de energía.

Destilación reactiva	Puede operar en un amplio rango de condiciones, usa solo un equipo.	
Oxidación húmeda con aire catalizada	Alta degradación para un rango de concentraciones intermedias	Altas temperaturas y lixiviación de los catalizadores
Oxidación húmeda con peróxido catalizada	Alta degradación para un rango de concentraciones intermedias	
Oxidación ultrasónica	Operación en condiciones ambientales	Baja degradación
Oxidación con procesos Fenton	Operación en condiciones ambientales, simple, bajo costo.	Generación de lodos.
Oxidación foto catalítica con semiconductores	Operación en condiciones ambientales, simple, bajo costo, posible aprovechamiento de luz solar.	Uso de fuentes de iluminación UV si el semiconductor no es activo con luz visible.

El ácido acético es uno de los compuestos químicos más resistentes a la oxidación debido a la dificultad de oxidar el grupo metilo en la posición α del grupo carboxilo, por lo que los tratamientos que involucran la degradación del contaminante son limitados, además de que no aprovechan este componente orgánico para la obtención de un producto de valor agregado. Entre los procesos de oxidación presentados, la fotocatalisis con semiconductores presenta una ventaja muy importante, el aprovechamiento de este material para transformarlo en hidrocarburos ligeros e hidrógeno como recursos energéticos.

CAPÍTULO 2 .METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En la Figura 2.1 se muestran de manera general las etapas del desarrollo experimental.

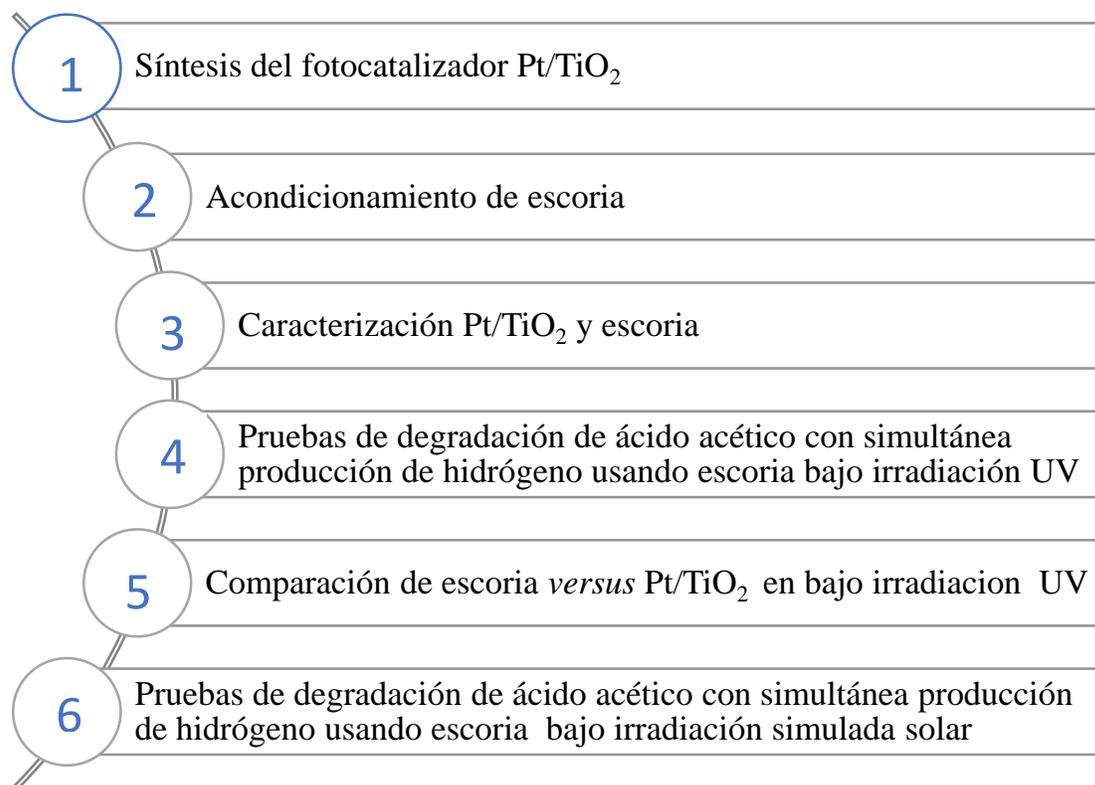


Figura 2.1 Etapas del desarrollo experimental

2.1. Materiales y Reactivos

Los materiales utilizados en las pruebas de degradación fotocatalítica fueron escoria metalúrgica de una industria del cobre del estado de Sonora y un fotocatalizador de Pt/TiO₂ sintetizado en laboratorio (material para comparación). Este fotocatalizador se preparó utilizando como reactivos: ácido hexacloroplatínico H₂PtCl₆.6H₂O (99.9% Aldrich) como sal precursora, dióxido de titanio Aeroxide TiO₂ P25 Degussa (Evonik), con tamaño de partícula promedio de 21 nm, y alcohol isopropílico CH₃ CH (OH) CH₃ (R.A.) para mejorar su dispersión. Las disoluciones a degradar del agente de sacrificio se prepararon empleando ácido acético (ACS 99.7% Sigma-Aldrich) al 1, 5.5 y 10% en volumen de ácido acético en agua destilada y solución al 1% en volumen en agua deionizada.

2.2. Método de síntesis del fotocatalizador Pt/TiO₂

El fotocatalizador de dióxido de titanio impregnado al 1% en peso con nanopartículas de platino se preparó por el método de impregnación incipiente reportado por Escobedo *et al.* (2013) y modificado en el Instituto de Ingeniería de la UNAM de acuerdo a los métodos propuestos por Morales *et al.* (2013) y Ramírez *et al.*, (2012). Previo a la síntesis el dióxido de titanio TiO₂ P25 se secó a 140°C durante toda la noche con flujo de N₂ para desorber agua y alguna otra especie presente en el dióxido de titanio. Para la preparación de la solución impregnante de platino, se disolvió ácido hexacloroplatínico H₂Cl₆Pt • 6H₂O en un volumen de alcohol isopropílico suficiente para inundar el total del volumen de poros del soporte.

La solución impregnante fue añadida al dióxido de titanio TiO₂ P25 gota a gota con la ayuda de una jeringa de 1mL y con agitación constante. Después de la impregnación, el dióxido de titanio se colocó 30 minutos en ultrasonido, se secó a 160°C durante 3h, posteriormente se molió en un mortero de ágata para homogeneizar la muestra y obtener un polvo fino. La calcinación se realizó bajo un flujo de 500 cm³/min de aire y con una rampa de calentamiento, de 7.5 °C/min hasta alcanzar la temperatura de 450° C, la cual posteriormente se mantuvo constante durante 3h, con la finalidad de oxidar los cloruros de la sal precursora a Cl₂ y al mismo tiempo reducir la especie química Pt⁺⁴ a Pt⁺² y éste a Pt⁰. La etapa de reducción planteada mejora la obtención de Pt⁰ y se realizó bajo flujo de 500 cm³/min de H₂ en Ar al 10%, desde temperatura ambiente hasta 400°C, con una rampa de calentamiento de 6.6°C/min, y esa temperatura se mantuvo durante 3 h.

2.3. Acondicionamiento de la escoria metalúrgica

El acondicionamiento de la escoria consistió en una molienda y tamizado, la fracción que atravesó la malla 400 fue separada para utilizarse en las pruebas en el Instituto de Ingeniería UNAM. Posteriormente, la fracción obtenida se lavó colocando alrededor de 3 g de escoria en tubos de centrifuga y completando con agua destilada hasta la marca de 40 mL, se centrifugó a 500 rpm por períodos de 15 minutos; este procedimiento se repitió hasta que el agua de lavado tuvo una apariencia clara y finalmente la escoria lavada se dejó secar a temperatura ambiente.

Con el objetivo de explorar alternativas para incrementar la degradación de ácido acético y, por consecuencia, la producción fotocatalítica de hidrógeno, en la Universidad de Missouri-Kansas City (UMKC) se redujo aún más el tamaño de la escoria usada en el Instituto de Ingeniería, usando un molino de bolas vibratorio de alta velocidad SFM-3 Desk-Top (Figura 2.2). El contenedor de

molienda fue de Alúmina de alta pureza (Al_2O_3 99.5%) y las bolas de 3 y 6 mm de Alúmina (92%). Se utilizaron dos tiempos de molienda (5 y 20 min). La velocidad del molino fue de 1200 rpm.



Figura 2.2 Molino de bolas

2.4. Caracterización del Pt/TiO₂ y escoria

La caracterización realizada para los fotocatalizadores se resume en la Tabla 2.1. Para el Pt/TiO₂ se omitieron los análisis de composición química global por ser conocida y la determinación de fases cristalinas ya que es bien sabido que el TiO₂ P25 está constituido por las fases cristalinas anatasa y rutilo en un rango de proporción 70:30 a 80:20 (Ohtani *et al.*, 2010). Las técnicas empleadas se detallan en la sección 2.6.

Tabla 2.1 Caracterización realizada a los fotocatalizadores

Característica	Objetivo	Técnica
Composición química elemental	Determinar la composición de elementos mayoritarios y de elementos traza en la escoria que pueden tener alguna influencia en el proceso fotocatalítico o en términos ambientales del proceso.	Fluorescencia de Rayos X (FRX)
Fases cristalinas presentes	Identificar fases cristalinas que puedan actuar como fotocatalizadores para la aplicación planteada.	Difracción de Rayos X (DRX)
Morfología superficial, microanálisis elemental y tamaño de partícula puntual	Identificar la distribución de los compuestos y elementos presentes así como la morfología superficial del material y el tamaño de las partículas de la muestra.	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con Espectroscopia de Rayos X por dispersión de energía (EDS o XEDS)
Tamaño de partícula del Pt depositado sobre el TiO ₂	Identificar y medir el tamaño de las partículas de Pt depositadas sobre el TiO ₂ .	Microscopía Electrónica de Transmisión
Área superficial específica	Determinar el área superficial específica la cual puede influenciar la actividad fotocatalítica	Adsorción física de nitrógeno
Banda prohibida o Brecha de energía entre las bandas (Band Gap)	Establecer el tipo de irradiación que provoca la excitación del fotocatalizador para llevar a cabo las reacciones	Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa

2.5. Pruebas de degradación de ácido acético con producción simultánea de hidrógeno

2.5.1 Pruebas de degradación de ácido acético con producción simultánea de hidrógeno usando irradiación UV

2.5.1.1 Diseño experimental

Con base en un análisis de la información reportada en literatura (Tabla 2.2 y Tabla 2.3) se seleccionaron, las variables que se incluyeron en el diseño experimental, las cuales fueron: concentración de ácido acético, dosis de catalizador y tiempo de irradiación UV. No se consideró la modificación del pH debido a que en los estudios de Puangpetch *et al.* (2011) y Zheng *et al.* (2010) se observó que el pH ácido favorece la reacción fotocatalítica cuando se usa ácido acético como agente de sacrificio.

- Concentración de ácido acético

De acuerdo a los estudios revisados, la concentración en que se ha estudiado el ácido acético como agente de sacrificio varía en el rango del 0.005 al 57.3 % en volumen, siendo este último valor un caso excepcional, ya que la mayoría de los porcentajes usados es menor al 9%. Puangpetch *et al.* (2011) afirmaron que para poder investigar de una mejor manera la presencia del agente de sacrificio, la concentración de éste debe ser menor del 8% en volumen y así evitar la producción de hidrógeno generada por las mismas moléculas a altas concentraciones. Por lo anterior, se consideró un rango de 1 al 10% en volumen para este estudio para estar en un rango bajo pero dentro de la mayoría de los estudios reportados.

- Dosis de catalizador

En la Tabla 2.3 se presentan algunas condiciones de reacción que ha usado escorias como catalizador en diversas reacciones en presencia de luz, se observa que el rango va de 0.001 a 5.7 g/L. Sin embargo para procesos fotocatalíticos las dosis usadas reportadas comúnmente son menores a 2 g/L debido a la turbiedad que se induce y por tanto la dificultad de penetración de la luz. En los estudios fotocatalíticos mostrados que incluyen ácido acético el rango va de 0.04 a 2 g/L. El valor típico es de 1 g/L como puede observarse en la Tabla 2.2, este valor es razonable para la escoria debido a la alta turbiedad que se observa a concentraciones mayores, de manera que se tomó un rango de 0.1 a 1 g/L.

Tabla 2.2 Condiciones de estudios de evolución fotocatalítica de hidrógeno con ácido acético como agente de sacrificio

Estudio	Tipo de foto catalizador	Área m ² /g	Irradiación	Tiempo (h)	[Fotocatalizador] (g/L)	[CH ₃ COOH] (% vol.)	pH	Resultados
Mozia <i>et al.</i> , 2014	Fe/TiO ₂	82	NR	27	1	5.7	2.6	0.81 mmol H ₂ /mol CH ₃ COOH en aire 0.04 mmol H ₂ /mol CH ₃ COOH en N ₂ Se obtienen CH ₄ , CO ₂ , C ₂ H ₆ y C ₃ H ₈
Asal <i>et al.</i> , 2011	Eu:TiO ₂	176	UV (λ _{máx} =365 nm) lámpara de Hg, I=146 W/m ²	27	1	5.7	NM	0.44 mmol H ₂ /mol CH ₃ COOH Se obtienen CH ₄ , CO ₂ , C ₂ H ₆ y C ₃ H ₈
Heciak <i>et al.</i> , 2013	Cu/TiO ₂	26	UV (λ _{máx} =365 nm) lámpara de Hg, I=146 W/m ²	5	1	5.7	2.6	0.72 mmol H ₂ /mol CH ₃ COOH Se obtienen CH ₄ , CO ₂ , C ₂ H ₆ y C ₃ H ₈
Mozia <i>et al.</i> , 2012	TiO ₂	30	UV (λ _{máx} =365 nm) lámpara de Hg, I=146 W/m ²	27	1	5.7	2.6	0.02 mmol H ₂ /mol CH ₃ COOH Se obtienen CH ₄ , CO ₂ , C ₂ H ₆ y C ₃ H ₈
Puangpetch <i>et al.</i> , 2011	Au/SrTiO ₃	8.64	UV, lámpara de Hg de 176 W	5	1	8	<3 =7	500 μmol H ₂ /h-g _{cat} 200 μmol H ₂ /h-g _{cat}
Mozia <i>et al.</i> , 2011	TiO ₂	30	UV (λ _{máx} =365 nm) lámpara de Hg, I=146 W/m ²	27	1	5.7	2.6	8 μmol H ₂ /h-g _{cat} Se obtienen CH ₄ , CO ₂ , C ₂ H ₆ y C ₃ H ₈
Mozia <i>et al.</i> , 2011	Fe/TiO ₂	82	UV (λ _{máx} =365 nm) lámpara de Hg, I=146 W/m ²	5	0.5-2.0 optimo 1	0.057- 57.3 optimo 5.7	1.8-3.6	0.04 mmol H ₂ /mol CH ₃ COOH Se obtienen CH ₄ , CO ₂ , C ₂ H ₆ y C ₃ H ₈
Mozia <i>et al.</i> , 2010	Fe/TiO ₂	34	UV (λ _{máx} =365 nm) lámpara de Hg, I=146 W/m ²	5 27	1	5.7	2.6	0.04 mmol H ₂ /mol CH ₃ COOH 0.19 mmol H ₂ /mol CH ₃ COOH Se obtienen CH ₄ , CO ₂ , C ₂ H ₆ y C ₃ H ₈
Zheng <i>et al.</i> , 2010	CuO/SnO ₂	NR	UV, lámpara de Hg de alta presión de 300 W (λ _{máx} =365 nm)	4	0.23	0.23	1-13 Mejor pH ácido	6473 μmol H ₂ /h-g _{cat}
Zheng <i>et al.</i> , 2009	Pt/TiO ₂	NR	UV, lámpara de Hg de alta presión de 300 W (λ _{máx} =365 nm)	20	0.04-0.31 optimo 0.22	0.2- 1.43 optimo 0.6	1.0	0.27 mol H ₂ /mol CH ₃ COOH y la actividad de evolución máxima fue 47.3 μmol/min
Sreethawong <i>et al.</i> , 2007	Pt/TiO ₂	89	UV, lámpara de Hg de alta presión de 300 W (λ _{máx} =365 nm)	5	0.9	9	NM	actividad de evolución máxima 78 μmol/h
Patsoura <i>et al.</i> , 2007	Pt/TiO ₂	NR	Solar, Arco de Xenón de 300 W	20	1.33	0.005	NM	3.51mol H ₂ /mol CH ₃ COOH y la actividad de evolución máxima fue 0.39 μmol/min

NR= No reportado; NM= No modificado de la solución

Tabla 2.3 Condiciones de estudios diversos que han usado escorias como fotocatalizadores

Estudio	Foto catalizador	Área g/m ²	Irradiación	Tiempo (h)	[Fotocatalizador] (g/L)	[Contaminante o agente de sacrificio]	pH	Resultados
Hernández, 2015	Escoria de hierro	NR	UV, Lámpara de Hg de 15 W, $\lambda = 340-410$ nm	6	0.15	[Glicerol]= 3500 mg/L	10	Eficiencia Cuántica del 4% $k = 0.0002 \mu\text{mol cm}^{-3} \text{min}^{-1}$
Arzate, 2015	Escoria de cobre	0.805	Solar, Lámpara de arco de Xenón, 500W/m ²	1.5	0.001-0.003	[Diclofenaco]=30 mg/L	7	100 % de degradación
Rosales, 2015	Escoria de cobre	0.7	Solar, Lámpara de arco de Xenón, 500W/m ²	3	4.267	[Lixiviados]=7088-12134 mg/L DQO	7-10	$\geq 25\%$ de remoción de DQO
Solís, 2014	Escoria de cobre	0.7	Solar, Lámpara de arco de Xenón, 500W/m ²	1	5.7	[Huevos de <i>Áscaris suum</i>]= 500 hAs/L	6	90% de inactivación
Zhang y Chai, 2014	Escoria de hierro	58.89	Solar Lámpara de arco de Xenón, 500W	6	4	[Na ₂ S:Na ₂ SO ₃]= Solución acuosa 5:1 en peso	NR	51697 $\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$
Cruz, 2011	Escoria de cobre	NR	UV, Lámpara de Hg 15W, $\lambda_{\text{máx}} = 254$ nm	1	0.773	[Fenol]=50 mg/L	6.5	100% de degradación
Liu <i>et al.</i> , 2011	Escoria de acero	18.96	Luz solar natural Luz UV, lámpara de mercurio de alta presión 300W, $\lambda = 250-400$ nm Luz Visible, lámpara de 300W	3	0.5	[1-4 diclorofenol]= 50 mg/L	5	Solar- 61.5 % de degradación UV-80.1% de degradación Vis-50% de degradación

- Tiempo de irradiación

De acuerdo a la revisión de información publicada en la literatura, los tiempos de irradiación que se manejan se encuentran en el rango de 4 a 27 horas, por lo que se consideró adecuado trabajar en un rango de 2 a 8 horas.

El diseño experimental empleado fue de tipo factorial con dos niveles y tres factores o variables (Box *et al.*, 2008):

$$N = n^k$$

Donde, N es número de experimentos a realizar; n el número de niveles de los factores o variables a analizar; y k el número de factores con los que se experimentará.

Debido a que sólo se pudo correr un bloque de experimentos, se adicionó un punto central, el cual se replicó tres veces para estimar el error y estar en posibilidad de realizar el análisis de varianza ANOVA. El número total de experimentos se calculó mediante la siguiente expresión

$$N = 2^3 = 8 + 3 \text{ réplicas} = 11 \text{ experimentos}$$

Las variables de respuesta que se midieron fueron concentración de hidrógeno generado en partes por millón (ppm) y carbono orgánico total en mg/L. Estos datos fueron tratados para obtener micromoles de hidrógeno y % remoción de carbono orgánico.

Tabla 2.4 Valores naturales de las variables evaluadas en el diseño de experimentos usando escoria malla < 400 y luz UV para la degradación de ácido acético con una producción simultánea de hidrógeno

Variable	Nivel bajo	Punto central	Nivel alto
Concentración de ácido acético (% vol.)	1	5.5	10
Dosis de escoria (g/L)	0.1	0.55	1
Tiempo de irradiación (h)	2	5	8

Estas condiciones se alimentaron al software STATGRAPHICS Centurion© XVII, el cual aleatorizó la secuencia de realización de los experimentos para disminuir sesgos en los resultados.

En la

Tabla 2.5 se presentan el bloque de experimentos que se corrieron. Adicionalmente, se llevaron a cabo algunos blancos de reacción y la reacción comparativa número 12 usando escoria de cobre *versus* Pt/TiO₂ de acuerdo a las condiciones presentadas en la Tabla 2.6.

Tabla 2.5 Bloque de reacciones que se llevaron a cabo de acuerdo al diseño experimental

Reacción	Concentración de ácido (%vol.)	Dosis de Escoria (g/L)	Tiempo (h)
1	1	1	8
2	10	0.1	2
3	10	1	2
4	1	0.1	8
5	1	0.1	2
6	10	0.1	8
7	5.5	0.55	5
8	10	1	8
9	1	1	2
10	5.5	0.55	5
11	5.5	0.55	5

Tabla 2.6 Reacciones adicionales realizadas

Reacción	Concentración de ácido (%vol.)	Dosis de Fotocatalizador (g/L)	Tiempo (h)	Observaciones
12	1	1	2	Pt/TiO ₂
13	1	1	2	Escoria, sin luz
14	5.5	0	2	Fotólisis de ácido acético
15	0	0	3	Fotólisis de agua

2.5.1.2 Sistema y método experimental

Los experimentos se llevaron a cabo bajo condiciones de reacción establecidas en el diseño experimental en un reactor Parr 5100 de Pyrex con capacidad 600 mL con agitación equipado con irradiación externa de tres lámparas de mercurio que emiten radiación UV de 254 nm (UVP Pen-ray 11SC-1 90-0012-01) y tres lámparas fluorescentes de 8 W. Dicho reactor cuenta con un puerto de muestreo conectado a un cromatógrafo de gases para medir en línea la evolución de productos gaseosos como el hidrógeno, y registrar los datos a través de una computadora. Adicionalmente se cuenta con un puerto de muestreo de líquidos, manómetro y un termopar. En la Figura 2.3 se muestra dicho sistema experimental instalado en el Instituto de Ingeniería de la UNAM.

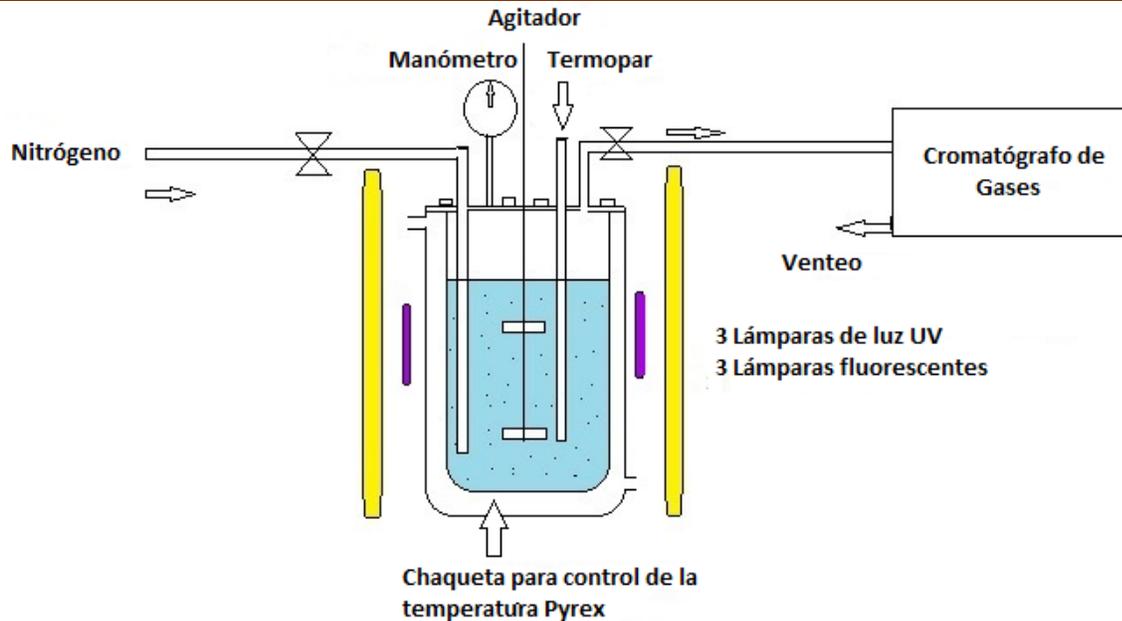


Figura 2.3 Sistema experimental con irradiación de luz UV.

Al inicio de las pruebas se colocaron 400 mL de la disolución preparada al 1, 5.5 o 10% volumen de ácido acético en agua destilada correspondiente al diseño experimental. Posteriormente, se burbujeó flujo de nitrógeno a una presión manométrica de 6 psi en el reactor con una agitación de 450 rpm por una hora para desplazar el oxígeno en la solución y en la atmósfera del reactor, todo esto para favorecer la evolución fotocatalítica de hidrógeno. Los muestreos de gases y de líquido se hicieron al inicio y final de las reacciones. Adicionalmente se midió pH y el hierro lixiviado en las disoluciones de reacción iniciales y finales.

La mineralización del ácido acético se siguió a través de la determinación de Carbono Orgánico Total (TOC-L, Shimadzu) y la producción de hidrógeno se cuantificó a través de Cromatografía de Gases (GC-System 2014, Shimadzu).

2.5.2 Comparación de escoria *versus* Pt/TiO₂ con irradiación UV

Para determinar el desempeño de la escoria, bajo irradiación UV para la degradación del ácido acético con una producción simultánea de hidrógeno, se realizaron pruebas comparativas utilizando el fotocatalizador Pt/TiO₂ bajo las mismas condiciones experimentales de la reacción número 12, descrita en la Tabla 2.6 Reacciones adicionales realizadas”.

2.5.3 Pruebas de degradación de ácido acético con producción simultánea de hidrógeno usando irradiación solar simulada

2.5.3.1 Sistema y método experimental

Con el fin de poder disminuir costos del proceso y, en un momento dado, incrementar la eficiencia del mismo, se realizaron pruebas de la actividad fotocatalítica para degradación de ácido acético con una producción simultánea de hidrógeno bajo condiciones de irradiación solar simulada en la Universidad de Missouri-Kansas City (UMKC) con una lámpara de Xenón de 150 W, alimentada con una fuente de poder Newport 69907. La salida de luz de la lámpara de Xenón se corrige para asemejarse al espectro solar con un filtro 1.5 A.M. Global (Newport 81094). Este filtro cumple con el estándar ASTM E892 (contempla radiación directa y difusa cuando el sol está a un ángulo 48.2° del cenit, representativo de los Estados Unidos). Opcionalmente se puede colocar un filtro para evitar el paso de la radiación UV.

Una muestra de la escoria acondicionada en el Instituto de Ingeniería (EC), se llevó a la UMKC donde se probó directamente (Reacción A y B) o se sometió a un tratamiento de desbaste mecánico en un molino de bolas por periodos de tiempo de 5 y 20 minutos (Reacciones C a F) con el objetivo de explorar el efecto de la disminución del tamaño de partícula sobre la actividad fotocatalítica. En dicha universidad no se contaba con el equipo para determinación de Carbono Orgánico Total y sólo se pudo medir la producción de hidrógeno. En este punto ya se había realizado el análisis estadístico de los resultados del diseño experimental, por lo que se probó la condición en la que se tiene (según el modelo estadístico) la mayor degradación de ácido acético con una producción simultánea de hidrógeno en la región estudiada bajo irradiación UV. La concentración de ácido acético fue de 1% volumen y la dosis de catalizador de 0.6 g/L. Las reacciones se presentan en la Tabla 2.7.

Tabla 2.7 Condiciones de las reacciones realizadas en la UMKC

Reacción	Molienda	Irradiación			Tiempo de irradiación (h)
		Lámpara 150W	Xe	Filtro 1.5 A.M	
A	No	X			22
B	No	X			4
C	5 min	X			22
D	20 min	X			5
E	20 min	X		X	22
F	20 min	X		X	4

Al inicio de cada prueba se colocaron 100 mL de una solución de ácido acético preparada al 1% en volumen en agua deionizada, con 0.6 g/L de escoria en una botella de vidrio Kimble KIMAX con capacidad de 260 mL, el cual en su tapa contaba con aditamentos herméticos que permitían el flujo de gases (al acoplarlos) o el cierre al flujo (al desacoplarlos) (Figura 2.4). A continuación se burbujeó gas argón durante 20 minutos para desplazar el aire presente en la muestra. Posteriormente, se colocó la botella de modo que la irradiación llegara por la parte inferior, en donde se encontraba sedimentada la escoria ya que no se contaba con un sistema de agitación. Se midió la cantidad de hidrógeno generado cada dos horas con un cromatógrafo de gases Agilent 490 micro GC.

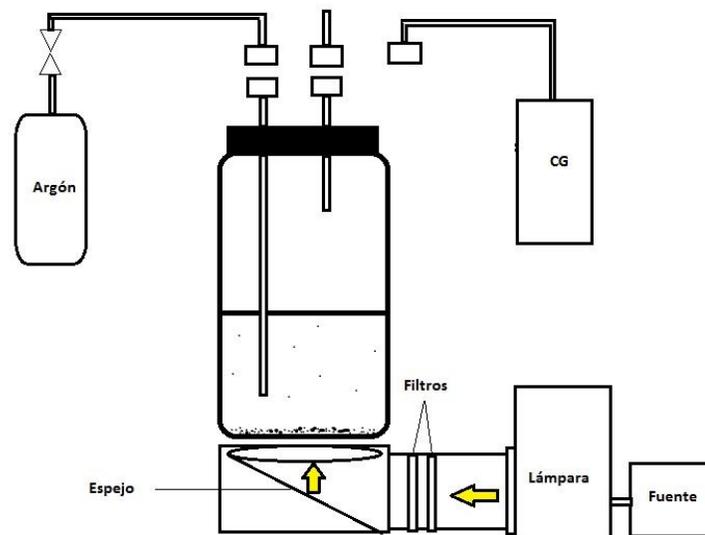


Figura 2.4 Sistema experimental de la Universidad de Missouri-Kansas City

2.6. Técnicas Analíticas

a) Técnica para la determinación de composición química elemental: Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Para la determinación de composición química elemental se utilizó fluorescencia de rayos X con un espectrómetro secuencial de rayos X (Siemens SRS 3000) equipado con tubo de rodio y ventana de berilio de 125 micras. La determinación semicuantitativa de elementos mayores (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K y P) medidos en perla fue reportada como % de óxidos y pérdida por calcinación. El análisis cuantitativo de elementos traza (Rb, Sr, Ba, Y, Zr, Nb, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Th y Pb) medidos en tableta prensada fue reportado como ppm. Para la fusión se utilizó

tetraborato de litio como fundente y 10% de la muestra en polvo. Para el prensado de los polvos se usaron 5.6 g de muestra y 1 g de cera-C (Hoechst) micropolvo como agente aglutinante.

b) Técnica para la determinación de fases cristalinas: Difracción de Rayos X (DRX)

Para identificar las fases presentes se utilizó un Equipo Bruker D8 Advance con radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) por el método de polvo. Los difractogramas se obtuvieron en el rango angular (2θ) de 10° a 70° con un tamaño de paso de 0.02° , las fases cristalinas se identificaron con ayuda de las tarjetas clasificadas del *Joint Committee of Powder Diffraction Standard* (J.C.P.D.S.).

c) Técnica para la observación de la morfología superficial, microanálisis elemental y tamaño de partícula puntual: MEB con EDS

La morfología del dióxido de titanio P25, del fotocatalizador sintetizado Pt/TiO_2 y de la escoria se observaron por microscopía electrónica de barrido con un microscopio JEOL, JSM-7600F el cual está adaptado para realizar microanálisis de espectroscopia de Rayos X por dispersión de energía (XEDS) para obtener un análisis químico elemental localizado.

d) Técnica para la determinación del tamaño de partícula de Pt: Microscopía Electrónica de Transmisión: MET

Con el propósito de identificar y medir el tamaño de partícula del platino soportado, el catalizador Pt/TiO_2 fue analizado por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) con un microscopio JEOL, JEM-2010. Previo al análisis la muestra se suspendió en etanol y se dispersó con ultrasonido. Para determinar el diámetro promedio de las partículas soportadas en cada muestra se analizaron las micrografías obtenidas con el software ImageJ.

e) Técnica para la determinación área superficial específica: adsorción física de N_2

El área superficial específica se determinó mediante la técnica de adsorción física de N_2 . Las isotermas de adsorción se obtuvieron en un equipo Bel-Sorp mini II, Bel-Japan Inc. En cada corrida se midió la presión atmosférica y también se realizó la corrección de la no-idealidad del gas mediante el coeficiente de correlación virial. Previo al análisis las muestras se pretrataron con flujo de N_2 a 100°C por 12 h para limpiar la superficie. Todas las muestras se midieron por duplicado.

f) Técnica para la determinación de la energía de brecha: espectroscopia de UV-Vis con reflectancia difusa

Para determinar este parámetro, la escoria se compactó en el portamuestras de teflón con ventana de cuarzo y posteriormente se analizó con un aditamento de reflectancia difusa para sólidos en un espectrómetro Varian, Cary 500. Para el análisis se utilizó un rango de longitud de onda de 200 a 2500 nm. En los espectros DRS, se representa F(R) respecto a la longitud de onda, siendo F(R) la función Kubelka-Munk (K-M)

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = F(R_{\infty})$$

Donde:

K = Coeficiente de absorción de K-M

S = Coeficiente de dispersión de K-M

R_{∞} = $R_{muestra} / R_{estandar}$

La transformación del espectro de reflectancia difusa a su equivalente en unidades de absorbancia se logra suponiendo que el coeficiente de dispersión S es constante a cualquier longitud de onda, en tal caso $K=2*$ coeficiente de absorción (α). Este coeficiente de absorción está relacionado con el *band gap* de la siguiente manera:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = C_1 (h\nu - E_g)$$

Donde:

h = Constante de Plank

ν = frecuencia de oscilación

α = coeficiente de absorción

E_g = *band gap*

C_1 = constante de proporcionalidad

n = constante relacionada al modo de transición

$$[F(R_{\infty})h\nu]^{1/n} = C_2 (h\nu - E_g)$$

Para estimar el band gap óptico y el modo de transición de un semiconductor se realizó un gráfico con los datos obtenidos con la espectroscopia de reflectancia difusa a diferentes longitudes de onda de $[F(R_{\infty})hv]^{1/n}$ contra hv . En dicho gráfico se traza una línea tangente al punto de inflexión y el punto intersección de la línea tangente y el eje horizontal corresponde al valor *band gap*. En el anexo A6 se presenta un mayor detalle al respecto.

**g) Técnica para la determinación de la mineralización de compuestos orgánicos:
carbono orgánico total**

Con el fin de seguir la mineralización del proceso de degradación del ácido acético se llevó a cabo la determinación de carbono orgánico total. Específicamente se midió el carbono orgánico no purgable que es la fracción de COT no extraída por eliminación de gases. Este parámetro representa el contenido de los compuestos orgánicos en una muestra acuosa. El equipo usado fue el TOC-L, Shimadzu. Debido a la alta carga orgánica de las disoluciones preparadas para los experimentos se tuvo que hacer diluciones de 1 mL de muestra aforadas a 100 mL de agua destilada y se midieron con una curva de calibración de 0-1000 mg/L preparada con biftalato de potasio.

h) Técnica cromatográfica para la determinación de hidrógeno

En el Instituto de Ingeniería UNAM la producción de hidrógeno se cuantificó a través de Cromatografía de Gases (GC-System 2014, Shimadzu) equipado con un detector de conductividad térmica que opera a 50°C con 100 mA de corriente. Las condiciones analíticas fueron: nitrógeno (pureza 99.999%) como gas acarreador y dos columnas, una de malla molecular de 5 Å y otra marca Supelco 80/100 HayEsep T de 2m x 1/8 in de diámetro externo x 2.1 mm de diámetro interno, con polímero poroso como adsorbente (esta última columna es adecuada para hidrocarburos ligeros y permitió detectar y cuantificar metano). La temperatura de operación fue de 50 °C para ambas columnas. La curva de calibración de hidrógeno se realizó con muestras de 1, 2 y 3 % en volumen.

En la universidad de Missouri-Kansas City, la cantidad de hidrógeno producido se determinó también por la técnica de cromatografía de gases (Agilent Technologies 490 micro GC) con detector de conductividad térmica, argón como gas acarreador y una columna de malla molecular de 5 Å. La identificación y cuantificación se realizó con una muestra de hidrógeno puro.

i) Técnica para la determinación del contenido de Fe lixiviado

La cantidad total de Fe lixiviado en la solución se determinó mediante un Kit Merck (Spectroquant #1.14761.0001). Éste funciona bajo el principio de que el anión tioglicolato es un fuerte agente complejante de Fe. Dicho anión se compleja tanto con iones de hierro (II) como iones de hierro (III) y reduce a este último por una transferencia electrónica intramolecular a Fe (II). El complejo formado entre el anión tioglicolato y los iones Fe presenta una coloración violeta que permite determinar la concentración de hierro total fotométricamente. Para tal efecto se utilizó un espectrofotómetro Merck Spectroquant Nova 60. El intervalo de medición del kit de hierro es de 0.05–5 mg/L de Fe, con un límite de detección y sensibilidad de 0.05 y 0.02 mg/L, respectivamente. Las mediciones se realizaron al inicio de la reacción y al final de la misma.

CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Caracterización de fotocatalizadores

3.1.1 Composición química elemental

- Escoria

La Tabla 3.1 muestra el análisis elemental, obtenido por fluorescencia de rayos X, de tipo semicuantitativo para los elementos mayoritarios, y cuantitativo para los elementos traza. Se observa que el elemento presente en mayor proporción es hierro, seguido por silicio y en menor porcentaje aluminio, azufre y potasio. Los principales elementos traza fueron cobre y zinc. Como era de esperarse se encuentran también metales pesados y metaloides. La presencia de torio (elemento radiactivo) en cantidades de por lo menos tres veces de la cantidad presente en el suelo de manera natural (alrededor de 6 ppm promedio, según la Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades, de los Estados Unidos) no se había reportado en los estudios previos del Instituto de Ingeniería y pudiera explicarse por el proceso de concentración del mineral en la metalurgia del cobre.

Tabla 3.1 Análisis elemental de la escoria de cobre utilizada en este estudio

<i>Elementos mayoritarios como óxidos</i>	Fe₂O₃	SiO₂	Al₂O₃	SO₃	K₂O	CaO	TiO₂	MgO
<i>% peso.</i>	60.895	25.775	4.185	1.271	1.136	0.459	0.312	0.266
<i>Elementos mayoritarios como óxidos</i>	Na₂O	BaO	Sb₂O₃	As₂O₃	P₂O₅	MnO	Pérdidas por calcinación	
<i>% peso</i>	0.251	0.117	0.111	0.088	0.073	0.047	5.014	
<i>Elementos traza</i>	Zn	Cu	Mo	Pb	Ba	Co	Cr	Zr
<i>ppm</i>	16148	15158	4909	1036	548	328	279	110
<i>Elementos traza</i>	Rb	Ni	Sr	V	Th	Y	Nb	
<i>ppm</i>	64	42.3	46	25.2	21	16	6.8	

Para el fotocatalizador Pt/TiO₂ no aplica el análisis elemental porque es conocido.

3.1.2 Fases cristalinas presentes

- Escoria

En la Figura 3.1, se muestran los patrones de difracción desfasados de las escorias. La muestra marcada como EC corresponde a la escoria que atravesó la malla 400 y que se usó en el Instituto de Ingeniería, las muestras EC5 y EC20 corresponden a la escoria que atravesó la malla 400 y con

una molienda adicional de 5 minutos y 20 minutos respectivamente. Las fases identificadas Tabla 3.2 fueron las mismas en todas las muestras por lo que el tratamiento en el molino de bolas al parecer no causó ningún cambio de fase.

Tabla 3.2 Fases cristalinas identificadas en el análisis comparativo para todas las muestras usando ánodo de cobre

Fase cristalina	Fórmula
Fayalita	Fe_2SiO_4
Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_{1.966}\text{O}_{2.963}$
Magnesioferrita	MgFe_2O_4

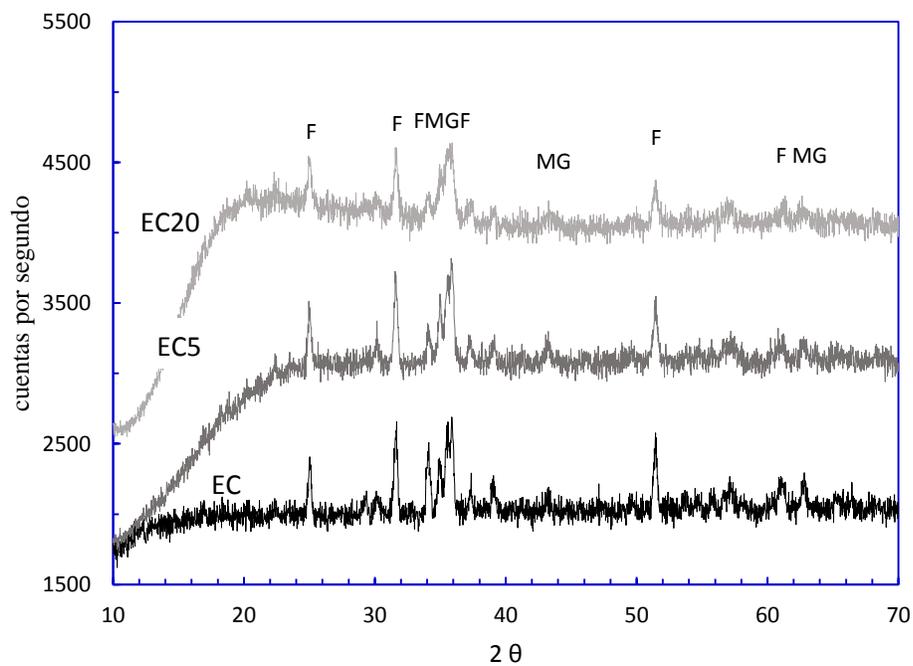


Figura 3.1 Patrones de difracción de la escoria de cobre y muestras molidas en la UMKC 5 y 20 min (F=fayalita; M=magnesioferrita; G= maghemita)

- Pt/TiO₂

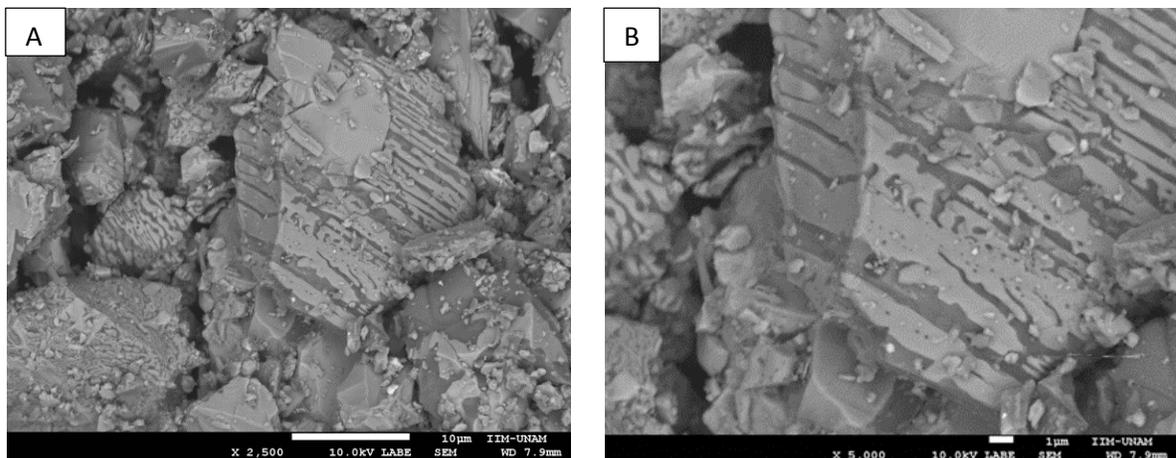
El TiO₂ P25 comercial está constituido por las fases cristalinas anatasa y rutilo en un rango de proporción 70:30 a 80:20, lo cual ha sido ampliamente reportado (Ohtani *et al.*, 2010). La baja cantidad de Pt depositado en su superficie no puede detectarse por este método.

3.1.3 Morfología superficial, microanálisis elemental y tamaño de partícula

- Escoria

La Figura 3.2 presenta las micrográficas obtenidas con electrones retrodispersados para las muestras de escoria de cobre utilizadas. Las marcadas con las letras A y B corresponden a la escoria de cobre que pasó a través de la malla 400 (denominada como EC); en ellas podemos observar de manera general que se compone de granos angulares grandes no uniformes, sobre las que se observan principalmente dos tipos de composiciones químicas (zonas claras y oscuras, señaladas por las flechas). Además se observan pequeñas partículas más brillantes, los cuales contienen elementos con mayor número atómico.

Las micrográficas marcadas como C y D corresponden a la escoria EC5. De manera general se observan granos angulares y granos redondeados de un menor tamaño a los mostrados para EC. En la Figura 3.3 se presenta un panorama más completo usando también electrones secundarios con el fin de observar el relieve que presentan las partículas, en este caso se muestra la reducción de tamaño que sufren los granos de escoria.



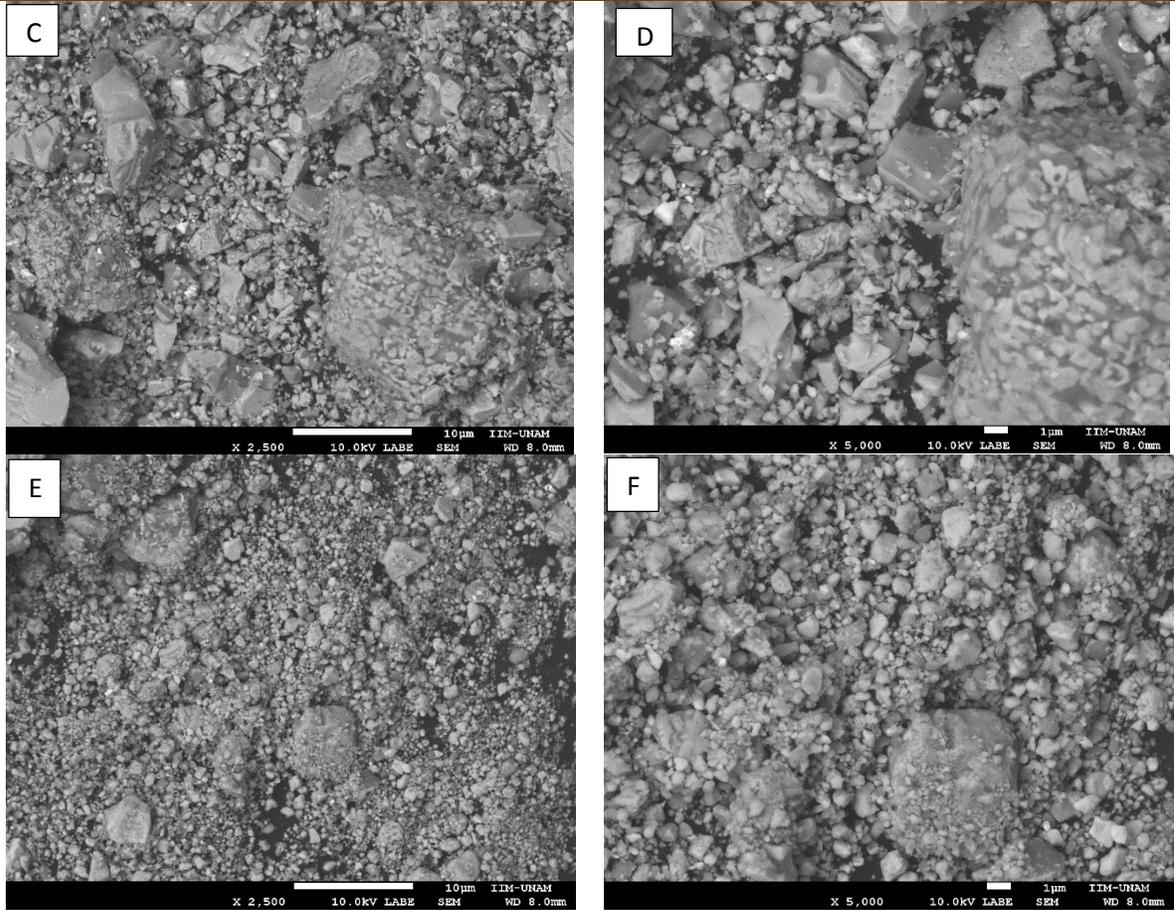


Figura 3.2 Micrografías usando electrones retrodispersados con 2500 aumentos (izquierda) y 5000 aumentos (derecha)

A y B: Escoria de cobre que atravesó la malla 400, C y D: escoria de cobre sometida a desbaste mecánico 5 minutos en molino de bolas y E y F: escoria sometida a desbaste mecánico 20 minutos en molino de bolas

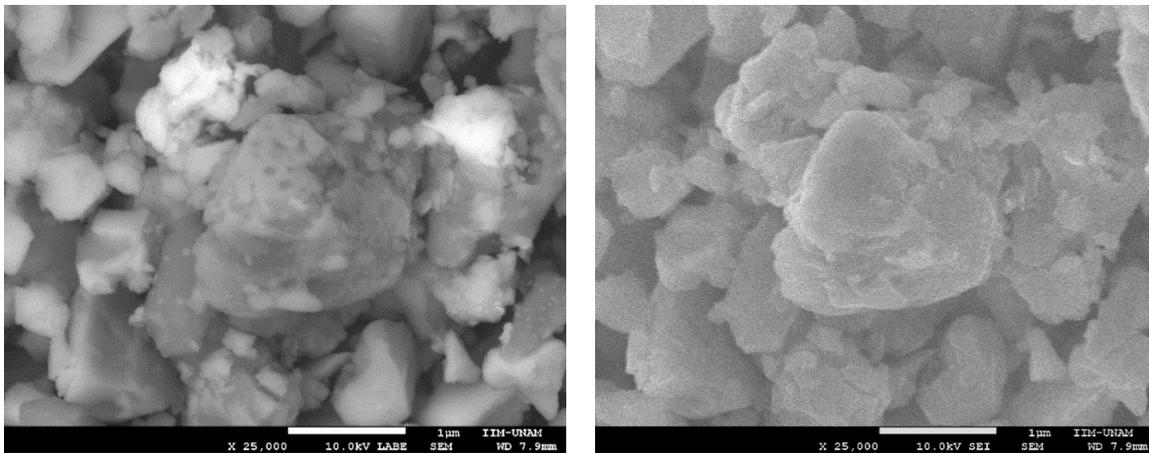


Figura 3.3. Micrografías de la EC5 con electrones retrodispersados (izquierda) y secundarios (derecha).

En las micrografías E y F (Figura 3.2) correspondientes a la EC20, se observan granos redondeados ocasionados por el mayor tiempo de desbaste mecánico y ya no es posible diferenciar con claridad las dos composiciones predominantes. En la Figura 3.4 se puede observar con mayor aumento la distribución de composición química, (figuras de la izquierda). También se puede observar el relieve que presentan los granos (figuras de la derecha).

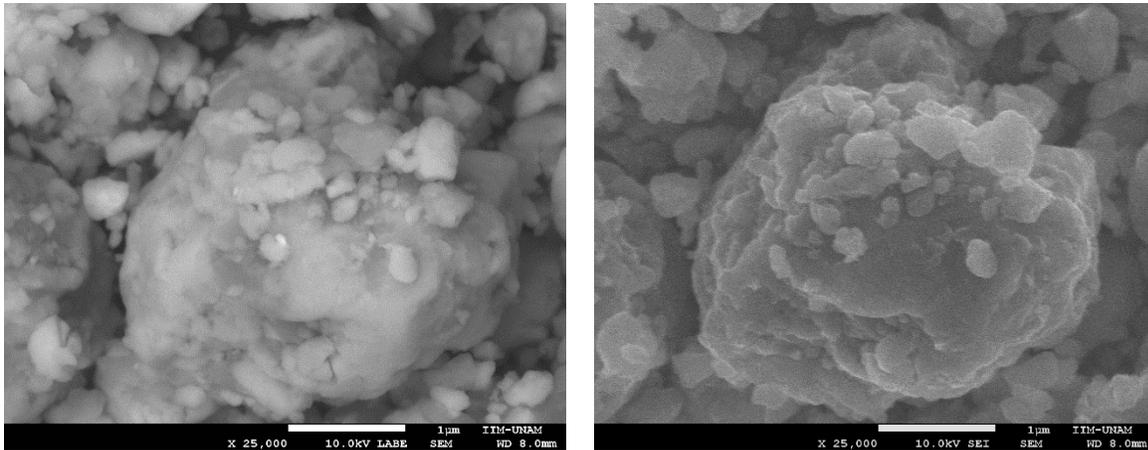


Figura 3.4 Micrografías de la EC20 con electrones retrodispersados (izquierda) y secundarios (derecha)

- Pt/TiO₂

En la Figura 3.5 se observan las micrografías obtenidas con electrones secundarios por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Se observan los macroporos interpartículas formados por los aglomerados, no se observó un efecto significativo sobre la morfología del TiO₂ P25 debido a la deposición de las partículas de Pt. Los análisis de EDS reportaron contenidos de 1% en peso de Pt en el catalizador.

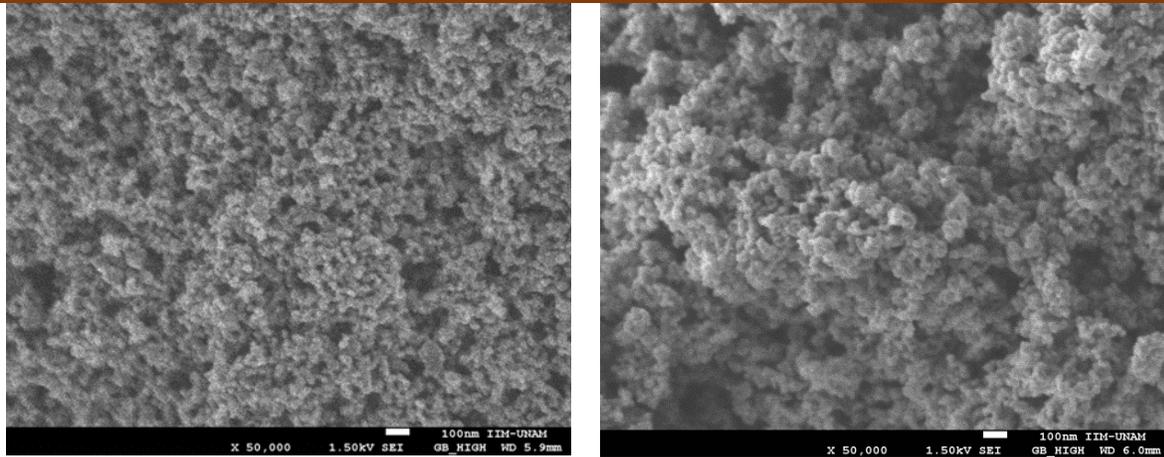


Figura 3.5 Micrografías obtenidas por MEB con electrones secundarios de TiO_2 (izquierda) y del Pt/TiO_2 (derecha)

En la Figura 3.6 se presentan las micrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) con electrones retrodispersados del catalizador Pt/TiO_2 en campo oscuro. En las micrografías obtenidas se observaron las nanopartículas de Pt depositadas sobre la superficie de los cristales de TiO_2 P25. En la micrografía A de la misma figura se observaron tres nanopartículas de Pt de tamaños 2.1, 1.3 y 1.1 nm respectivamente. En la micrografía B se observaron dos nanopartículas de Pt depositadas de tamaños 2.3 y 0.9 nm. Las observaciones sugieren que el método de síntesis empleado favoreció la formación de nanopartículas de Pt altamente dispersas. Las observaciones presentadas sobre este catalizador han sido descritas recientemente con más detalle por Hernández (2015).

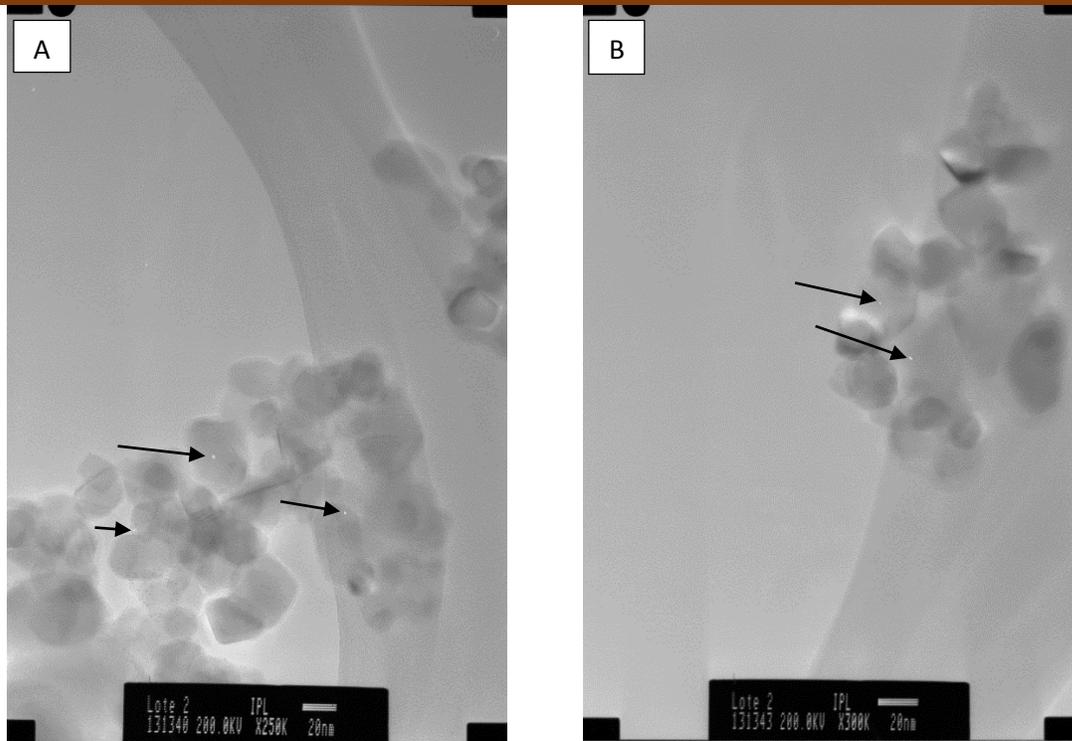


Figura 3.6 Micrográficas por MET del Pt/TiO₂ señalando las partículas de Pt soportadas en el TiO₂

3.1.4 Área superficial específica

En la Tabla 3.3 se presentan los resultados del área superficial específica para los cuatro fotocatalizadores utilizados. El Pt/TiO₂ presenta un área superficial casi 60 veces superior a la de la escoria (EC). En este caso, se consideró oportuno analizar las escorias EC5 y EC20 ya que el proceso de molienda afecta el valor del área superficial específica, como se pudo verificar; en particular, el área de la EC20 aumentó casi cuatro veces respecto a la de EC que no fue molida.

Tabla 3.3 Valores de área superficial específica obtenidos para los fotocatalizador

Material	Área (m ² /g)
Pt/TiO ₂	46.452
EC	0.807
EC5	1.639
EC20	3.009

3.1.5 Banda prohibida o Brecha de energía entre las bandas (*Band Gap*)

La Figura 3.7 muestra el espectro de reflectancia difusa para las escorias, se puede observar que EC y EC5 son semejantes con respecto a la región de longitud de onda de mayor decaimiento de luz incidente, sin embargo, el decaimiento que presenta EC5 es mayor, esto es considerable sabiendo que el decaimiento es de tipo logarítmico (Ohtani, 2010). Por su parte EC20 muestra un mayor decaimiento que EC5 y un desplazamiento de absorción hacía la región visible. El cambio en el valor del *band gap* no puede atribuirse a un menor tamaño de partícula ya que lo común es observar aumento de este parámetro al disminuir el tamaño de partícula (Elices, 2012).

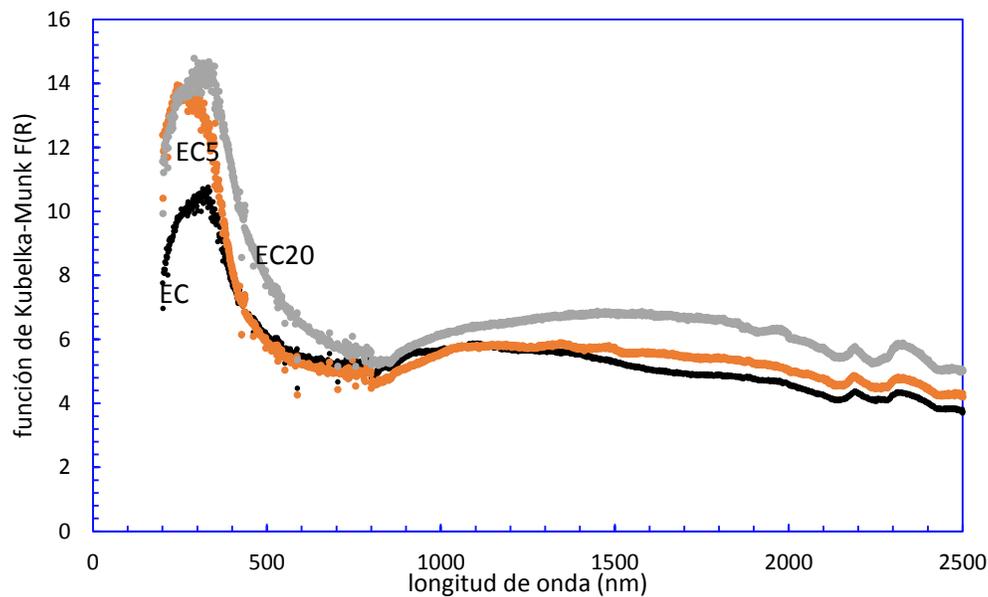


Figura 3.7 Espectro de reflectancia difusa de EC, EC5 y EC20

En la Figura 3.8 se presenta la determinación de la brecha de energía entre las bandas por el método Tauc (Ohtani, 2010; Escobar *et al.*, 2007; Tauc *et al.*, 1966) para las muestras de escoria. Se observa que EC5 tiene un *band gap* mayor que EC y que EC20 tiene el valor de *band gap* más bajo de las tres muestras.

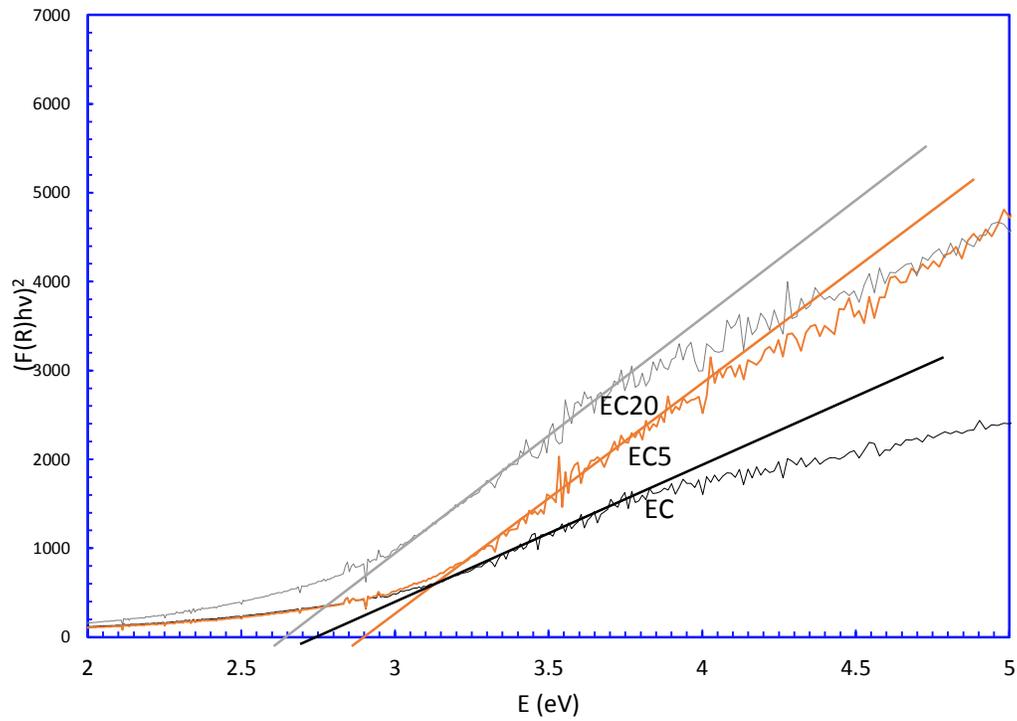


Figura 3.8 Determinación de la energía de brecha entre las bandas para la escoria por el método Tauc

Por otra parte, en la Figura 3.9 se presenta la determinación gráfica de la energía de brecha (Band gap) para el fotocatalizador de referencia Pt/TiO₂.

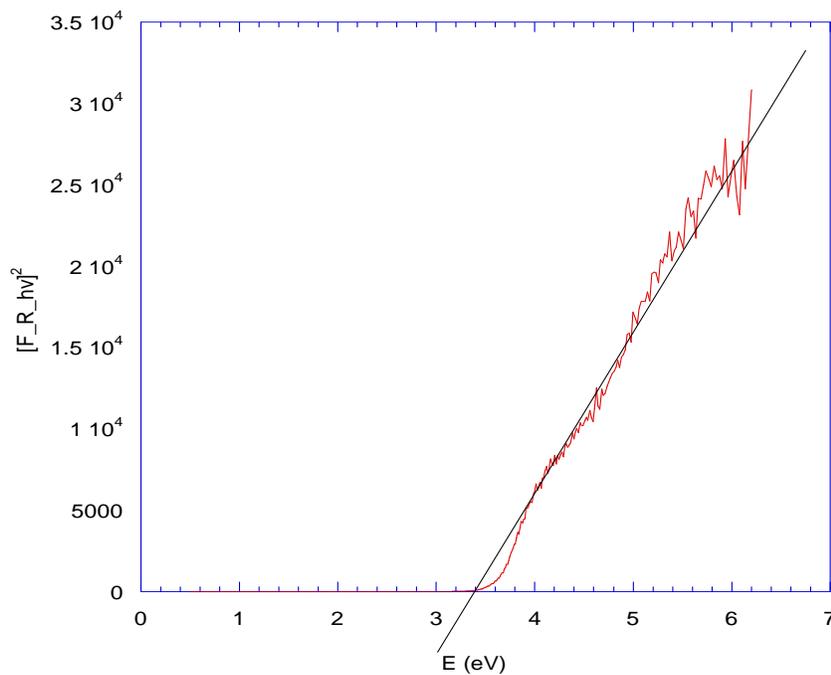


Figura 3.9 Determinación de la energía de brecha para Pt/TiO₂ por el método Tauc

En la Tabla 3.4 se muestran los valores obtenidos, así como la longitud de onda (λ) de los fotones necesaria para provocar la excitación del semiconductor. Como era de esperarse, los fotones que excitan al Pt/TiO₂ corresponden a la región UV, en cambio la escoria de cobre tiene la capacidad de absorber también fotones de la región visible, lo que posibilita la aplicación de la luz solar para que este material presente actividad fotocatalítica. También es importante mencionar que de acuerdo a estos resultados la escoria EC20 absorbe cerca de la región que tiene la mayor proporción en el rango visible del espectro solar (Figura 1.15).

Tabla 3.4 Valores de energía de brecha obtenidos para los fotocatalizadores

Material	Energía de brecha (Band Gap)	λ de los fotones que provocan excitación en el material (nm)
Pt/TiO ₂	3.40	≤ 365
EC	2.75	≤ 451
EC5	2.90	≤ 428
EC20	2.65	≤ 468

3.2 Pruebas de degradación de ácido acético con una producción simultánea de hidrógeno

3.2.1 Pruebas de degradación de ácido acético con una producción simultánea de hidrógeno usando irradiación UV

3.2.1.1 Remoción de Carbono Orgánico Total (COT)

En la Figura 3.10 se presentan los resultados para remoción de Carbono Orgánico Total (COT) de las reacciones realizadas. Para analizar estos datos se aplicó un análisis de varianza (ANOVA) mediante el paquete de cómputo STATGRAPHICS Centurion© XVII, con el fin de determinar de los factores estudiados los que afectan significativamente y de qué manera el proceso de mineralización fotocatalítica.

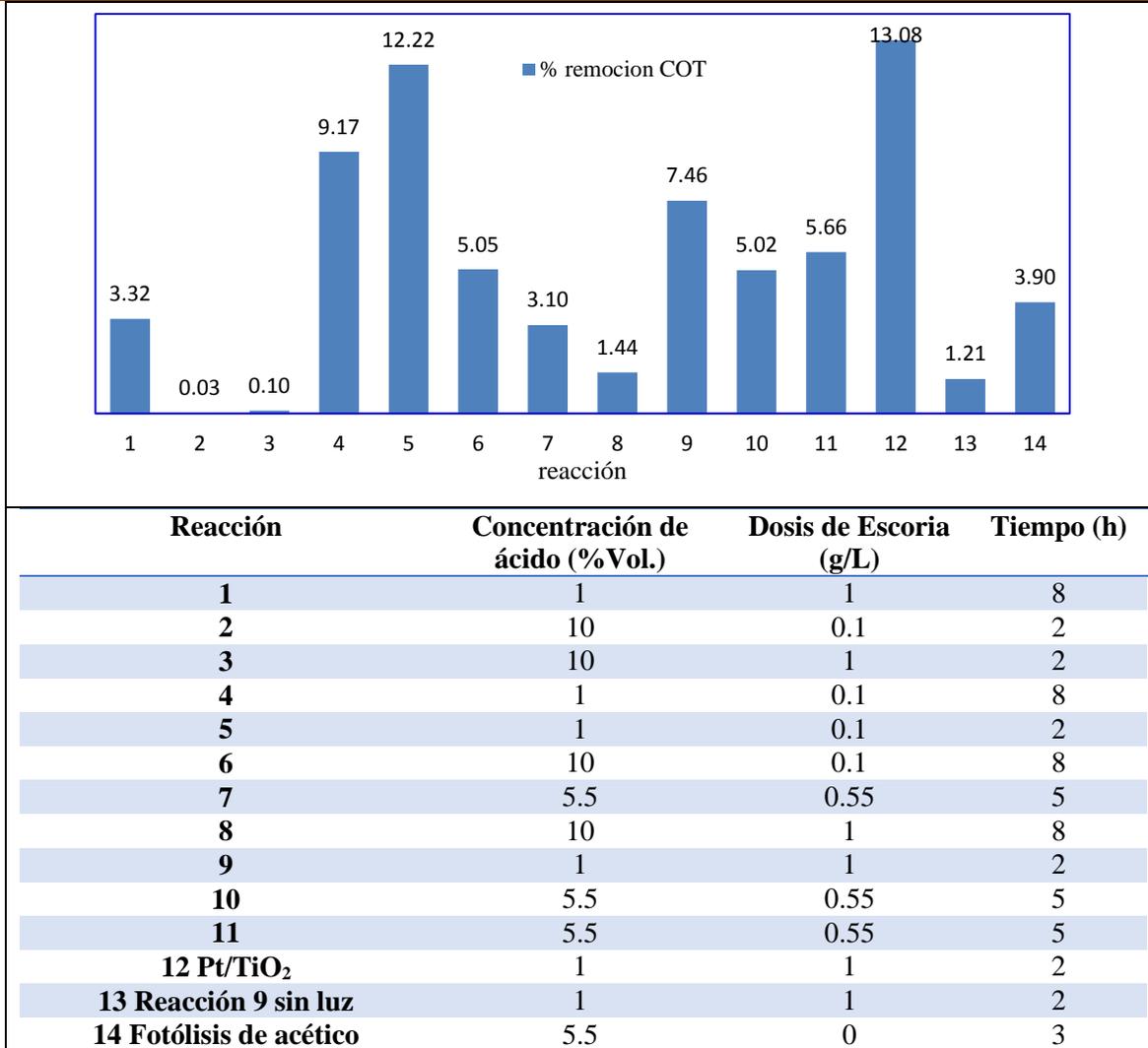


Figura 3.10 Porcentaje de remoción de Carbono Orgánico Total (COT) para las reacciones de degradación fotocatalítica de ácido acético con irradiación UV, realizadas con base en un diseño experimental así como resultados de las reacciones adicionales.

En la Tabla 3.5 se muestran los resultados del análisis de varianza (ANOVA), los cuales son la fuente para la elaboración del Diagrama de Pareto de los efectos estandarizados.

Tabla 3.5 Análisis de Varianza para la remoción de COT

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:[ácido acético]	81.6003	1	81.6003	72.04	0.0011
B:dosis de escoria	25.0278	1	25.0278	22.10	0.0093
C:tiempo	0.0861125	1	0.0861125	0.08	0.7964
AB	6.24811	1	6.24811	5.52	0.0786
AC	22.9503	1	22.9503	20.26	0.0108
BC	2.84411	1	2.84411	2.51	0.1882
Error total	4.53072	4	1.13268		
Total (corr.)	143.287	10			
$r^2=92.1\%$					

En el diagrama de Pareto de la Figura 3.11 se observa que la concentración de ácido acético, la concentración de escoria y la interacción concentración de acético-tiempo son las variables que controlan el proceso de mineralización del ácido acético, también se observa que la disminución del valor de los factores A y B, aumenta la mineralización, es decir, las concentraciones bajas de ácido y dosis bajas de escoria favorecen la mineralización del ácido acético.

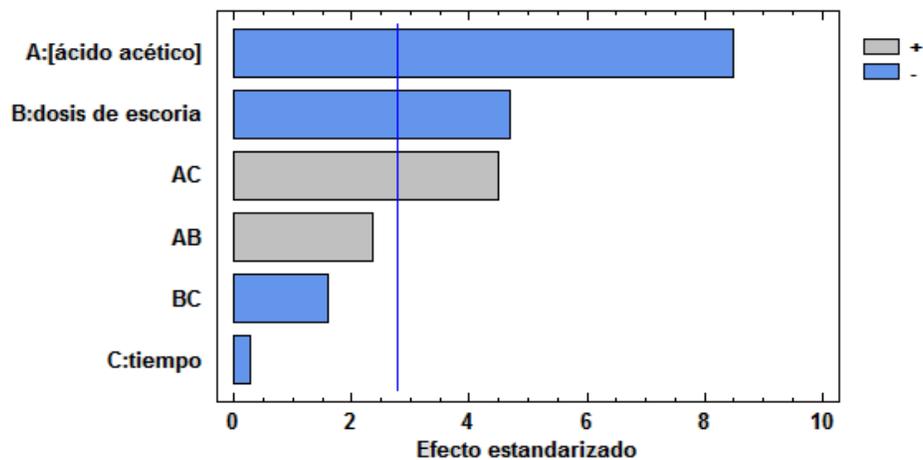


Figura 3.11 Diagrama de Pareto estandarizado para la remoción de COT

El modelo estadístico ajustado es el siguiente:

% Remoción de COT = $14.573 - 1.577 * [\text{ácido acético}] - 4.123 * \text{dosis de escoria} - 0.482 * \text{tiempo} + 0.436 * [\text{ácido acético}] * \text{dosis de escoria} + 0.125 * [\text{ácido acético}] * \text{tiempo} - 0.442 * \text{dosis de escoria} * \text{tiempo}$.

Por otra parte, la remoción de COT de 3.9% obtenida en la reacción 14 (usando 5.5% vol. de CH₃COOH y 3 horas de irradiación en ausencia de escoria) permite determinar que la fotólisis de CH₃COOH contribuye a la mineralización alcanzada en el sistema.

Para comprobar si la luz UV con $\lambda_{\text{máx}} = 254 \text{ nm}$ del sistema (Figura 3.12) es capaz de descomponer el ácido acético en la solución acuosa sin la presencia de escoria (fotólisis) se realizaron los cálculos de acuerdo a la energía de los enlaces presentes en la molécula de ácido acético (Tabla 3.6).

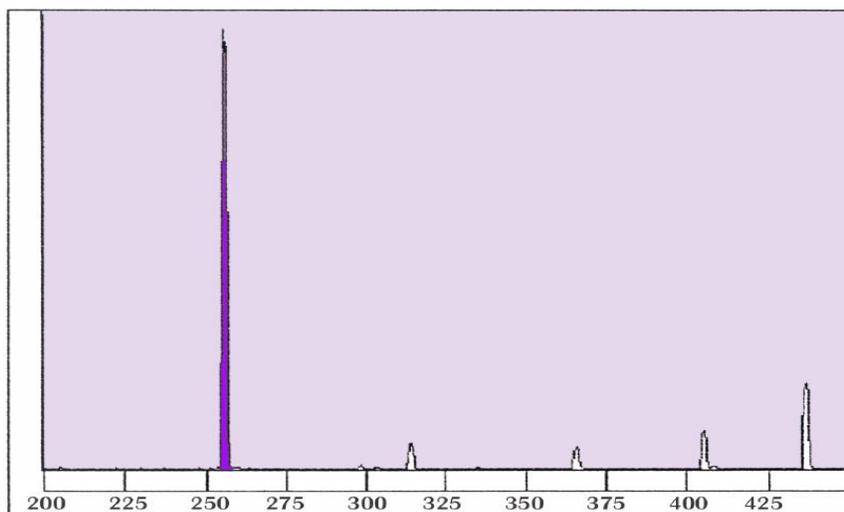


Figura 3.12 Carta espectral de las lámparas UV usadas (<http://www.uvp.com/pdf/254.pdf>)

Tabla 3.6 Entalpías de los enlaces presentes en la molécula de ácido acético (Brown et al., 2014) y λ de los fotones necesaria para romper sus enlaces de acuerdo a los cálculos realizados

Enlace	Entalpías de enlace promedio (kJ/mol)	longitudes de onda λ de los fotones que pueden romper el enlace
C-C	348	≤ 344
C-H	413	≤ 289
C=O	799	≤ 149
C-O	358	≤ 334
O-H	463	≤ 258

A continuación se presenta el cálculo realizado. La energía necesaria para romper el enlace C-C de una molécula de ácido acético viene dada por:

$$E = \left(348 \times 10^3 \frac{J}{mol} \right) \left(\frac{1 \text{ mol}}{6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas}} \right) = 5.779 \times 10^{-19} \frac{J}{\text{molécula}}$$

Empleando la ecuación de Planck y la relación entre frecuencia y longitud de onda.

$$E = h\nu \quad \nu = \frac{c}{\lambda}$$

Donde:

h=Constante de Planck

ν = frecuencia

c= velocidad de la luz

λ = longitud de onda

Combinando las ecuaciones

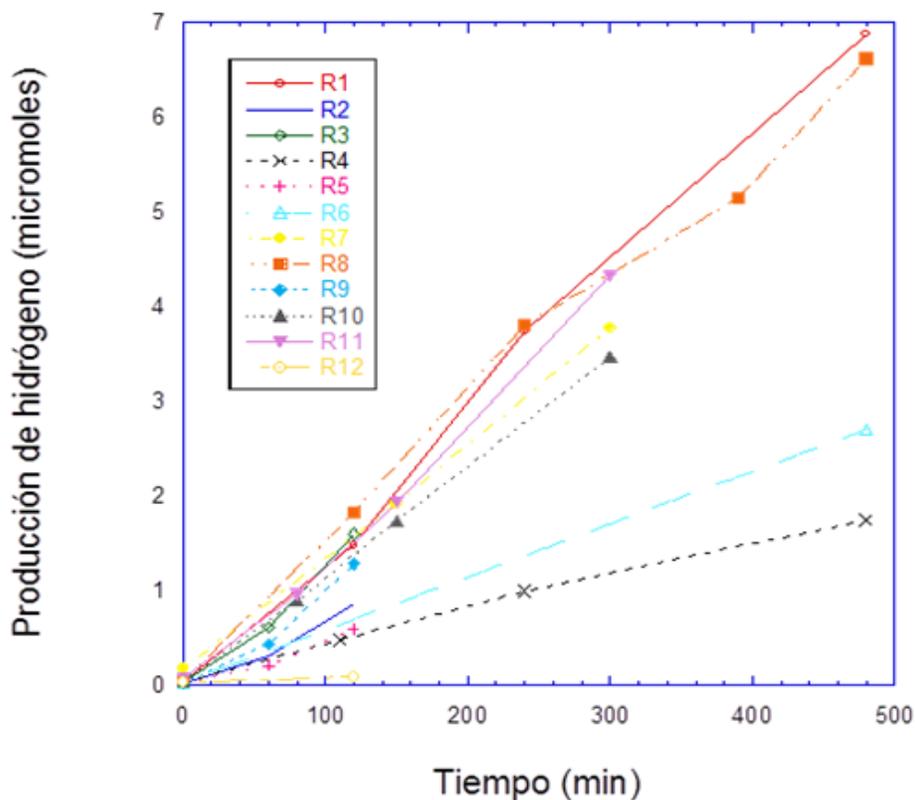
$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{6.626 \times 10^{-34} J \cdot s \times 3 \times 10^8 \frac{m}{s}}{5.779 \times 10^{-19} J} = 3.44 \times 10^{-7} m = \mathbf{344 \text{ nm}}$$

Se observa que el único enlace que no es susceptible de romperse con fotones de 254 nm es el de C=O, por lo que se corrobora que en el sistema de reacción se presenta también fotólisis.

Para evitar esta interferencia para futuras investigaciones que busquen desarrollar aplicaciones solares se recomienda el uso de lámparas que emitan fotones de menor energía. Para superar estas limitantes más adelante se llevaron a cabo algunas pruebas bajo radiación solar simulada, las cuales se presentarán en la sección 3.2.2.

3.2.1.2 Producción simultánea de hidrógeno

En la Figura 3.13 se muestran los resultados experimentales obtenidos para la producción de hidrógeno en las reacciones realizadas de acuerdo al diseño experimental descrito en la sección 2.5.1.1.



Reacción	Concentración de ácido (%Vol.)	Dosis de Escoria (g/L)	Tiempo (h)
1	1	1	8
2	10	0.1	2
3	10	1	2
4	1	0.1	8
5	1	0.1	2
6	10	0.1	8
7	5.5	0.55	5
8	10	1	8
9	1	1	2
10	5.5	0.55	5
11	5.5	0.55	5
12 Pt/TiO ₂	1	1	2

Figura 3.13 Producción de hidrógeno en función del tiempo para las reacciones de degradación fotocatalítica de ácido acético con irradiación UV, realizadas con base en un diseño experimental.

En la mayoría de las reacciones se tomó por lo menos un punto intermedio en la reacción para tener mejor idea del comportamiento del sistema. También se llevó a cabo una reacción para descartar la fotólisis de la molécula de agua en el sistema, la cual pudiera tener influencia en la producción de hidrógeno, resultando en una producción nula de gases. Se observa que existe una diferencia significativa sobre la producción de hidrógeno de las reacciones en las que se empleó 0.1 g/L de

escoria y en las que usó una dosis mayor (0.55 y 1 g/L). En cambio, entre estas dos últimas concentraciones de escoria usadas no se observa una gran diferencia, por lo que en este tipo de proceso no se podría normalizar con base en la dosis de fotocatalizador. También se puede observar en todas las reacciones que la cantidad de hidrógeno generado crece con el tiempo en la región estudiada, lo cual es congruente con la literatura.

En la Tabla 3.7 se muestran los resultados del análisis de varianza (ANOVA), los cuales son la fuente para la elaboración del Diagrama de Pareto de los efectos estandarizados de la Figura 3.14.

Tabla 3.7 Análisis de varianza para la producción de hidrógeno

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:[ácido acético]	0.207368	1	0.207368	0.27	0.6310
B:dosis de escoria	13.6974	1	13.6974	17.80	0.0135
C:tiempo	23.0521	1	23.0521	29.96	0.0054
AB	0.170528	1	0.170528	0.22	0.6623
AC	0.00125	1	0.00125	0.00	0.9698
BC	7.25043	1	7.25043	9.42	0.0373
Error total	3.07722	4	0.769305		
Total (corr.)	47.4562	10			
$r^2 = 83.7 \%$					

En la Figura 3.14 se observa que el tiempo, la dosis de escoria y la interacción entre ambos factores son las variables que controlan el proceso de producción de hidrógeno. También se observa que los valores altos de tiempo y de dosis de escoria favorecen la producción de hidrógeno.

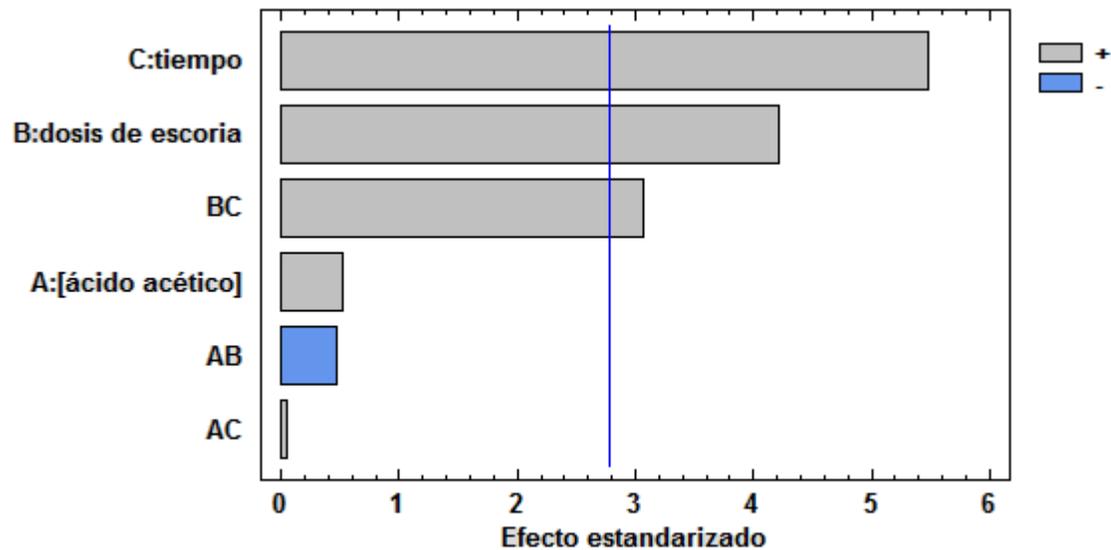


Figura 3.14 Diagrama de Pareto de los efectos estandarizados

El modelo estadístico ajustado es el siguiente:

$$\text{Hidrógeno producido } (\mu\text{mol}) = 0.197 + 0.071 * [\text{ácido acético}] - 0.222 * \text{dosis de escoria} + 0.173 * \text{tiempo} - 0.072 * [\text{ácido acético}] * \text{dosis de escoria} + 0.001 * [\text{ácido acético}] * \text{tiempo} + 0.705 * \text{dosis de escoria} * \text{tiempo}$$

La concentración de hidrógeno en el sistema en ($\mu\text{mol/L}$) se obtiene dividiendo los micromoles producidos entre el volumen ocupado por gas en el reactor. En los experimentos realizados fue de 0.2 L.

Por otro lado, al comparar la producción de hidrógeno en las reacciones 9 y 13 (Figura 3.15), las cuales sólo cambian por la presencia de irradiación, se observa que la luz no afecta significativamente el proceso de producción de hidrógeno. Kudo y Miseki (2008) mencionan que algunos materiales, tales como los óxidos semiconductores en medio acuoso, pueden presentar una reacción de descomposición de agua generada sólo por la agitación mecánica al roce con las paredes de vidrio (Ohta, 2000).

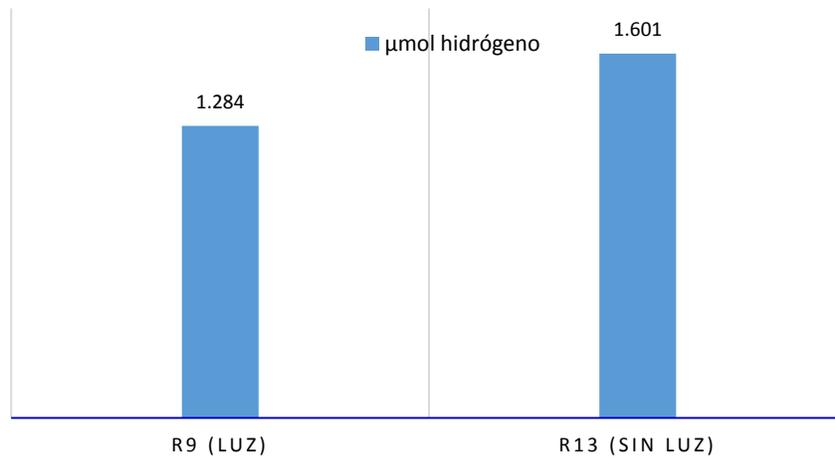


Figura 3.15 Efecto de la luz sobre la producción de hidrógeno usando 1% vol. de ácido acético, 1 g/L de escoria y en un tiempo de 2 horas para ambas reacciones

3.2.1.3 Remoción de COT y producción simultánea de hidrógeno

Debido al comportamiento opuesto de las dos respuestas (remoción de COT y producción de hidrógeno) que puede observarse mejor en la Figura 3.16, se utilizó en el paquete estadístico la función de optimización de respuestas múltiples en la región de estudio por medio de la función deseabilidad (maximiza las dos respuestas simultáneamente con los modelos obtenidos, asignando igualdad de preponderancia para las dos) obteniéndose el resultado que se muestra en la Figura 3.17. En dicha figura se observa que la región superior es donde se presenta la mayor deseabilidad para ambas respuestas en conjunto.

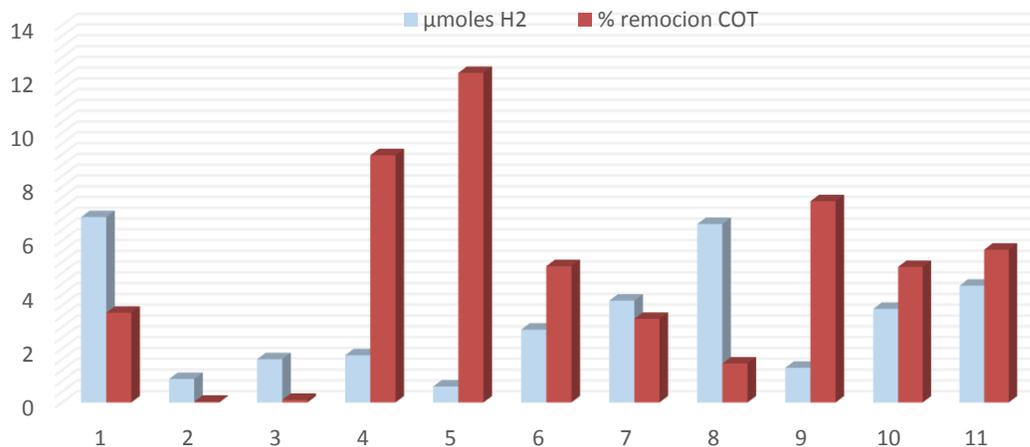


Figura 3.16 Valores de las variables de respuesta obtenidas en las reacciones de degradación fotocatalítica de ácido acético con irradiación UV, realizadas con base en un diseño experimental.

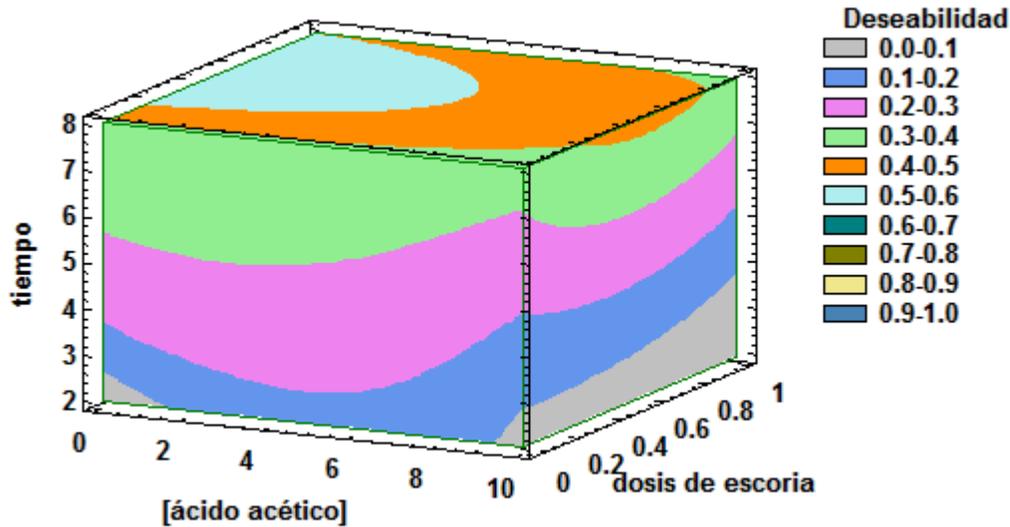


Figura 3.17 Variaciones de la función deseabilidad en la región de estudio para las reacciones de degradación fotocatalítica de ácido acético con una producción simultánea de hidrógeno con irradiación UV, realizadas con base en el diseño experimental.

Los valores de las respuestas estimadas se reportan en la

Tabla 3.8.

Tabla 3.8 Resultados estimados para la optimización de la reacción de degradación fotocatalítica de ácido acético con una producción simultánea de hidrógeno en la región de estudio utilizando escoria (que atravesó la malla 400) e irradiación UV.

Factor	Optimo
[Ácido acético] (% vol.)	1.00
Dosis de escoria (g/L)	0.60
Tiempo (h)	7.99
Respuesta	Optimo
Remoción de COT (%)	5.85
Hidrógeno producido (μmol)	4.84

3.2.1.4 Hierro lixiviado en las reacciones

En la Tabla 3.9 se muestran algunos parámetros adicionales que se monitorearon en cada una de las reacciones, debido a que la escoria de la industria del cobre contiene principalmente hierro y éste en medio ácido es susceptible de lixiviarse. Por otra parte, el cambio de pH puede servir como indicativo de la mineralización del ácido acético y es un parámetro establecido en la normatividad mexicana para descargas de agua.

Tabla 3.9 Comportamiento del pH y hierro lixiviado en cada una de las reacciones

Reacción	[Ácido acético] %Vol.	Dosis de escoria (g/L)	Tiempo (h)	pH inicial c/escoria	Hierro lixiviado inicial (mg/L)	pH final	Hierro lixiviado final (mg/L)
1	1	1	8	2.82	1.91	3.14	5.06
2	10	0.1	2	2.34	0.05	2.48	4.34
3	10	1	2	2.34	4.8	2.4	4.77
4	1	0.1	8	2.82	0.4	2.82	4.1
5	1	0.1	2	2.84	0.21	2.84	3.37
6	10	0.1	8	2.32	0.1	2.37	5.4
7	5.5	0.55	5	2.53	0.68	2.56	4.76
8	10	1	8	2.34	2.3	2.44	5.26
9	1	1	2	2.84	2.34	2.9	4.96
10	5.5	0.55	5	2.49	1.84	3.33	5.46
11	5.5	0.55	5	2.54	1.23	2.56	5.48
12 Pt	1	1	2	2.76	N/A	2.79	N/A

En la Figura 3.18 se observa que el porcentaje de hierro lixiviado durante la reacción depende fuertemente de la dosis de escoria usada observándose que a mayor dosis de escoria la cantidad de hierro liberado es menor, a menores dosis se observa una mayor cantidad de hierro liberado.

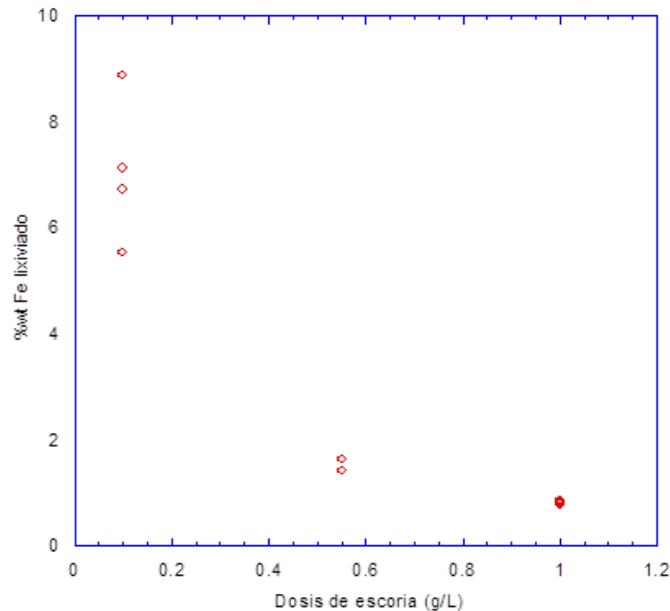


Figura 3.18 Porcentaje en peso del hierro lixiviado en función de la dosis de escoria usada

En la ley Federal de Derechos de México, Disposiciones aplicables en materia de aguas nacionales (2014) se establecen los lineamientos de calidad para descarga de agua y el efluente tratado sólo cumpliría los criterios para riego agrícola (5 mg Fe /L), descartándose su descarga directa a cuerpos de agua.

Con respecto al pH que se obtiene al final de las reacciones, se observa que éste se encuentra fuera del rango de 5-10 unidades establecido por las normas mexicanas para descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales y al sistema de alcantarillado (NOM-001-SEMARNAT-1996 y NOM-002-SEMARNAT-1996 respectivamente).

Por otra parte, Hussain *et al.* (2013), al hacer pruebas de lixiviación de metales pesados de escoria de cobre en ácido acético encontraron una tendencia a liberar principalmente plomo, lo cual puede ser un factor de riesgo. En el presente estudio los análisis de fluorescencia de rayos X de la escoria, mostraron una cantidad de plomo de 1036 ppm, cuando el límite en base seca estipulada por la norma NOM-157-SEMARNAT-2009 es de 100 ppm; de manera que se recomienda en futuras investigaciones realizar pruebas de movilidad de los elementos requeridos por dicha norma para asegurar el cumplimiento. Se recomienda revisar de igual manera el cumplimiento con la normatividad para las aguas tratadas en cuanto a la presencia de los metales pesados.

3.2.1.5 Comparación de la escoria con el fotocatalizador Pt/TiO₂

Para llevar a cabo la comparación se tomaron las mejores condiciones de producción de hidrógeno y no las mejores encontradas en la sección 3.2.1.3 debido a que aún no se contaba con los resultados de carbono orgánico total y se hicieron a 2 horas por restricciones de tiempo de trabajo en el laboratorio. En la Figura 3.19 se presenta la remoción de carbono orgánico total alcanzada en estas reacciones, observándose que se tiene una mejor mineralización con el fotocatalizador de referencia Pt/TiO₂ que con el empleo de escoria. La contribución a la remoción de carbono orgánico por fotólisis de ácido acético es una condición presente para las dos reacciones. Para ambos fotocatalizadores se presentan bajas remociones de COT debido a la dificultad para oxidar el grupo carbonilo del ácido acético (ver sección 3.2.1.1).

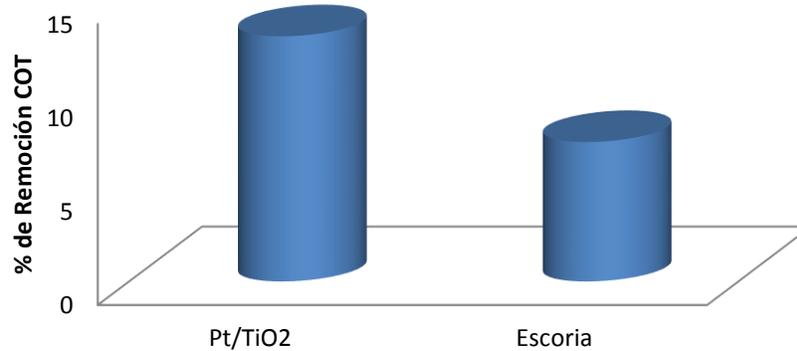


Figura 3.19 Comparación de la mineralización obtenida usando escoria versus Pt/TiO₂ (1 g/L de fotocatalizador, 1% en volumen de ácido acético y 2 horas de reacción)

En la Figura 3.20 se presentan los resultados de reacciones comparativas de las mejores condiciones de producción de hidrógeno con escoria versus el catalizador de referencia Pt/TiO₂. Se observa una mayor producción de hidrógeno utilizando escoria con una generación nula de metano, el cual sí se produce en la reacción con Pt/TiO₂. Sin embargo, es conveniente mencionar que en algunas de las reacciones llevadas a cabo con escoria sí se produjeron pequeñas cantidades de metano lo cual es congruente con algunos autores (Heciak *et al.*, 2013, Mozia *et al.*, 2011), mientras que otros reportan sólo hidrógeno (Puangpetch *et al.*, 2011; Zheng *et al.*, 2009).

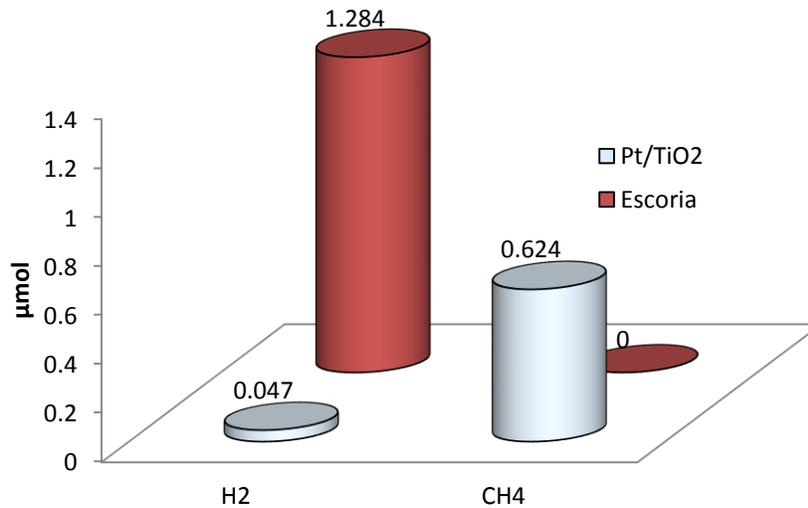


Figura 3.20 Comparación de los productos gaseosos de la degradación fotocatalítica de una solución 1% vol. de ácido acético usando 1 g/L de fotocatalizador a 2 horas de reacción

Al comparar la cantidad de hidrógeno producida en este sistema usando escoria con los datos de la literatura (Tabla 2.2, sección 2.3) se obtiene para la mejor condición (1% vol. de ácido acético, 1 g/L de escoria y 8 horas de irradiación) lo siguiente:

$$\frac{0.00687 \text{ mmol } H_2}{0.07 \text{ mol } CH_3COOH} = 0.098 \frac{\text{mmol } H_2}{\text{mol } CH_3COOH}$$

O bien, dividiendo entre el tiempo de reacción y la cantidad de catalizador en la solución del reactor (400 mL)

$$\frac{6.87 \mu\text{mol}}{8 \text{ h}} = 0.859 \frac{\mu\text{mol}}{\text{h}} \div 0.4 \text{ g cat} = 2.148 \frac{\mu\text{mol}}{\text{h} - \text{g cat}}$$

Estos valores se encuentran en el orden de los reportados por los grupos de investigación de Mozia *et al.* (2010, 2011, 2012 y 2014) en los que se usaron los catalizadores TiO₂ y Fe/TiO₂, pero por debajo del resto de los estudios en cuanto a milimoles de H₂/ mol de CH₃COOH, μmol/h y μmol/h-g_{cat}.

3.2.2 Pruebas de producción de hidrógeno usando irradiación solar simulada en la degradación fotocatalítica de ácido acético

Debido a los inconvenientes que presentaron las lámparas UV, se buscó probar con luz solar simulada. Para ello se realizó una estancia corta de investigación en la Universidad de Missouri-Kansas City. Sin embargo, debido a que no se contaba en ese lugar con el equipo para la

determinación de Carbono Orgánico Total sólo se pudo determinar la producción de hidrógeno con las mejores condiciones de la región de estudio establecidas en la sección 3.2.1.3.

En la Figura 3.21 se presenta la evolución de la concentración de hidrógeno en el tiempo con la irradiación UV del sistema del Instituto de Ingeniería comparada con la obtenida con la irradiación solar simulada y la irradiación visible obtenida al colocar el filtro de luz UV en la lámpara de Xenón de 150 W. Se observa que la concentración de hidrógeno con irradiación UV crece más pronunciadamente. Esto puede explicarse en parte por la fotólisis que sufre la molécula del ácido acético y por una posible reacción de descomposición de la molécula de agua en H_2 y O_2 por el proceso de agitación mecánica mencionado en la sección 3.2.1.2. Por la otra parte, la irradiancia de las lámparas UV pudiera ser mayor, sin embargo esto no se pudo verificar ya que no se encontró información al respecto del fabricante. Las reacciones con luz solar simulada y visible ya no presentan los problemas descritos anteriormente por que la mayoría de los fotones tienen menor energía y porque se eliminó la agitación mecánica. Es importante observar que sí se presenta respuesta de producción de hidrógeno por la acción de la luz visible.

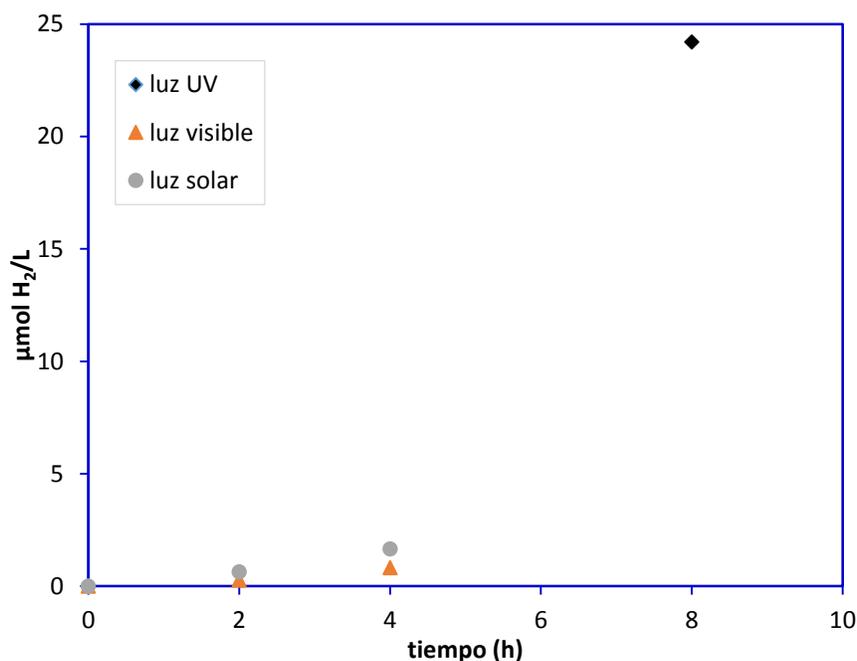


Figura 3.21 Evolución de la concentración de hidrógeno en el tiempo bajo diferentes tipos de irradiación en una solución 1% vol. de ácido acético y 0.6 g/L de escoria de cobre que pasó a través de la malla 400 (EC).

La Figura 3.22 muestra el efecto de la reducción de tamaño de partícula de la escoria de cobre realizada en la UMKC. Se observa claramente que a menor tamaño de partícula, la evolución de hidrógeno aumenta, siendo mayor con la escoria denominada como EC20, la cual fue tratada por

20 minutos en molino de bolas de acuerdo a lo descrito en la sección 2.3. Estos resultados son congruentes con una mayor área superficial que las obtenidas para EC y EC5 (de acuerdo a los resultados de la caracterización presentada en las secciones 3.2.4 y 3.2.5.) y con el menor valor del *band gap*, el cual permite aprovechar una mayor cantidad de la irradiación visible. En el caso de EC5, el mejor desempeño mostrado con respecto a EC puede atribuirse sólo a su mayor área superficial.

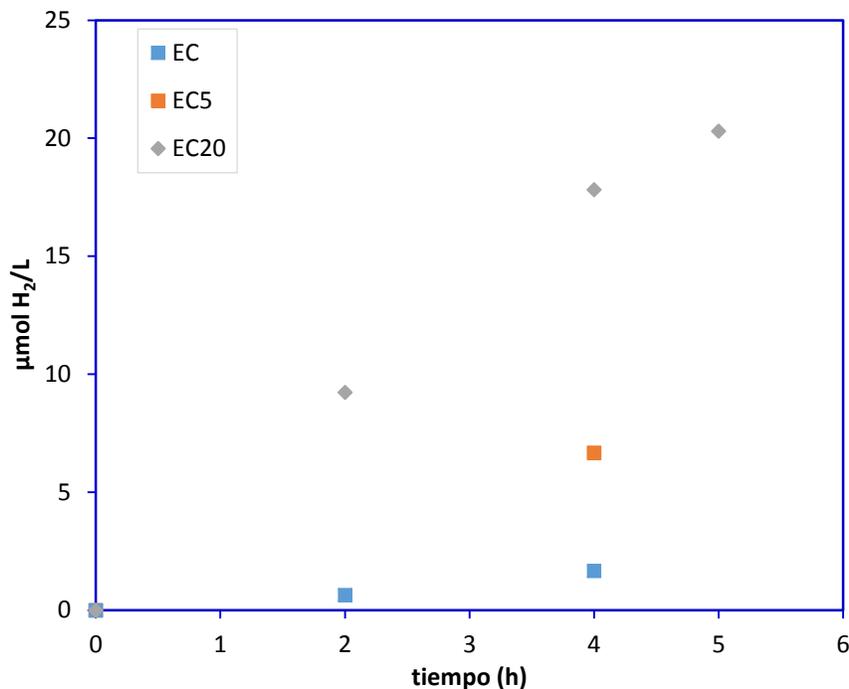


Figura 3.22 Evolución de la concentración de hidrógeno en el tiempo bajo irradiación solar simulada en una solución al 1% en volumen, y 0.6 g/L de escoria sin molienda adicional (EC), molida 5 minutos (EC5) y molida 20 minutos (EC20).

Finalmente, en la Figura 3.23 se observa la influencia de diferentes formas de irradiar el sistema de la UMKC usando la escoria EC20. La lámpara de Xenón de 150W es la fuente de luz, al colocar el filtro de masa de aire 1.5 se obtiene la simulación de la luz de 1 sol que contempla radiación directa y difusa cuando el sol está a un ángulo 48.2° del cenit, representativo de los Estados Unidos; la luz visible se obtiene al colocar el aditamento que filtra la radiación UV. Se observa que la diferencia entre las dos primeras es mínima, sin embargo, el filtrar la luz UV favorece notoriamente la producción de hidrógeno para esta escoria (EC20). Lo anterior es importante dado que esta propiedad no se observó en EC (ver Figura 3.22), donde la generación de hidrógeno crece más lentamente con la irradiación visible que con la irradiación solar simulada. Por lo anterior y con base en los resultados presentados en la sección 3.2.4 y 3.2.5 se puede afirmar que existe una

diferencia significativa entre la eficiencia de la escoria EC20 y la de las escorias EC5 y EC. Esta diferencia no sólo tiene que ver con una mayor área superficial específica.

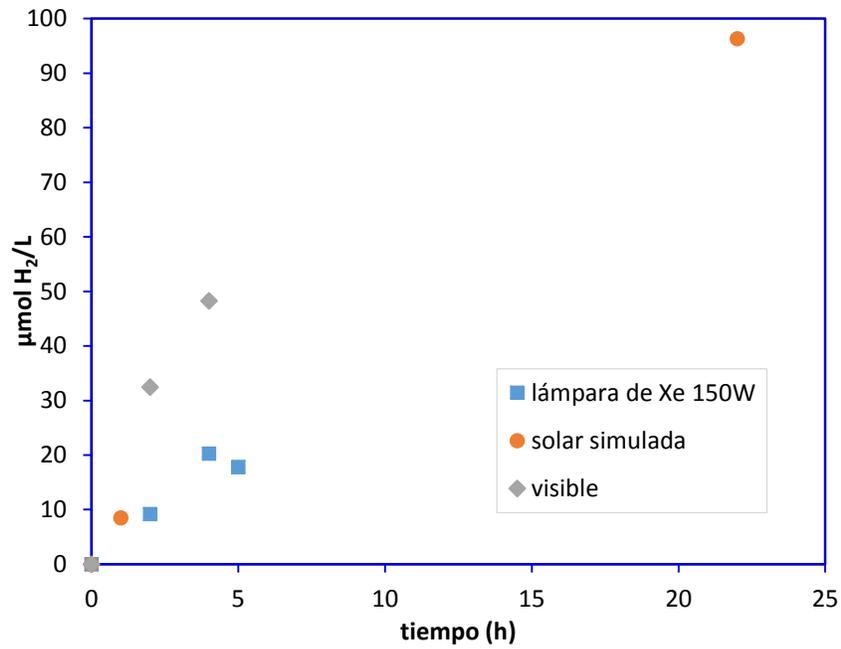


Figura 3.23 Evolución de la concentración de hidrógeno en el tiempo bajo diferentes tipos de irradiación en una solución de ácido acético al 1% vol., y 0.6 g/L de escoria molida 20 minutos (EC20).

CAPÍTULO 4 . CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este estudio se evaluaron las propiedades fisicoquímicas y ópticas de las escorias de cobre que permiten concluir que estos materiales pueden funcionar como fotocatalizador activo en luz solar simulada para la degradación de ácido acético presente en agua con una producción simultánea de hidrógeno. Esta conclusión general se basa en lo siguiente:

- 1) En la escoria metalúrgica de la industria del cobre usada se identificó la fase cristalina fayalita, magnesioferrita desordenada y maghemita.
- 2) Las variables significativas en la región de estudio para la remoción del Carbono Orgánico Total fueron la concentración de ácido acético, la dosis de escoria y una interacción de la concentración de ácido acético con el tiempo. En cuanto a la producción de hidrógeno las variables significativas fueron el tiempo, la dosis de escoria y una interacción entre ellas, siendo la dosis de escoria un factor en común. Se observó por un lado que una baja dosis de escoria favorece la mineralización y por el otro que una alta dosis mejora la producción de hidrógeno. Se determinó que existieron procesos que causaron interferencias tales como fotólisis de ácido acético bajo la irradiación UV sobre la remoción de COT y una posible contribución de la agitación mecánica sobre el proceso de producción de hidrógeno. La mejor mineralización alcanzada en el sistema fue de 12.2 % de remoción de COT usando 400 mL de solución al 1% vol. de ácido acético, 1g/L de escoria en 2 horas de reacción. La mejor producción de hidrógeno fue de 6.87 μmol con las mismas condiciones de ácido y escoria pero con un tiempo de 8 horas
- 3) Las mejores condiciones dentro de la región de estudio para la degradación de ácido acético con una producción simultánea de hidrógeno fueron: 1% en vol. de ácido acético, 0.6 g/L de escoria y un tiempo de 8 horas. En estas condiciones la predicciones del modelo ajustado para la remoción de Carbono Orgánico Total fueron de 5.85% y 4.84 μmoles de hidrógeno producido con 400 mL de solución.
- 4) La comparación del desempeño de la escoria en las mismas condiciones que el catalizador de referencia Pt/TiO₂ mostró una mayor mineralización usando el Pt/TiO₂ y una mayor producción de H₂ usando escoria. La comparación con otros estudios similares en los que sólo se reportan datos de hidrógeno producido, mostró que los resultados están en el orden de algunos estudios publicados.

En las reacciones realizadas bajo luz solar simulada se observó que la producción de hidrógeno usando escoria sí está influida por el tipo de irradiación, que la escoria efectivamente puede aprovechar luz visible, que el tratamiento con mayor tiempo de molienda de la escoria mejoró la producción de hidrógeno y que la EC20 presentó propiedades diferentes a las otras escorias (EC y EC5) no sólo relacionadas a una mayor área. Esta diferencia de la EC20 provoca mejora en el desempeño para la producción de hidrógeno usando sólo luz visible (7.72 μ moles de H₂ en 4 horas usando 100 mL de solución).

En cuanto a la lixiviación de metales pesados en la solución, en el presente estudio sólo se analizó hierro lixiviado, el cual presentó una concentración de alrededor de 5 mg/L en la solución al final de las reacciones, esta concentración sólo permite el uso para riego agrícola y no una descarga a cuerpos de agua.

A continuación se detallan algunas recomendaciones para futuras investigaciones relacionadas con el tema:

- Para completar una evaluación de factibilidad técnica se debe llevar a cabo más investigación para dilucidar a profundidad los fenómenos presentes dada la complejidad de la escoria, realizar determinaciones de eficiencia cuántica, mejorar eficiencias de remoción de COT y producción de hidrógeno, determinar los ciclos de uso del fotocatalizador, seleccionar y probar un efluente real de baja concentración de ácido acético y demostrar cumplimiento con la legislación en materia ambiental para el uso de la escoria y de los efluentes tratados. Sólo en esas circunstancias se puede proceder a la valoración de la factibilidad económica.
- Un punto importante dentro de la factibilidad técnica para el proceso planteado es descartar la transferencia de metales pesados presentes en trazas en la escoria de cobre, a través del cumplimiento de la norma NOM-157-SEMARNAT-2009 que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros. En esta norma se establecen los métodos de caracterización de residuos de procesos pirometalúrgicos y los límites máximos permisibles para los metales pesados presentes. De igual manera se debe asegurar el cumplimiento de las soluciones tratadas con normas mexicanas para descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales y al sistema de alcantarillado (NOM-001-SEMARNAT-1996 y NOM-002-SEMARNAT-

1996 respectivamente). para asegurar que no hay lixiviación de metales pesados y por lo tanto aumento de toxicidad por efecto del tratamiento con escorias.

- Realizar un refinamiento con mayor profundidad de la estructura de la escoria dada su complejidad, usando por ejemplo estándares. De igual forma es importante obtener más información del componente amorfo.
- Identificar oportunamente procesos adicionales (por ejemplo el uso de blancos de reacción) que pueden tener lugar como es el caso de la fotólisis de las moléculas involucradas.
- Identificar los compuestos presentes en la fase acuosa al final de las reacciones para poder dilucidar algunos mecanismos.
- Usar lámparas adecuadas para la aplicación requerida, caracterizar su espectro de luz y calcular eficiencias cuánticas a la longitud de onda de trabajo para hacer comparaciones más acertadas.
- Tener presentes algunas desventajas del tratamiento de desgaste mecánico como es la contaminación por los materiales que tienen contacto en la molienda (incluyendo la atmósfera).

REFERENCIAS

- 1 Agencia para la Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades. ToxFAQs™ - Torio (Thorium), Estados Unidos. Disponible en: http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts147.html
- 2 Alter H. (2005). The composition and environmental hazard of copper slags in the context of the Basel Convention. *Resources, Conservation and Recycling*, **43**, pp. 353-360.
- 3 Arzate S.J (2015). Degradación de diclofenaco por el proceso de oxidación avanzada tipo Fenton con el sistema escoria-H₂O₂-luz solar. Tesis. Maestría en Ingeniería Ambiental. UNAM. México.
- 4 Asal S., Saif M., Hafez H., Mozia S., Heciak A., Moszynski D., Abdel-Mottaleb M.S.A. (2011). Photocatalytic generation of useful hydrocarbons and hydrogen from acetic acid in the presence of lanthanide modified TiO₂. *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, 6529-6537.
- 5 Bamwenda G.R., Tsubota S., Kobayashi T. y Haruta M. (1994). Photoinduced hydrogen-production from an aqueous-solution of ethylene-glycol over ultrafine gold supported on TiO₂. *J Photoch Photobio A*, **77**, 59-67.
- 6 Blanco G.J., Malato R.S., Estrada G.C.A., Bandala E.R., Gelover S., Leal T. (2001). Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: Estado del arte. Capítulo de libro Eliminación de Contaminantes por Fotocátalisis Heterogénea. Disponible en: <https://www.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/08cap03.pdf>
- 7 Blount M.C., Buchholz J.A., Falconer J.L. (2001). Photocatalytic Decomposition of Aliphatic Alcohols, Acids, and Esters. *Journal of Catalysis*, **197**, 303-314.
- 8 Box, G. E., Hunter, J. S., Hunter, W. G. (2008). Estadística para investigadores. Diseño, innovación y descubrimiento. Editorial Reverté.
- 9 Brown T.L., Le May Jr., H. Eugene, Bursten B., Murphy C.J., Woodward P.M. (2014). Química, la ciencia central. 12ª edición. Pearson Educación, México.
- 10 Casbeer E., Sharma V.K y Li X. (2012). Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review. *Separation and Purification Technology*, **87**, 1-14.
- 11 Chen X., Shen S., Guo L., Mao S.S. (2010). Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation. *Chem. Rev.*, **110**, 6503-6570
- 12 Chikashi H.M. (2011). Influence of slag composition on reduction control and operations of the slag-cleaning furnace at KCM, Zambia. *Southern African Pyrometallurgy 2011*, Editado por R.T. Jones & P. den Hoed, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburgo, 6-9 Marzo 2011.
- 13 CNR COP (2013). Centro Nacional de Referencia sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes. España. Disponible en: <http://www.cnrco.es/gc/iniciativas-no-gubernamentales/mejores-tecnicas-disponibles-mtd-y-mejores-practicas-ambientales-mpa/mejores-tecnicas-disponibles-mtd-y-mejores-practicas-ambientales-mpa/procesos-termicos-de-la-industria-metalurgica/produccion-secundaria-de-cobre/>
- 14 CODELCO (2015). Corporación Nacional del Cobre de Chile. Diccionario Minero Disponible en: https://www.codelcoeduca.cl/glosario/glosario_a.asp
- 15 COM (2007) 59 final. Comunicación de la comisión al consejo y parlamento europeo Comunicación interpretativa sobre residuos y subproductos. Disponible en: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2007:0059:FIN:ES:PDF>
- 16 Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes (2009). Disponible en: http://www.wipo.int/edocs/lexdocs/treaties/es/unep-pop/trt_unep_pop_2.pdf

- 17 Cruz H.E. (2011). Aplicación de un sistema tipo Fenton (escorias de un complejo metalúrgico de cobre/peróxido de hidrógeno) asistido con luz UV para la remoción de fenol en agua. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química. UNAM. México.
- 18 De Castro C.L. y Mitchell B.S. (2003). Nanoparticles from Mechanical Attrition. En *Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles*, Editado por M.I. Baraton. American Scientific Publishers. 1-15.
- 19 De Lasa H. Serrano B. Salaices M. (2005). Photocatalytic Reaction Engineering. Springer. USA.
- 20 Di Paola A., García-López E., Marci G., Palmisano L. (2012). A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. *Journal of Hazardous Materials* **211– 212**, 3– 29.
- 21 Directiva 2008/98/CE del parlamento europeo y del consejo del 19 de noviembre de 2008 sobre residuos y por las que se derogan determinadas directivas. Disponible en: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=celex:32008L0098>
- 22 Dom R., Subasri R., Radha K., Borse P.H. (2011) Synthesis of solar active nanocrystalline ferrite, MFe_2O_4 (M: Ca, Zn, Mg) photocatalyst by microwave irradiation. *Solid State Communications*, **151**, 470–473.
- 23 Domènech X., Jardim W.F. y Litter M.I. (2001). Procesos avanzados de oxidación para eliminación de contaminantes. Capítulo de libro Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Disponible en: <https://www.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/06cap01.pdf>
- 24 Elices C. M. Nanomateriales (2): El tamaño de las partículas si tiene importancia. (2012) Departamento de ciencia de materiales, Universidad Politécnica de Madrid. Disponible en: <http://www.madrimasd.org/blogs/ingenieriamateriales/2012/04/20/380/>
- 25 Escobedo M.A., Sánchez M.E. y Pal U. (2007). Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Revista Mexicana de Física*, **S 53** (5) 18–22.
- 26 Escobedo S., Serrano B., de Lasa H. (2013). Quantum Yield with Platinum Modified TiO_2 Photocatalyst for Hydrogen Production. *Applied Catalysis B: Environmental*, **140**(141), 523-536.
- 27 Euroslag (2012). Statistic 2012. Disponible en: <http://www.euroslag.com/products/statistics/2012/>
- 28 Euroslag (2015). Disponible en: <http://www.euroslag.com/>
- 29 Fujishima A. y Honda K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, **238**, 37-38.
- 30 Gorai B, y Jana R.K. (2003). Characteristics and utilisation of copper slag- a review. *Resources Conservation & Recycling*, **39**, 299-313.
- 31 Gregurek D., Wenzl C., Reiter V., Studnicka H.L., Spanring A. (2014). Slag Characterization: A Necessary Tool for Modeling and Simulating Refractory Corrosion on a Pilot Scale. *JOM*, **66**, 9. Online DOI: 10.1007/s11837-014-1070-4
- 32 Heciak A., Morawsky A.W., Grzmil B., Mozia S. (2013). Cu-modified TiO_2 photocatalysts for decomposition of acetic acid with simultaneous formation of C1-C3 hydrocarbons and hydrogen. *Applied Catalysis B: Environmental* **140-141**, 108-114.
- 33 Hernández M.A. (2014). Producción de hidrógeno por degradación de compuestos orgánicos en agua mediante el proceso de fotocatálisis heterogénea. Tesis. Maestría en Ingeniería Ambiental. UNAM. México.
- 34 Himmelstein K.J. (1974). Removal of acetic acid from wastewaters. *Engineering Technical Reports Collection*, Purdue University, 677-685. Disponible en: <http://archives.lib.purdue.edu/cdm/ref/collection/engext/id/25282>

- 35 Holladay J.D., Hu J., King D.L., Wang Y. (2009). An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, **139**, 244–260.
- 36 Huanosta T. (2009). Aprovechamiento de escorias como adsorbentes y catalizadores para remover fenol. Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental. UNAM. México.
- 37 Hussain Z., Grimes S., Shahid M., Anwer B.S., Raza N.S.A., Pirzada T., Zia S. (2013). Leaching of Copper Secondary Wastes: Possible Soil Contaminants. *Asian Journal of Chemistry*, **25**, 7, 4051-4054.
- 38 International Copper Study Group (2015) .World refined copper production and usage trends (2009-2015). Disponible en: <http://www.icsg.org/index.php/component/jdownloads/finish/165/871>
- 39 IUPAC (2012). The Gold book. Disponible en: <http://goldbook.iupac.org/P04580.html>
- 40 Kim H.G., Borse P.H., Jang J.S., Jeong E.D. Jung O.-S., Suhd Y. J., Lee J.S.(2009). Fabrication of $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ bulk heterojunction for enhanced visible light photocatalysis. *Chem. Commun.*, 5889-5891. DOI: 10.1039/b911805e
- 41 Kiyak B., Özer A., Altundogan S.H, Erdem M., y Tümen F. (1999). Cr (VI) reduction in aqueous solutions by using copper smelter slag. *Waste Management*, **19**, 333-338.
- 42 Kondarides D.I., Daskalaki V.M, Patsoura A. y Verykios X.E. (2008). Hydrogen production by photo-induced reforming of biomass components and derivatives at ambient conditions. *Catal Lett*, **122**, 26–32.
- 43 Kos L., Michalska K., Zylla R., Perkowski J. (2012). Effect of acetic acid on pollutant decomposition in textile wastewater treated by the Fenton Method. *Environmental Protection Engineering*, **38**, 2, 29-39. DOI: 10.5277/epe120203
- 44 Kudo A. y Miseki Y. (2008). Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society Reviews*, **38**, 253-278.
- 45 Lan Y., Lun Y., Ren Z. (2013). Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. *Nano Energy*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.04.002>
- 46 Languer M.P, Scheffer F.R., Feil A.F., Baptista D.L, Migowski P., Machado G.J., De Moraes D.P., Dupont J., Teixeira S.R. y Weibel D.E.(2013). Photo-induced reforming of alcohols with improved hydrogen apparent quantum yield on TiO_2 nanotubes loaded with ultra-small Pt nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38** (34) ,14440–14450.
- 47 Ley General para la Prevención y Gestión Integral de Residuos (LGPGIR). Disponible en : <http://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/ref/lgpgir.htm>
- 48 Li Y.X., Me Y.Z., Peng S.Q., Lu G.X. y Li S.B. (2006). Photocatalytic hydrogen generation in the presence of chloroacetic acids over Pt/ TiO_2 . *Chemosphere*, **63**, 1312–1318.
- 49 Li Y.X., Me Y.Z., Peng S.Q., Lu G.X. y Li S.B. (2006). Photocatalytic hydrogen generation in the presence of chloroacetic acids over Pt/ TiO_2 . *Chemosphere*, **63**, 1312–1318.
- 50 Linares H.J.I y Moratilla S.B.Y. (2007). El hidrógeno y la energía. Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI. España.
- 51 Linsebigler A.L, Lu G., John T. Yates, J.Y Jr. (1995). Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.*, **95**, 735-758.
- 52 Liu Ch., Lei Z., Yang Y., y Zhang Z. (2013). Preliminary trial on degradation of waste activated sludge and simultaneous hydrogen production in a newly-developed solar photocatalytic reactor with AgX/ TiO_2 -coated glass tubes. *Water Research*, **47**, 4986-4992.
- 53 Liu H., Xia T., Shon H.K. y Vigneswaran S. (2011). Preparation of titania-containing photocatalysts from metallurgical slag waste and photodegradation of 2, 4-dichlorophenol. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **17**, 461-467.

- 54 Liu H., Xia T., Shon H.K. y Vigneswaran S. (2011). Preparation of titania-containing photocatalysts from metallurgical slag waste and photodegradation of 2, 4-dichlorophenol. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **17**,461-467.
- 55 Maeda K. (2011). Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*,**12**, 237-268.
- 56 Manzak A. y Sonmezoglu M. (2010).Extraction of acetic acid from aqueous solution by emulsion type liquid membranes using Alamin 300 as a carrier. *Indian Journal of Chemical Technology*, **17**,441-445.
- 57 Mercado B.M. (2013). Remoción de boro y arsénico presente en altas concentraciones en agua mediante escorias metalúrgicas. Tesis Doctorado en Ingeniería Ambiental. UNAM. México.
- 58 Mihailova I., Ivanov G., y Mehandjiev D. (2011). Catalytic activity in oxidation reactions of copper furnace slag and converter slag. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, **46**, 143-150.
- 59 Mills, A, y M.A Valenzuela. (2004). Semiconductores y fotocatalisis. *Materiales Avanzados*, Instituto de Investigación en Materiales **2** ,19-22.
- 60 Morales A., Schouwenaars R., Pfeiffer H., Ramírez-Zamora R. (2013). Inactivation of Ascaris eggs in water using hydrogen peroxide and a Fenton type nanocatalyst (FeOx/C) synthesized by a novel hybrid production process. *Journal of Water and Health*, 419-429.
- 61 Mozia S., Heciak A., Darowna D., Morawski A.W. (2012). A novel suspended/supported photoreactor design for photocatalytic decomposition of acetic acid with simultaneous production of useful hydrocarbons. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **236**, 48– 53.
- 62 Mozia S., Heciak A., Morawski A.W. (2010). Preparation of Fe-modified photocatalysts and their application for generation of useful hydrocarbons during photocatalytic decomposition of acetic acid. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **216**, 275–282.
- 63 Mozia S., Heciak A., Morawski A.W. (2011). The influence of physico-chemical properties of TiO₂ on photocatalytic generation of C₁–C₃ hydrocarbons and hydrogen from aqueous solution of acetic acid. *Applied Catalysis B: Environmental*, **104**, 21–29.
- 64 Mozia S., Heciak A., Morawsky A.W. (2011). Photocatalytic acetic acid decomposition leading to production of hydrocarbons and hydrogen on Fe-modified TiO₂. *Catalysis Today*, **161**, 189-195.
- 65 Mozia S., Kulagowska A., Morawski A.W. (2014). Formation of Combustible Hydrocarbons and H₂ during Photocatalytic Decomposition of Various Organic Compounds under Aerated and Deaerated Conditions. *Molecules*, **19**(12), 19633-19647.
- 66 Muhammad Shahid M., Jingling L., Ali Z., Shakir I., Warsi M.F., Parveen R., Nadeem M.(2013) Photocatalytic degradation of methylene blue on magnetically separable MgFe₂O₄ under visible light irradiation. *Materials Chemistry and Physics*, **139**,566-571.
- 67 NASA (2013). NASA´s Imagine the Universe. The Electromagnetic Spectrum. Disponible en: <http://imagine.gsfc.nasa.gov/science/toolbox/emspectrum1.html>
- 68 Ni M., Leung M.K.H., Leung D.Y.C y Sumathy K. (2007). A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **11**,401-425.
- 69 Nishijima K., Kamai T., Murakami N., Tsubota T. y Ohno T. (2008). Photocatalytic hydrogen or oxygen evolution from water over S- or N-doped TiO₂ under visible light. *Int J Photoenergy*, 1–7.
- 70 NMX-AA-025-1984 Protección al ambiente-Contaminación de suelo- Residuos sólidos-Determinación de pH-método potenciométrico.

- 71 NMX-AA-132-SCFI-2006 Muestreo de suelos para la identificación y cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra.
- 72 NOM-052-SEMARNAT-2005 Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos.
- 73 NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio.
- 74 NOM-157-SEMARNAT-2009, Que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros.
- 75 NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-001-SEMARNAT- 1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
- 76 NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-002-SEMARNAT-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.
- 77 NSA (2015). National Slag Association. Disponible en: <http://www.nationalslag.org/>
- 78 Ohta T. (2000). On the theory of mechano-catalytic water-splitting system. *International Journal of Hydrogen Energy*, **25**, 911-917.
- 79 Ohtani B. (2010). Photocatalysis A to Z- What we know and what we do not know in a scientific sense. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. **11**, 157-178.
- 80 Ohtani B., Prieto-Mahaney O.O., Li D., Abe R. (2010). What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **216**(2-3), 179-182.
- 81 Oppenlander T. y Gliese S. (2000). Mineralization of organic micropollutants (homologous alcohols and phenols) in water by vacuum-UV-oxidation (H₂O-VUV) with an incoherent xenon-excimer lamp at 172 nm. *Chemosphere*, **40**, 15–21.
- 82 Patil K.D., Kulkarni B.D. (2014). Review of Recovery Methods for Acetic Acid from Industrial Waste Streams by Reactive Distillation. *Journal of Water Pollution & Purification Research*, **1**, 2, 13-18.
- 83 Patsoura A., Kondarides D.I. y Verykios X.E. (2007). Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen. *Catal Today*, **124**, 94–102.
- 84 Piatak N.M., Parsons M.B., Seal R.R. (2015). Characteristics and environmental aspects of slag: A review. *Applied Geochemistry*, **57**, 236-266.
- 85 Puangpetch T., Chavadej S., Sreethawong T. (2011). Hydrogen production over Au-loaded mesoporous-assembled SrTiO₃ nanocrystal photocatalyst: Effects of molecular structure and chemical properties of hole scavengers. *Energy Conversion and Management*, **52**, 2256-2261.
- 86 Ramírez-Zamora R., Morales A., Schouwenaars (2012) solicitud de patente MX/a/2012/000450
- 87 Ripple W. (2013). Beneficially reusing industrial wastewaters & waste by-products. North East biosolids and residuals Conference. Disponible en: <http://static1.squarespace.com/static/54806478e4b0dc44e1698e88/t/54861b9ce4b0349e37f5572b/1418075036165/Ripple-ReusingIndustrialWW-30Oct13.pdf>
- 88 Rosales A.G. (2014). Procesos de oxidación avanzada tipo Fenton con y sin luz para el tratamiento de lixiviados pretratados de rellenos sanitarios. Tesis. Maestría en Ingeniería Ambiental. UNAM. México.
- 89 Rozendaal A., Horn R. (2013). Textural, mineralogical and chemical characteristics of copper reverb furnace slag of the Okiep Copper District, South Africa. *Minerals Engineering*, **52**, 184–190.

- 90 Sánchez M. y Sudbury M. (2013). Physicochemical characterization of copper slag and alternatives of friendly environmental management. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, **49** (2) 161 – 168.
- 91 SEMARNAT-CONAGUA (2014) Ley Federal de Derechos. Disposiciones aplicables en materia de aguas nacionales 2014.
- 92 Siedlecka E.M., Kumirska J., Ossowski T., Glamowski P., Gołębiowski M., Gajdus J., Kaczyński Z., Stepnowski P. (2008). Determination of Volatile Fatty Acids in Environmental Aqueous Samples. *Polish J. of Environ. Stud.* **17**,3 ,351-356.
- 93 Solís, M. (2014). Proceso de oxidación avanzada tipo Fenton con el sistema EC-H₂O₂-luz solar para la desinfección de agua contaminada con huevos del parásito *Ascaris suum*. Tesis de Doctorado en Ingeniería Química. UNAM. México.
- 94 Sreethawong T., Puangpetch T., Chavadej S., Yoshikawa S. (2007). Quantifying influence of operational parameters on photocatalytic H₂ evolution over Pt-loaded nanocrystalline mesoporous TiO₂ prepared by single-step sol-gel process with surfactant template. *Journal of Power Sources*, **165**, 861–869.
- 95 Stjohn M.R., Furgala A.J y Sammells A.F. (1983). Hydrogen generation by photocatalytic oxidation of glucose by platinized N-TiO₂ powder. *J Phys Chem*, **87**,801–805.
- 96 Sugrañez R., Cruz-Yusta M., Mármol I., Morales J. y Sánchez L. (2013). Preparation of Sustainable Photocatalytic Materials through the Valorization of Industrial Wastes. *ChemSusChem*, **6**, 2340 – 2347.
- 97 Sutka A., Millers M., Vanags M., Joost U., Maiorov M.; Kisand V., Pärna R., Juhneveica I. (2015). Comparison of photocatalytic activity for different co-precipitated spinel ferrites. Springer. *Res Chem Intermed* DOI 10.1007/s11164-015-1969-6
- 98 Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. (1966). Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *J.Phy.Stat.Sol.*, **15**,627-637.
- 99 Tezuka K., Kogure M., Shan Y.J. (2014). Photocatalytic degradation of acetic acid on spinel ferrites MFe₂O₄ (M = Mg, Zn, and Cd). *Catalysis Communications*, **48**, 11–14.
- 100 Universidad de Cambridge (2015). Introduction to semiconductors: Direct and Indirect Band Gap Semiconductors. Disponible en <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/semiconductors/direct.php>
- 101 US EPA (1991). U.S. Environmental Protection Agency. Mining Waste. Disponible en: <http://www.epa.gov/osw/nonhaz/industrial/special/mining/#support>
- 102 UVP. UV Spectral Chart 254nm UV without Filter. Disponible en: <http://www.uvp.com/pdf/254.pdf>
- 103 Villa K., Domènech X, y Malato S. (2013). Heterogeneous photocatalytic hydrogen generation in a solar pilot plant. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**, 12718-12724.
- 104 Wang Y.D., Zhang A.M, Xu Q.H y Chen R.Z. (2001). Characterization of titanium-modified USY zeolites and their catalytic performance on n-heptane cracking. *Appl Catal A-Gen*, **214**,167–177.
- 105 Zazoua H., Boudjemaa A., Chebout R., Bachari K.(2014) Enhanced photocatalytic hydrogen production under visible light over a material based on magnesium ferrite derived from layered double hydroxides (LDHs). *Int. J. Energy Res.* John Wiley & Sons, Ltd. DOI: 10.1002/er
- 106 Zhang W., Li Y., Wang Ch., Wang P., Wang Q., y Wang D. (2013). Mechanisms of simultaneous hydrogen production and estrogenic activity removal from secondary effluent through solar photocatalysis. *Water Research*, **47**, 3173-3182.
- 107 Zhang Y.J y Chai Q. (2014). Alkali-activated blast furnace slag-based nanomaterial as a novel catalyst for synthesis of hydrogen fuel. *Fuel*, **115**, 84-87.

- 108 Zheng X-J., Wei L-F., Zhang Z-H., Jiang Q-J., Wei Y-J., Xie B., Wei M-B. (2009). Research on photocatalytic H₂ production from acetic acid solution by Pt/TiO₂ nanoparticles under UV irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**, 9033-9041.
- 109 Zheng X-J., Wei Y-J., Wei L-F., Xie B., Wei M-B. (2010). Photocatalytic H₂ production from acetic acid solution over CuO/SnO₂ nanocomposites under UV irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**, 11709 -11718.
- 110 Zielińska B., Borowiak-Palen E., Kalenczuk R.J. (2008). Photocatalytic hydrogen generation over alkaline-earth titanates in the presence of electron donors. *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**, 1797 –1802.
- 111 Zout J.J, Chen C., Liu C.J., Zhang Y.P, Han Y. y Cui L. (2005). Pt nanoparticles on TiO₂ with novel metal-semiconductor interface as highly efficient photocatalyst. *Mater Lett*, **59**, 3437–3440.

CONGRESOS Y ESTANCIAS

- Ariadna A. Morales Pérez, Carlos A. Pineda Arellano, Cynthia G. Tabla Vázquez, Rosalba García Pérez, Alicia Garcia, Sergio Velázquez, A.E. Jiménez González, Rosa M. Ramírez Zamora. *Effect of the TiO₂ synthesis method on the degradation process of the pesticide carbaryl present in water.* 3er Congreso Latinoamericano de Fotocatálisis. San Luis Potosí, México. 14-17 Octubre 2014.
- Carlos A. Pineda Arellano, Ariadna A. Morales Pérez, Rosalba García Pérez, Cynthia G. Tabla Vázquez, Alicia Garcia, Sergio Velázquez, A.E. Jiménez González, Rosa M. Ramírez Zamora. *Comparison of different TiO₂ samples as photocatalyst for the degradation of carbaryl pesticide in a pilot plant reactor.* 3er Congreso Latinoamericano de Fotocatálisis. San Luis Potosí, México. 14-17 Octubre 2014
- Rosalba García-Pérez, Ariadna A. Morales Pérez, Rosa María Ramírez-Zamora. *Renewable energy production using copper slag in a sustainable photocatalytic process.* World Renewable Energy Congress XIV. Universidad Politécnica de Bucarest, Rumania. 8-12 de Junio 2015.
- Estancia de investigación en la Universidad de Missouri-Kansas City, E.U.A con el Dr. Xiaobo Chen para complementar tesis de la maestría en Ingeniería Ambiental. Beca otorgada en el marco del Foro Bilateral sobre Educación Superior, Innovación e Investigación (FOBESII) y de la iniciativa Proyecta 100,000.

ANEXOS

A.1 Hidrógeno como alternativa energética

El uso intensivo de combustibles fósiles ha causado una disminución de las reservas y un aumento en los niveles de dióxido de carbono, metano y óxido nitroso en el planeta. El aumento del forzamiento radiativo es atribuible principalmente a los mayores niveles de gases de efecto invernadero en la atmósfera. De acuerdo al último reporte del Panel Intergubernamental de cambio climático, las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero son probablemente la causa dominante de calentamiento global observado a partir de mediados del siglo XX.

Se dice que el hidrógeno es la alternativa energética para el futuro debido a que su combustión en oxígeno puro produce sólo calor y agua, evitando así emisiones de gases de efecto invernadero. Sin embargo, actualmente las energías renovables sólo contribuyen con alrededor de un 4% de la producción total de hidrógeno por la vía de la electrólisis del agua, mientras que el 96% restante es producido a partir de combustible fósiles (Figura A.1).

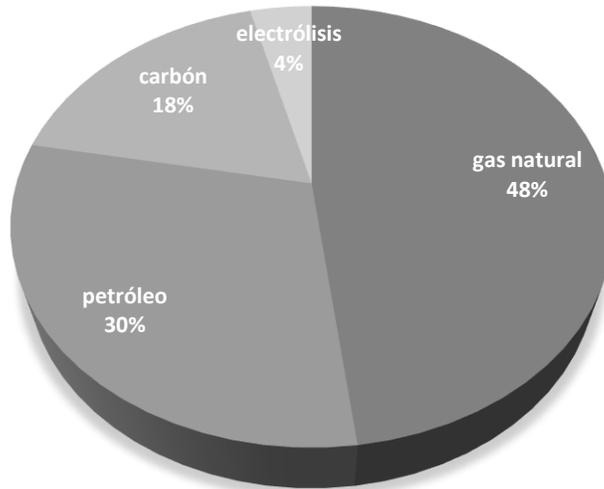


Figura A.1 Origen del hidrógeno producido en el mundo

De manera que el desarrollo de tecnologías renovables para la producción de hidrógeno es un área de gran interés en el mundo. En la Tabla A.1 se presenta un resumen de las principales tecnologías de producción de hidrógeno.

Tabla A.1 Principales tecnologías de producción de hidrógeno

Tecnología	Materia prima	Eficiencia (%)	Madurez
Reformado con vapor	hidrocarburos	70-85	comercial
Oxidación parcial	hidrocarburos	60-75	comercial
Reformado autotérmico	hidrocarburos	60-75	corto plazo
Reformado con plasma	hidrocarburos	9-85	largo plazo
Reformado en fase acuosa	carbohidratos	35-55	mediano plazo
Reformado de amoniaco	amoniaco	-	corto plazo
Gasificación de biomasa	biomasa	35-50	comercial
Fotólisis	luz solar+ H ₂ O	0.5	largo plazo
Fermentación oscura	biomasa	60-80	largo plazo
Foto fermentación	biomasa+ luz solar	0.1	largo plazo
Celdas microbianas de electrólisis	Biomasa+ electricidad	78	largo plazo
Electrólisis alcalina	H ₂ O+ electricidad	50-60	comercial
Electrólisis con membranas de intercambio de protones	H ₂ O+ electricidad	55-70	corto plazo
Celdas de electrólisis de óxidos sólidos	H ₂ O+electricidad+calor	40-60	mediano plazo
Descomposición termoquímica de agua	H ₂ O+calor	-	largo plazo
Descomposición fotoelectroquímica de agua	H ₂ O+luz solar	12.4	largo plazo
Descomposición fotocatalítica de agua	H ₂ O+luz solar	-	largo plazo

(Modificado de Holladay *et al.*, 2009)

Actualmente la tecnología más desarrollada y usada es el reformado de hidrocarburos, en tanto que la gran mayoría de las tecnologías requieren más progreso para ser factibles económicamente y poder competir con las tecnologías comerciales.

A.2 Formación de nanopartículas por desbaste mecánico (De Castro y Mitchell, 2003)

El desbaste o molido de materiales ha sido una técnica importante en las industrias de polvos metalúrgicos y del procesamiento de cerámicos. El proceso de desbaste mecánico empezó como una manera de mezclar y reducir el tamaño de los polvos en un proceso llamado “aleación mecánica”. La aleación mecánica (MA por sus siglas en inglés, *Mechanical Alloying*) es una técnica de polvos que permite la producción de materiales homogéneos a partir de mezclar polvos de elementos.

Aunque el objetivo principal de usar este tratamiento es la reducción del tamaño, otros propósitos incluyen: amorfización, crecimiento de tamaño de partícula, cambio de forma, aglomeración, mezclado en estado sólido (aleación incompleta), modificación, cambio o alteración de las propiedades de un material y la combinación o mezclado de dos o más materiales o fases.

La formación de nanopartículas por desbaste mecánico se realiza en un aparato, “un molino”, en el cual se imparte energía a un material de granos gruesos para efectuar una reducción de tamaño de partícula.

El principio fundamental estriba en la energía impartida a la muestra durante los impactos producidos entre el medio para la molienda. Durante la colisión, las partículas son atrapadas entre dos bolas donde se compactan y aglomeran para finalmente liberarse por la energía elástica (Figura A.2). En la compactación se llevan a cabo tres etapas. En la primera las partículas se apilan y acomodan deslizándose entre ellas con un mínimo de fracturas. En la segunda etapa de compactación involucra una deformación elástica y plástica de partículas. En la tercera etapa se presenta la fractura de la partícula, la cual resulta en mayor deformación y/o fragmentación de la misma.

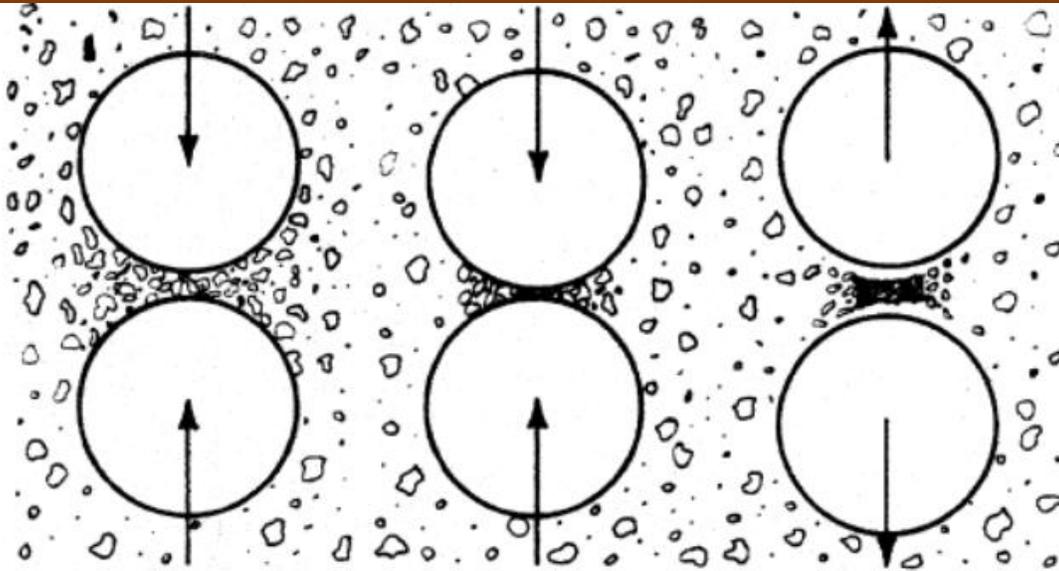


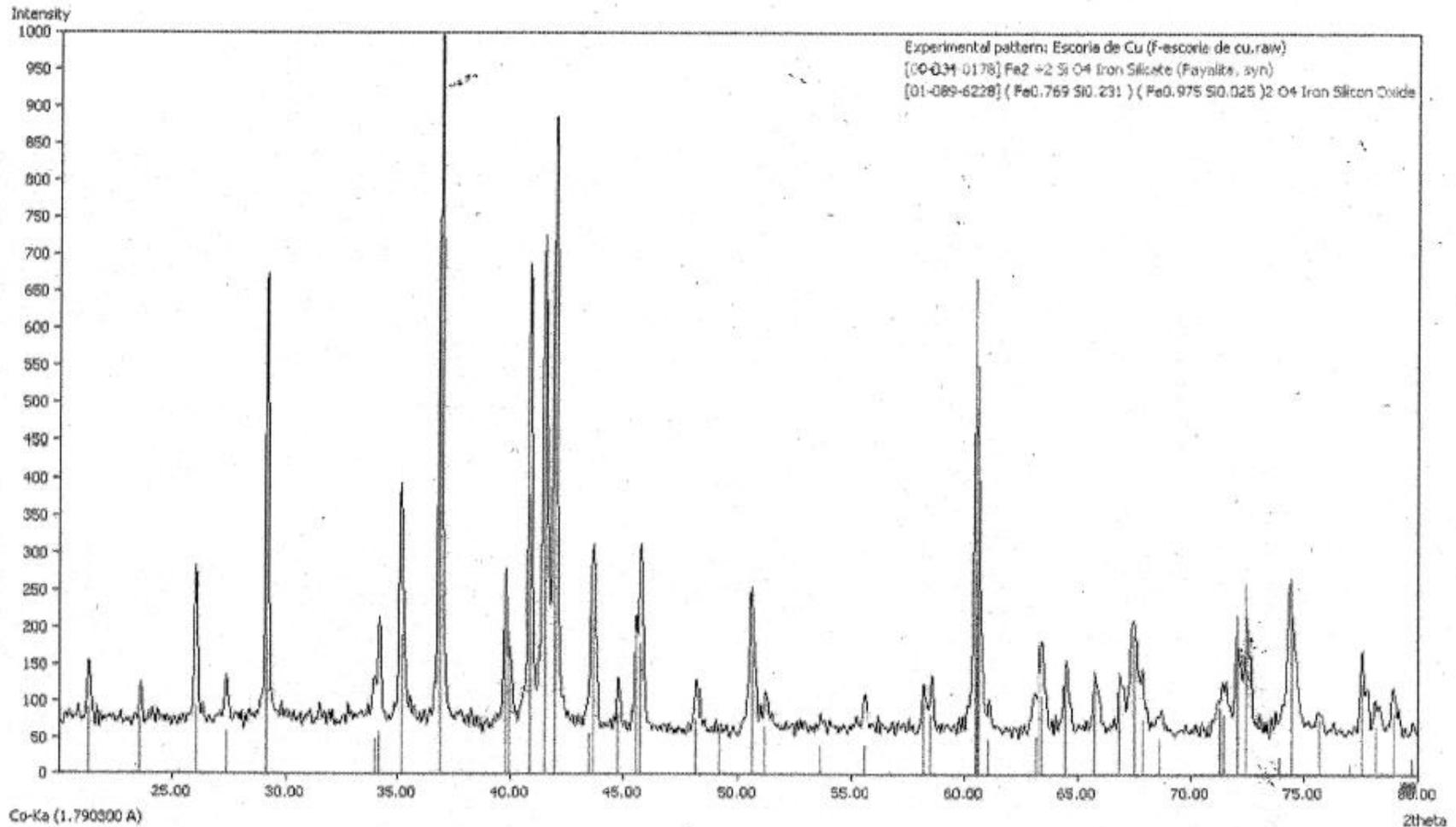
Figura A.2 Proceso de desgaste mecánico (De Castro y Mitchell, 2003)

El tamaño del producto final está relacionado por la energía impartida durante el proceso de molienda, la relación del peso de las bolas al del polvo y temperatura durante la molienda. En general los molinos de alta energía llevan a una disminución más rápida del tamaño de partícula debido a que la amplitud y velocidad del movimiento (alrededor de 1200 rpm) provocan una velocidad en las bolas en el orden de 5 m/s y consecuentemente un impacto muy grande en las colisiones. Estos dispositivos pueden llevar al mismo tiempo a la amorfización debido a la mayor tensión a la que es sometido el material dando lugar a una mayor concentración de defectos en el polvo. Por otro lado, estos molinos de alta energía pueden producir mayor calor, resultando en la cristalización de la fase amorfa. El balance entre estos dos efectos determinará la naturaleza del producto final.

El producto formado puede contaminarse con impurezas de los polvos iniciales, el medio de molienda y los recipientes, la atmósfera de molienda y agentes agregados a los polvos. El incremento en el grado de contaminación aumenta con la energía y tiempo de molienda. En general para minimizar la contaminación el recipiente y el medio de molienda debe ser más duro o fuerte que el polvo a ser molido.

No todas las nanopartículas formadas son cristalinas por lo que es importante llevar a cabo una caracterización del polvo obtenido

A.3 Patrón de difracción de la escoria de cobre EC usando ánodo de cobalto



A.4 Tablas de resultados de reacciones fotocatalíticas

Tabla A.2 Datos experimentales de la remoción de COT en las reacciones bajo irradiación UV

Reacción	[Ácido acético] %Vol.	[Escoria] (g/L)	Tiempo (h)	COT inicial (mg/L)	COT final (mg/L)	Remoción COT (%)
1	1	1	8	4487	4338	3.32
2	10	0.1	2	36760	36750	0.03
3	10	1	2	51700	51650	0.10
4	1	0.1	8	4581	4161	9.17
5	1	0.1	2	4606	4043	12.22
6	10	0.1	8	41600	39500	5.05
7	5.5	0.55	5	22600	21900	3.10
8	10	1	8	41600	41000	1.44
9	1	1	2	4370	4044	7.46
10	5.5	0.55	5	23900	22700	5.02
11	5.5	0.55	5	22080	20830	5.66
12 Pt	1	1	2	4487	3900	13.08

Tabla A.3 Datos experimentales de la producción de hidrógeno de las reacciones bajo irradiación UV

Reaccion	[Ácido acético] %Vol.	Dosis de escoria (g/L)	Tiempo (h)	H ₂ inicial (ppm)	H ₂ inicial (μmoles)	H ₂ final (ppm)	H ₂ final (μmoles)
1	1	1	8	4.59	0.048	770	6.870
2	10	0.1	2	2.85	0.030	87	0.868
3	10	1	2	3.7	0.038	162	1.601
4	1	0.1	8	2.91	0.030	183	1.745
5	1	0.1	2	3.32	0.035	61	0.591
6	10	0.1	8	2.84	0.030	413	2.696
7	5.5	0.55	5	17.36	0.179	386	3.772
8	10	1	8	4.01	0.042	718	6.613
9	1	1	2	2.27	0.024	132	1.284
10	5.5	0.55	5	4.91	0.051	385	3.468
11	5.5	0.55	5	7.21	0.075	482	4.325
12 Pt	1	1	2	3.19	0.033	9	0.094

Tabla A.4 Datos experimentales de la producción de hidrógeno de las reacciones bajo irradiación solar

EC, sin filtros			
t(h)	Área	μmol	μmol/L
2	6595	0.10	0.65
4	17015	0.27	1.67
22	36260	0.57	3.55
EC, filtro UV			
t(h)	Área	μmol	μmol/L
2	2768	0.04	0.27
4	8481	0.13	0.83
EC5, sin filtros			
t(h)	Área	μmol	μmol/L
2	64177	1.01	6.28
4	68094	1.07	6.67
22	141813	2.22	13.88
EC20, sin filtros			
t(h)	Área	μmol	μmol/L
2	94287	1.48	9.23
4	182072	2.85	17.83
5	207298	3.25	20.30
EC20, filtros 1.5 A.M y UV			
t(h)	Área	μmol	μmol/L
2	331922	5.20	32.50
4	493284	7.73	48.30
EC20, filtros 1.5 A.M			
t(h)	Área	μmol	μmol/L
1	87044	1.36	8.52
22	984109	15.42	96.35
Mejores condiciones II			
t(h)	Área	μmol	μmol/L
0	N/A	0	0
8	N/A	4.84	24.2

A.5 Resultados de adsorción física de N₂

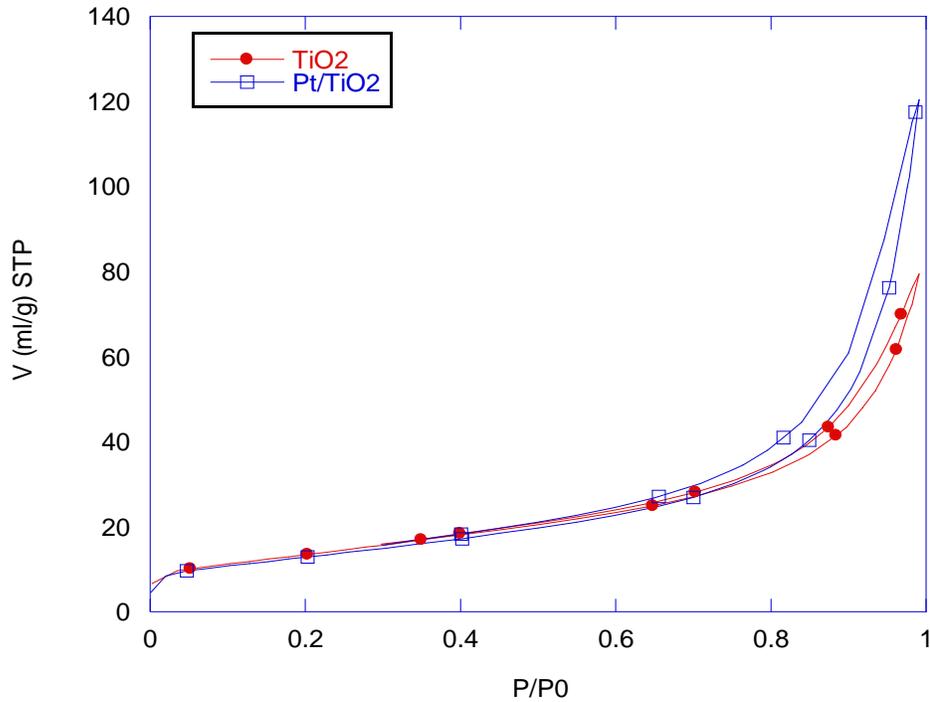


Figura A.3 Isotherma de adsorción física de nitrógeno en Pt/TiO₂

Tabla A.5 Propiedades texturales de TiO₂ y del fotocatalizador Pt/TiO₂ obtenidas con el modelo BET

Muestra	Área (m ² /g) n=2	Volumen de poro (cm ³ /g) n=2
TiO ₂	50.082 ± 0.791	0.121 ± 0.000
Pt/TiO ₂	46.452 ± 0.031	0.191 ± 0.010

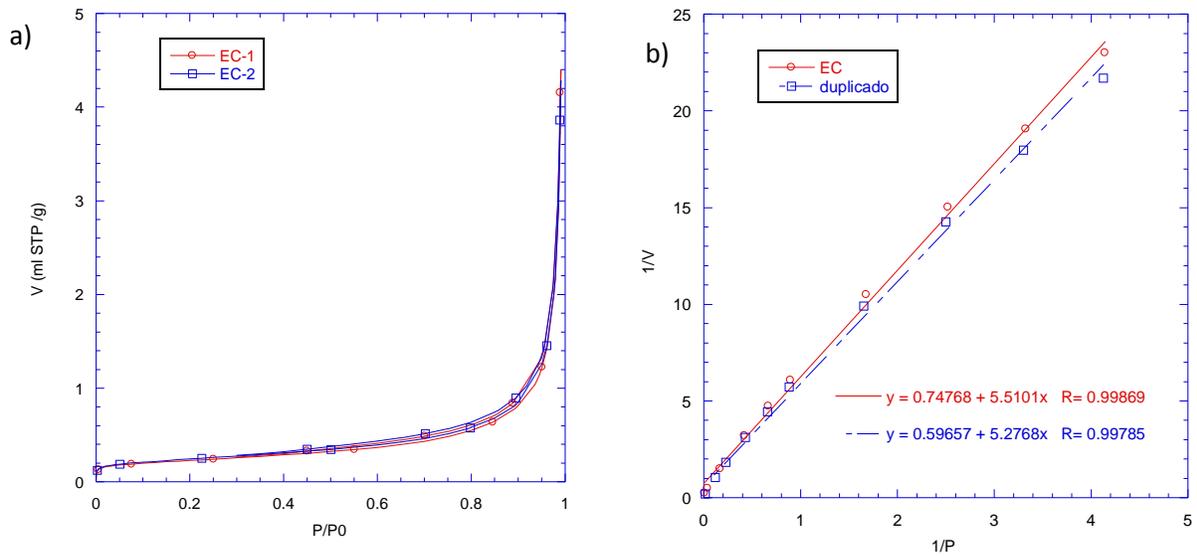


Figura A.4. a) Isotherma de adsorción de N₂ de la escoria de cobre menor a 400 mesh, (EC) b) ajuste lineal utilizando el modelo de Langmuir

Tabla A.6 Propiedades texturales de la escoria de cobre menor a 400 mesh, (EC) obtenidas con el modelo de Langmuir

	EC menor a 400 mesh			
	1	2	promedio	desviación estándar
V _m (cm ³ STP/g)	0.1815	0.1895	0.1855	0.005657
área (m ² /g)	0.7899	0.8248	0.80735	0.024678
B	7.3702	8.8481	8.10915	1.045033
r	0.9987	0.9979	0.9983	0.000566
puntos	1 al 10	1 al 11		

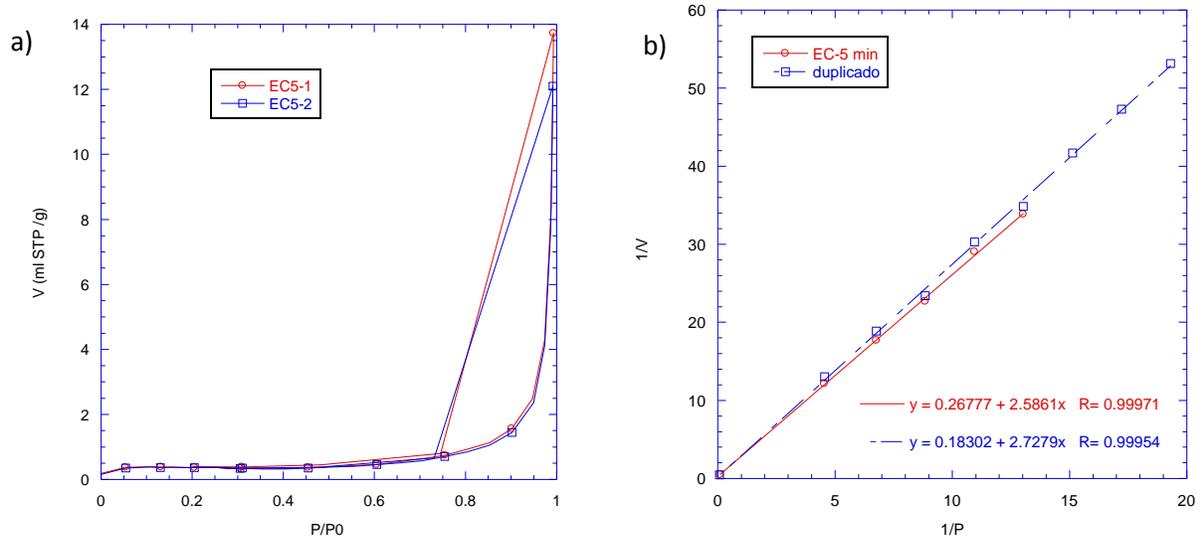


Figura A.5 a) Isoterma de adsorción de N_2 de la EC molida 5 minutos en molino de bolas, b) ajuste lineal utilizando el modelo de Langmuir

Tabla A.7 Propiedades texturales de la escoria de cobre menor a 400 mesh, tratada adicionalmente en el molino de bolas por 5 minutos, obtenidas con el modelo de Langmuir

	EC-5			
	1	2	promedio	desviación estándar
Vm (cm ³ STP/g)	0.3867	0.3666	0.37665	0.014213
área (m ² /g)	1.683	1.5955	1.63925	0.061872
B	9.6601	14.924	12.29205	3.722140
r	0.9997	0.9995	0.9996	0.000141
puntos	1 al 6	1 al 9		

En la figura A.5 a) se presentó el desprendimiento súbito de la monocapa en la etapa de desorción.

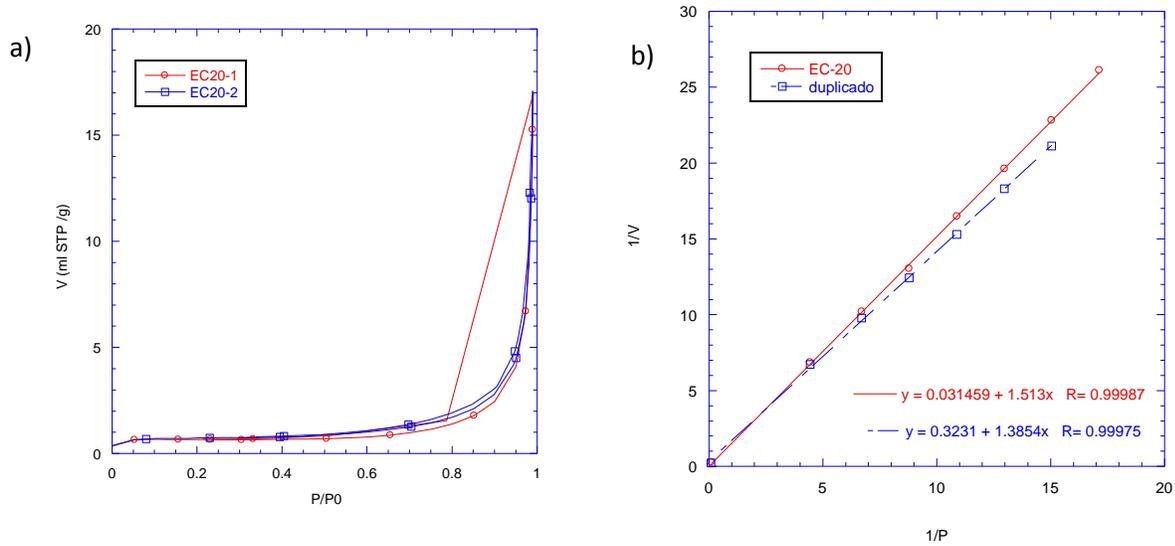


Figura A.6 a) Isotherma de adsorción de N₂ de la EC molida 20 minutos en molino de bolas, b) ajuste lineal utilizando el modelo de Langmuir

Tabla A.8 Propiedades texturales de la escoria de cobre menor a 400 mesh, tratada adicionalmente en el molino de bolas por 20 minutos, obtenidas con el modelo de Langmuir

	EC-20			
	1	2	promedio	desviación estándar
V _m (cm ³ STP/g)	0.6609	0.7218	0.69135	0.0430628
área (m ² /g)	2.8767	3.1416	3.00915	0.18731259
B	48.001	4.289	26.145	30.9090516
r	0.9999	0.99998	0.99994	5.6569E-05
puntos	1 al 8	1 al 7		

En la figura A.6 a) se presenta el desprendimiento súbito de la monocapa en la etapa de desorción en una de las muestras.

A.6 Determinación del *Band Gap* por el método Tauc

La brecha de energía entre las bandas (*Band gap*) de un semiconductor es una característica importante que determina sus aplicaciones. La espectroscopia de absorción UV-Vis se usa para caracterizar películas delgadas de semiconductores. Debido a la baja dispersión en películas delgadas, es fácil obtener el valor de *band gap* del espectro de absorción conociendo el espesor. Sin embargo, en muestras coloidales, el efecto de dispersión se acentúa debido a que una mayor área superficial se expone al haz de luz y la técnica no puede distinguir entre la absorción y la dispersión. Cuando se tienen muestras en polvo, éstas se dispersan en un medio líquido y si el tamaño de partícula no es suficientemente pequeño, se presenta la sedimentación, lo que hace más difícil la interpretación de las mediciones. En este caso la espectroscopia de reflectancia difusa representa una mejor alternativa.

La teoría que hace posible el uso del espectro de reflectancia difusa fue propuesta por Kubelka y Munk en 1931. Originalmente ellos propusieron un modelo para describir el comportamiento de la luz viajando al interior de un espécimen dispersante de luz en cual está basado en las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$\begin{aligned} -di &= -(S + K) i dx + S j dx \\ dj &= -(S + K) j dx + S i dx \end{aligned}$$

Donde i y j son las intensidades de la luz que viaja a través de la muestra hacia sus superficies no iluminadas e iluminadas respectivamente; dx es segmento diferencial a lo largo del trayecto de la luz y S y K son los llamados coeficientes de dispersión y absorción de Kubelka-Munk. El modelo es aplicable cuando el tamaño de partícula es comparable o más pequeño que la longitud de onda incidente y la reflexión difusa no permite separar las contribuciones de la reflexión, refracción y difracción (es decir, se produce la dispersión). En el caso extremo de una muestra infinitamente gruesa, el espesor y el soporte de la muestra no tienen influencia en el valor de la reflectancia (R). En este caso la ecuación de Kubelka-Munk para cualquier longitud de onda se transforma en:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = F(R_{\infty})$$

$F(R_\infty)$ es la llamada remisión o función de Kubelka-Munk donde $R_\infty = R_{\text{muestra}}/R_{\text{estándar}}$ (Escobedo *et al.*, 2007).

El coeficiente de absorción α y *band gap* óptico en un semiconductor se relacionan por la ecuación (Ohtani, 2010):

$$\alpha \propto \frac{(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad \text{ó} \quad (\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = C_1 (h\nu - E_g)$$

Donde:

h = Constante de Plank

ν = frecuencia de oscilación

α = coeficiente de absorción

E_g = *band gap*

C_1 = constante de proporcionalidad

n = constante relacionada al modo de transición

Para una transición directa permitida..... $n=1/2$

Para una transición directa prohibida..... $n= 3/2$

Para una transición indirecta permitida..... $n=2$

Para una transición indirecta prohibida..... $n=3$

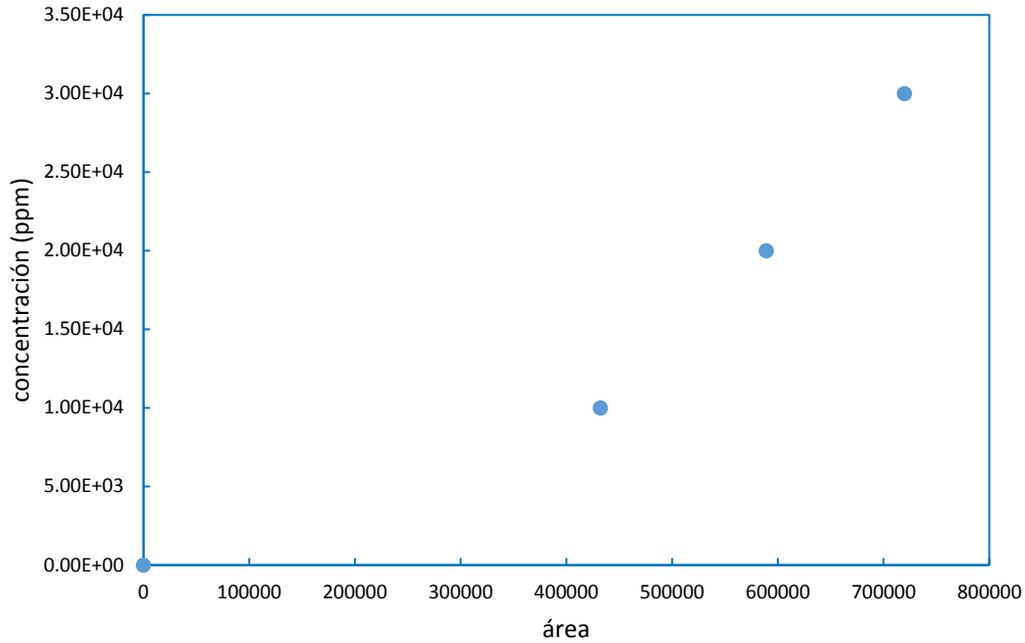
Cuando el material dispersa en una manera perfectamente difusa (o cuando se ilumina a 60° de incidencia), el coeficiente de absorción de Kubelka-Munk K es igual a 2α , asumiendo que el coeficiente de dispersión, S , es constante a lo largo del rango de longitudes de onda de la medición y usando la función de Kubelka-Munk se obtiene lo siguiente:

$$[F(R_\infty)h\nu]^{1/n} = C_2(h\nu - E_g)$$

Para estimar el *band gap* óptico y el modo de transición de un semiconductor se realiza un gráfico con los datos obtenidos con la espectroscopia de reflectancia difusa a diferentes longitudes de onda de $[F(R_\infty)h\nu]^{1/n}$ contra $h\nu$. En dicho gráfico se traza una línea tangente al punto de inflexión y el punto intersección de la línea tangente y el eje horizontal es en *band gap*.

A.7 Curvas de Calibración para la cuantificación de hidrógeno

1. Equipo GC-System 2014, Shimadzu (Instituto de Ingeniería)



2. Equipo Agilent Technologies 490 micro GC (UMKC)

