



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y  
MATERIALES.

**ESTUDIO EXPERIMENTAL DE UN PROCESO DE PRODUCCIÓN DE CLORURO  
FÉRRICO A PARTIR DE DESECHOS DE LA INDUSTRIA DEL ACERO**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

FABIÁN MARCELO GODOY GONZÁLEZ

**PROFESORA GUÍA:**

MELANIE COLET LAGRILLE

**MIEMBROS DE LA COMISIÓN:**

FELIPE DÍAZ ALVARADO

RODNEY POZO DIETERICH

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por Hidrolatina de Chile SpA.

SANTIAGO DE CHILE

2018

**RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL  
TÍTULO DE:** Ingeniero Civil Químico  
**POR:** Fabián Marcelo Godoy González  
**FECHA:** 07 de Diciembre de 2018  
**PROFESORA GUÍA:** Melanie Colet Lagrille

## **ESTUDIO EXPERIMENTAL DE UN PROCESO DE PRODUCCIÓN DE CLORURO FÉRRICO A PARTIR DE DESECHOS DE LA INDUSTRIA DEL ACERO**

El acero es un material de alta demanda, cuya producción durante 2017 correspondió a 100.000 toneladas en Chile. De esta industria se desprenden diferentes sub-productos, entre los cuales se encuentra la cascarilla de laminación, la que no puede ser reutilizada en el proceso cuando presenta un alto contenido de aceites y grasas. Debido a esto, se planteó un proceso de eliminación de aceites y grasas con el uso de surfactantes, disolución en ácido clorhídrico y oxidación para la producción de cloruro férrico en solución, producto utilizado en tratamiento de aguas y procesamiento mineral.

El objetivo de la memoria fue el estudio experimental de las primeras dos etapas del proceso productivo a partir de un residuo obtenido del estiramiento de barras de refuerzo, el que se demostró que es similar a la cascarilla de laminación. Para lograr el objetivo, se hicieron experimentos a escala de laboratorio para establecer las condiciones óptimas de procesamiento en la etapa de remoción de aceites y grasas y la caracterización de la cinética de disolución del desecho tratado.

Los resultados obtenidos en la primera etapa muestran que el procesamiento óptimo se logra utilizando Nonil Fenol 10M a una concentración de  $250 \text{ mg L}^{-1}$  y con un tiempo de contacto de 1 hora. Para esta configuración, son necesarias 5 etapas de contacto con agua para lograr la remoción efectiva de surfactante y un RIL que cumple con la cantidad de sólidos en suspensión y pH del Decreto Supremo N°609/98, que regula la descarga de efluentes sobre el sistema de alcantarillado.

Los resultados de la disolución del desecho tratado muestran que a una velocidad de agitación de 300 rpm y partículas con tamaño entre 250 y  $425 \mu\text{m}$ , la disolución está controlada por la reacción química. Para las mismas condiciones se encontró, desde un set de 14 modelos matemáticos, un modelo logarítmico capaz de describir la cinética del proceso no-isotérmico, ajustando la constante cinética según la ecuación de Arrhenius. El modelo fue validado con experimentos independientes, obteniendo un coeficiente de concordancia de 0,94.

El producto de la disolución fue caracterizado según el estándar AWWA B407-98, el que aplica a soluciones de cloruro férrico comerciales. Tres de los cinco parámetros exigidos por el estándar (peso específico, porcentaje de hierro y materia insoluble) se encuentran dentro de los límites establecidos, mientras que los faltantes se justifican en que la solución analizada no fue oxidada. Por tanto, se concluye que el proceso planteado es adecuado para el procesamiento del residuo.

Se recomienda la ampliación del estudio de la etapa de eliminación de aceites y grasas, incorporando surfactantes más hidrofóbicos y variables no consideradas, como la adición de electrolitos y la velocidad de agitación. En la etapa de disolución se recomienda establecer una temperatura mínima para evitar la generación de precipitado, y la realización de un balance de energía para una mejor caracterización del proceso. Por último, se recomienda la investigación de procesos similares, debido a la especificidad del proceso presentado, y se debe realizar una evaluación económica de diferentes alternativas de producción técnicamente factibles

## Agradecimientos

Primeramente, quiero agradecer a mi mamá, Isabel, por todo su amor, todo su esfuerzo, por estar presente siempre, por recordarme que la vida sigue y que siempre se puede empezar de nuevo. Por ayudarme cuando las cosas se hacían difíciles, y enseñarme a ser persistente, aunque cueste. Gracias por enseñarme a soñar, y a cumplir mis sueños.

También a mi hermana, Carolina, por escucharme y entenderme, por ayudarme a balancear las cosas a lo largo de todos estos años, por confiar en mí, por su siempre buena disposición, su enorme paciencia, también por las risas y, cómo olvidarlo, sus formas creativas de hacerme bullying.

A Iván, por todas las juntas, las tardes de cerveza hablando de todo y nada, por mostrarme siempre un punto de vista ético y compasivo, por entenderme y, muchas veces, guiarme.

A Jabibi, por apañarme a todas, por todos los carretes, por todas las risas, por los momentos de conversación profunda, de entendimiento, por todas las veces que nos apoyamos mutuamente y aquéllas donde trabajamos juntos. Y, cómo no, por la innumerable cantidad de veces que me prestaste tus cuadernos y que me enseñaste, quizás no habría llegado aquí sin esa ayuda.

A Nati, por reírnos y también el montón de veces que nos terapiamos juntos. Por las actividades artísticas y las tardes de café bajo la falsa promesa de una cerveza.

A las personas bacanes que conocí en el DIQBT, en especial a la Cata, por mostrarme su visión integral e impulsarme a llegar más allá y a la Javi, por esos momentos de risas infinitas y de contención cuando hacía falta. Sin duda el departamento me mostró no sólo su parte académica, sino también humana, gracias a todos quienes me acompañaron en este proceso: Coni Romero, Catala, Lisa, Matrona, y, en general, a toda mi generación.

A toda la gente que conocí dentro y fuera de la U, en especial a Romina, por todas las tardes de estudio y por ayudarme sobre todo en los primeros años, cuando más costó. A Mari, por estar tan presente estos últimos años y ayudarme tanto en los momentos más intensos. También muchas gracias a Coté, España, Dan, entre otros.

Muchas gracias a mis amigos de Curicó, que al día de hoy perduran, por acompañarme y ayudar a formarme, por ser mi segunda familia de Curicó. Gracias Véliz, Pancha, Tamara, Nati Díaz y Vicho, entre otros.

A Melanie, por confiar en mí desde hace unos cuantos años y dejarme trabajar con ella. Por enseñarme tanto y ayudarme a buscar soluciones donde se veían problemas, por su calma cuando las cosas se veían mal y su crítica siempre constructiva.

A las personas con las que he convivido en Hidrolatina, por hacer que mi estar sea ameno, por apoyarme cuando las cosas se veían mal y que decidieron confiar en mi trabajo. En especial muchas gracias a Pilar, por enseñarme, tenerme paciencia, confiar en mí y, por sobre todo, por su amistad; a Karin, por siempre estar abierta a conversar, por su visión más calmada, por su profesionalismo y por llevar y compartir a la Runa; y a Rodney, por asignarme el proyecto y por ser tan abierto a discutir, además de los datos freaks. También muchas gracias a Chico, Nacho, Pancho, Carlos, Feña, entre otros, por hacer que me sienta en confianza y seguir trabajando en conjunto.

# Tabla de Contenido

1.	Introducción.....	1
1.1.	Acero .....	1
1.1.1.	Proceso Productivo.....	1
1.1.1.1.	Conversión en Horno Básico de Oxígeno (BOF).....	2
1.1.1.2.	Conversión en Horno Eléctrico.....	3
1.1.2.	Fundición y Conformado.....	4
1.1.3.	Conformado y Acabado de Barras de Refuerzo.....	6
1.1.4.	Residuos de la Industria del Acero.....	7
1.2.	Cloruro Férrico .....	10
1.2.1.	Propiedades Físicas y Químicas .....	10
1.2.2.	Procesos Productivos.....	11
1.2.3.	Aplicaciones .....	13
1.3.	Descripción del Proyecto.....	14
1.4.	Objetivos.....	15
1.4.1.	Objetivo General.....	15
1.4.2.	Objetivos Específicos .....	15
1.5.	Alcances.....	16
2.	Marco Teórico .....	17
2.1.	Surfactantes .....	17
2.1.1.	Propiedades en Soluciones Acuosas.....	18
2.1.1.1.	Formación de Micelas y Concentración Crítica Micelar (CMC).....	18
2.1.1.1.1.	Forma y Tamaño de las Micelas .....	19
2.1.1.1.2.	Factores que Afectan la CMC.....	20
2.1.1.2.	Adsorción en Superficies Sólidas.....	22
2.1.1.2.1.	Mecanismo de Adsorción de Surfactante en Superficies Sólidas.....	22
2.1.1.2.2.	Influencia de la Superficie Sólida.....	23
2.1.1.2.3.	Influencia de la Estructura del Surfactante .....	24
2.1.1.3.	Estabilización de Coloides .....	25
2.1.1.4.	Solubilización.....	27
2.1.2.	Balance Hidrofílico-Lipofílico (HLB) .....	29
2.2.	Óxidos de Hierro .....	30
2.2.1.	Tipos y Propiedades Generales.....	30

2.2.2.	Formación en el Proceso del Acero .....	31
2.2.3.	Química de Superficie .....	34
2.2.4.	Disolución de Óxidos de Hierro .....	35
2.2.4.1.	Solubilidad de Óxidos de Hierro y Factores que la Modifican .....	35
2.2.4.2.	Mecanismo y Cinética de Disolución de Óxidos de Hierro .....	37
2.2.4.2.1.	Cinética de Disolución en Ácido Clorhídrico .....	39
3.	Metodología.....	42
3.1.	Caracterización de la Materia Prima .....	42
3.1.1.	Composición Química .....	42
3.1.2.	Composición Mineralógica .....	42
3.1.3.	Análisis Granulométrico.....	42
3.1.3.1.	Instrumentación.....	42
3.1.3.2.	Procedimiento Experimental.....	42
3.1.3.3.	Análisis de Datos.....	43
3.2.	Etapa de Eliminación de Aceites .....	43
3.2.1.	Contacto con Surfactantes .....	44
3.2.1.1.	Surfactantes Utilizados y Preparación de Soluciones .....	44
3.2.1.2.	Procedimiento Experimental.....	47
3.2.2.	Análisis de Líquido Residual.....	48
3.2.2.1.	Medición de Sólidos en Suspensión.....	48
3.2.2.1.1.	Instrumentación .....	48
3.2.2.1.2.	Método Analítico .....	48
3.2.2.1.3.	Procedimiento Experimental.....	49
3.2.2.2.	Medición de Turbidez .....	49
3.2.2.3.	Medición de Demanda Química de Oxígeno .....	49
3.2.2.3.1.	Reactivos e Instrumentación .....	49
3.2.2.3.2.	Método Analítico .....	50
3.2.2.3.3.	Procedimiento Experimental.....	50
3.2.3.	Análisis de Aceites y Grasas de los Sólidos.....	50
3.2.3.1.	Reactivos e Instrumentación .....	50
3.2.3.2.	Método Analítico.....	51
3.2.3.3.	Procedimiento Experimental.....	51
3.3.	Etapa de Disolución.....	52
3.3.1.	Reactivos e Instrumentación.....	53

3.3.2.	Dosificación de Reactivos .....	53
3.3.3.	Procedimiento Experimental .....	54
3.3.4.	Medición de Hierro con o-Fenantrolina .....	55
3.3.4.1.	Reactivos y Soluciones.....	55
3.3.4.2.	Instrumentación.....	55
3.3.4.3.	Método Analítico.....	56
3.3.4.4.	Curva de Calibración.....	58
3.3.4.5.	Procedimiento Experimental .....	59
3.3.5.	Medición de Hierro por Titulación con Dicromato de Potasio .....	61
3.3.5.1.	Reactivos y Soluciones.....	61
3.3.5.2.	Instrumentación.....	61
3.3.5.3.	Método Analítico.....	62
3.3.5.4.	Procedimiento Experimental .....	63
3.3.5.4.1.	Hierro Ferroso .....	63
3.3.5.4.2.	Hierro Total.....	64
3.3.6.	Medición de Acidez Libre .....	66
3.3.6.1.	Reactivos y Soluciones.....	66
3.3.6.2.	Instrumentación.....	67
3.3.6.3.	Método Analítico.....	67
3.3.6.4.	Procedimiento Experimental .....	70
3.3.7.	Medición de Materia Insoluble.....	71
3.3.8.	Análisis de Datos .....	71
3.3.8.1.	Experimentos Isotérmicos .....	71
3.3.8.2.	Experimentos No-Isotérmicos.....	74
3.3.8.3.	Indicadores Estadísticos .....	74
4.	Resultados y Discusión.....	76
4.1.	Caracterización de la Materia Prima .....	76
4.1.1.	Análisis Elemental.....	76
4.1.2.	Análisis Mineralógico .....	77
4.1.3.	Análisis Granulométrico.....	77
4.1.4.	Aceites y Grasas en la Materia Prima.....	79
4.1.4.1.	Inspección de la Superficie .....	79
4.1.4.2.	Mediciones por Extractor Soxhlet.....	82
4.1.5.	Discusión Parcial .....	82

4.2.	Etapa de Eliminación de Aceites .....	83
4.2.1.	pH .....	83
4.2.1.1.	Variación de Concentración de Surfactante .....	84
4.2.1.2.	Variación de Tiempo de Contacto.....	84
4.2.1.3.	Variación del Tipo de Surfactante.....	85
4.2.1.4.	Discusión Parcial de Resultados .....	86
4.2.2.	Sólidos en Suspensión y Turbidez.....	87
4.2.2.1.	Variación de la Concentración de Surfactante .....	87
4.2.2.2.	Variación del Tiempo de Contacto.....	89
4.2.2.3.	Variación del Tipo de Surfactante.....	90
4.2.2.4.	Discusión Parcial de Resultados .....	93
4.2.3.	Demanda Química de Oxígeno.....	94
4.3.4.1.	Variación de la Concentración de Surfactante .....	95
4.3.4.2.	Variación del Tiempo de Contacto.....	96
4.3.4.3.	Variación del Tipo de Surfactante.....	97
4.3.4.4.	Discusión Parcial de Resultados .....	97
4.2.4.	Aceites y Grasas .....	98
4.2.4.1.	Variación de la Concentración de Surfactante .....	98
4.2.4.2.	Variación del Tiempo de Contacto.....	101
4.2.4.3.	Variación del Tipo de Surfactante.....	103
4.2.4.4.	Discusión Parcial de Resultados .....	106
4.2.5.	Discusión Parcial .....	107
4.3.	Etapa de Disolución.....	110
4.3.1.	Experimentos Isotérmicos .....	110
4.3.1.1.	Variación del Tamaño de Partícula .....	110
4.3.1.2.	Variación de la Velocidad de Agitación .....	111
4.3.1.3.	Variación de la Temperatura .....	113
4.3.1.3.1.	Obtención de Parámetros Cinéticos y Elección de Modelos .....	116
4.3.1.3.2.	Ajuste de Parámetros Cinéticos con respecto a la Temperatura .....	116
4.3.2.	Experimentos No-Isotérmicos .....	120
4.3.2.1.	Cinética de Experimentos No Isotérmicos .....	120
4.3.2.2.	Formación de Precipitado.....	123
4.3.3.	Caracterización del Producto Líquido .....	123
4.3.4.	Discusión Parcial .....	127

5.	Discusión General y Recomendaciones .....	130
6.	Conclusiones.....	134
7.	Bibliografía.....	135
8.	Anexos.....	143
8.1.	Cálculo de Número HLB.....	143
8.2.	Cálculo de Parámetro de Empaquetamiento.....	145
8.3.	Balance de Masa en Experimentos de Disolución .....	147
8.4.	Interpolación de Datos de Hierro Total .....	148
8.5.	Análisis Elemental de la Materia Prima .....	150
7.6.	Análisis Granulométrico de la Materia Prima .....	151
7.7.	Resultados de pH en la Etapa de Eliminación de Aceites y Grasas .....	157
7.7.1.	Variación de la Concentración de Surfactante .....	157
7.7.1.1.	Ammonyx LO® .....	157
7.7.1.2.	Lauril Éter Sulfato de Sodio.....	159
7.7.1.3.	Nonil Fenol 10M.....	161
7.7.2.	Variación del Tiempo de Contacto.....	162
7.7.2.1.	Ammonyx LO® .....	162
7.7.2.2.	Lauril Éter Sulfato de Sodio.....	164
7.7.2.3.	Nonil Fenol 10M.....	166
7.7.3.	Variación del Tipo de Surfactante .....	167
7.7.3.1.	Concentración de 1.000 mg L <sup>-1</sup> .....	167
7.7.3.2.	Concentración de 500 mg L <sup>-1</sup> .....	169
7.7.3.3.	Concentración de 250 mg L <sup>-1</sup> .....	171
7.8.	Resultados de Sólidos Suspendidos y Turbidez en la Etapa de Eliminación de Aceites y Grasas	174
7.8.1.	Sólidos en Suspensión .....	174
7.8.1.1.	Variación de la Concentración del Surfactante .....	174
7.8.1.1.1.	Ammonyx LO® .....	174
7.8.1.1.2.	Lauril Éter Sulfato de Sodio .....	176
7.8.1.1.3.	Nonil Fenol 10M.....	177
7.8.1.2.	Variación del Tiempo de Contacto.....	179
7.8.1.2.1.	Ammonyx LO® .....	179
7.8.1.2.2.	Lauril Éter Sulfato de Sodio .....	181
7.8.1.2.3.	Nonil Fenol 10M.....	182



7.8.1.3.	Variación del Tipo de Surfactante.....	184
7.8.1.3.1.	Concentración de 1.000 mg L <sup>-1</sup> .....	184
7.8.1.3.2.	Concentración de 500 mg L <sup>-1</sup> .....	186
7.8.1.3.3.	Concentración de 250 mg L <sup>-1</sup> .....	188
7.8.2.	Turbidez.....	189
7.8.2.1.	Variación de la Concentración de Surfactante .....	190
7.8.2.1.1.	Ammonyx LO® .....	190
7.8.2.1.2.	Lauril Éter Sulfato de Sodio .....	192
7.8.2.1.3.	Nonil Fenol 10M.....	193
7.8.2.2.	Variación del Tiempo de Contacto.....	195
7.8.2.2.1.	Ammonyx LO® .....	195
7.8.2.2.2.	Lauril Éter Sulfato de Sodio .....	197
7.8.2.2.3.	Nonil Fenol 10M.....	198
7.8.2.3.	Variación del Tipo de Surfactante.....	200
7.8.2.3.1.	Concentración de 1.000 mg L <sup>-1</sup> .....	200
7.8.2.3.2.	Concentración de 500 mg L <sup>-1</sup> .....	202
7.8.2.3.3.	Concentración de 250 mg L <sup>-1</sup> .....	204
7.8.3.	Sólidos en Suspensión Acumulados.....	207
7.8.3.1.	Variación de la Concentración de Surfactante .....	207
7.8.3.1.1.	Ammonyx LO® .....	207
7.8.3.1.2.	Lauril Éter Sulfato de Sodio .....	209
7.8.3.1.3.	Nonil Fenol 10M.....	210
7.8.3.2.	Variación del Tiempo de Contacto.....	212
7.8.3.2.1.	Ammonyx LO® .....	212
7.8.3.2.2.	Lauril Éter Sulfato de Sodio .....	214
7.8.3.2.3.	Nonil Fenol 10M.....	215
7.8.3.3.	Variación del Tipo de Surfactante.....	217
7.8.3.3.1.	Concentración de 1.000 mg L <sup>-1</sup> .....	217
7.8.3.3.2.	Concentración de 500 mg L <sup>-1</sup> .....	219
7.8.3.3.3.	Concentración de 250 mg L <sup>-1</sup> .....	221
7.9.	Resultados de Demanda Química de Oxígeno en la Etapa de Eliminación de Aceites y Grasas	222
7.9.1.	Variación de la Concentración de Surfactante .....	222
7.9.1.1.	Ammonyx LO® .....	222

7.9.1.2.	Lauril Éter Sulfato de Sodio.....	224
7.9.1.3.	Nonil Fenol 10M.....	226
7.9.2.	Variación del Tiempo de Contacto.....	227
7.9.2.1.	Ammonyx LO® .....	227
7.9.2.2.	Lauril Éter Sulfato de Sodio.....	229
7.9.2.3.	Nonil Fenol 10M.....	231
7.9.3.	Variación del Tipo de Surfactante .....	233
7.9.3.1.	Concentración de 1.000 mg L <sup>-1</sup> .....	233
7.9.3.2.	Concentración de 500 mg L <sup>-1</sup> .....	235
7.9.3.3.	Concentración de 250 mg L <sup>-1</sup> .....	237
7.10.	Simulación de Modelos de Disolución Isotérmica.....	240
7.10.1.	Adivinanza Inicial a 25°C.....	240
7.10.2.	Resultados de Ajuste a Modelos Matemáticos .....	245
7.11.	Variación de la Temperatura de Solución en el Tiempo .....	247

## Índice de Tablas

Tabla 1: Composición química de un tipo de cascarilla de laminación [35].....	9
Tabla 2: Propiedades físicas del cloruro férrico anhídrido.....	10
Tabla 3: Requerimientos mínimos de solución de <b>FeCl3</b> establecidos según el estándar AWWA B407-98 [46]. .....	10
Tabla 4. Relación entre el parámetro de empaquetamiento y la forma de las micelas [72]. .....	19
Tabla 5: Uso de surfactantes según su número de HLB [76]. .....	29
Tabla 6: Números HLB de algunos grupos hidrofílicos, hidrofóbicos y mixtos [73],[76]. .....	30
Tabla 7 : Punto de carga cero de algunos óxidos de hierro [77]. .....	35
Tabla 8: Ecuaciones de consumo de ácido durante decapado [91]. .....	41
Tabla 9: Principales características de Ammonyx LO®. .....	44
Tabla 10: Principales características de Lauril Éter Sulfato de Sodio.....	45
Tabla 11: Principales características de Nonil Fenol 10M. ....	46
Tabla 12: Características del agua utilizada como solvente para las soluciones de surfactantes. .	47
Tabla 13: Velocidades de Agitación utilizadas durante el proceso de eliminación de aceites y grasas. ....	47
Tabla 14: Efecto de algunos cationes en la determinación de 2 ppm de hierro [112].....	57
Tabla 15: Efecto de algunos aniones en la determinación de 2 ppm de hierro [112].....	57
Tabla 16: Parte de los resultados de análisis elemental por FRX, se muestran sólo aquellas especies por sobre 0,1% en masa. ....	76
Tabla 17: Análisis Elemental basado en Difracción de Rayos X. ....	76
Tabla 18: Composición mineralógica de la materia prima por DRX. ....	77
Tabla 19: Resultados de ajuste del conjunto de ensayos. ....	78

Tabla 20: Porcentaje de aceites y grasas en la materia prima. ....	82
Tabla 21: Algunos de los parámetros y su valor límite establecido por el Decreto Supremo N°609/98 [71]. ....	83
Tabla 22: Volumen de agua (en mL) utilizado para la remoción de surfactante necesario para el cumplimiento del Decreto Supremo N°609/98 relativo a sólidos en suspensión. ....	93
Tabla 23: Promedio de errores relativos y desviación estándar de los mismos al comparar la medición de hierro ferroso y hierro total mediante la técnica de o-fenantrolina y titulación con dicromato de potasio. ....	114
Tabla 24: Energía de activación, factor pre-exponencial y coeficiente de determinación para los mejores 3 modelos matemáticos de estudio, en el caso del mineral FeO. ....	117
Tabla 25: Energía de activación, factor pre-exponencial y coeficiente de determinación para los mejores 3 modelos matemáticos de estudio, en el caso del mineral Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	118
Tabla 26: Coeficiente de determinación para el ajuste polinómico del parámetro $\alpha_0$ , de la ecuación (46), con el inverso de la temperatura para cada especie mineral en consideración. ....	119
Tabla 27: Parámetros de bondad de ajuste de los modelos en su forma no-isotérmica para el caso de hierro(II). ....	121
Tabla 28: Parámetros de bondad de ajuste de los modelos en su forma no-isotérmica para el caso de hierro total. ....	122
Tabla 29: Especies minerales del precipitado obtenido tras la disolución identificadas por Difracción de Rayos X. ....	123
Tabla 30: Comparación de los parámetros del estándar AWWA B407-98 y los del producto obtenido. ....	126
Tabla 31: Masa atómica de algunos elementos [75]. ....	143
Tabla 32: Parámetros calculados de volumen ocupado por el grupo hidrofóbico en el núcleo micelar ( $VH$ ) y largo del grupo hidrofóbico en el núcleo micelar ( $lc$ ). ....	145
Tabla 33: Área transversal del grupo hidrofílico en la interfase micela-solución ( $a_0$ ) de soluciones acuosas de los surfactantes utilizados. ....	145
Tabla 34: Parámetro de empaquetamiento aproximado para los surfactantes utilizados en solución acuosa. ....	146
Tabla 35: Resultados de análisis elemental hecho por fluorescencia de rayos X de la materia prima. ....	150
Tabla 36: Masa de la muestra utilizada en cada ensayo. ....	151
Tabla 37: Resultados de ajuste del ensayo 1. ....	152
Tabla 38: Resultados de ajuste del ensayo 2. ....	153
Tabla 39: Resultados de ajuste del ensayo 3. ....	154
Tabla 40: Resultados de ajuste del ensayo 4. ....	155
Tabla 41: Resultados de ajuste del ensayo 5. ....	156
Tabla 42: Bondad de ajuste de los mejores 6 modelos matemáticos para el caso de wustita. ....	245
Tabla 43: Bondad de ajuste de los mejores 6 modelos matemáticos para el caso de magnetita. ....	246
Tabla 44: Parámetros de bondad de ajuste para la temperatura de la solución en función del tiempo de reacción. ....	247

## Índice de Figuras

Figura 1 : Representación esquemática del proceso BOF [9]. (a) Carga de la chatarra, (b) Carga de arrabio, (c) Carga de fundentes, (d) Soplado con oxígeno, (e) Descarga de acero (f) Descarga de escoria.....	2
Figura 2: Esquema de un horno de arco eléctrico [9].....	3
Figura 3: Esquema del proceso de colada continua con sus elementos constituyentes [2]. (a) Torreta giratoria portacucharas, (b) Cuchara, (c) Distribuidor, (d) Molde, (e) Zona de enfriamiento secundaria, (f) Enderezado y retirado, (g) Rodillos guía.....	5
Figura 4: Diagrama de bloques general del proceso propuesto.....	14
Figura 5 : Variación de algunas propiedades extensivas de la solución con la adición de surfactante [73]. .....	18
Figura 6: Esquema de la localización para la solubilización de aditivos en (a) núcleo micelar (b) interfase núcleo-capa empalizada (c) capa empalizada (d) superficie de la micela [73]. .....	27
Figura 7: Diagrama de fases Hierro-oxígeno [78].....	31
Figura 8: Esquema del mecanismo de oxidación de hierro con oxígeno a altas temperaturas [78]. .....	33
Figura 9: Esquema de distribución de especies superficiales de un óxido de hierro [77].....	35
Figura 10 : Fórmula estructural de Óxido de Lauramina (N-Óxido de N,N-Dimetildodecilamina) [96]. .....	45
Figura 11: Fórmula estructural de Óxido de Dimetiltetradecilamina (N-Óxido de N,N-Dimetiltetradecilamina) [97]. .....	45
Figura 12: Fórmula molecular de Lauril Éter Sulfato de Sodio (2-(Dodeciloxi)etilsulfato de Sodio) [100]. .....	46
Figura 13: Fórmula estructural del Nonil Fenol 10 M [104].....	47
Figura 14 : Esquema de un extractor Soxhlet [110].....	51
Figura 15: Representación del montaje experimental durante la recuperación del solvente [111]. .....	52
Figura 16: Barrido espectral de una muestra de ferroína con una concentración de hierro de 1,5 mg L <sup>-1</sup> , bajo las condiciones de análisis, en el rango de 190 – 1.100 nm.....	56
Figura 17: Curva de calibración de hierro con o-Fenantrolina en el intervalo de 0 a 9 mg L <sup>-1</sup> . ...	58
Figura 18: Aproximación lineal del intervalo 0 – 6 mg L <sup>-1</sup> de la curva de calibración.....	59
Figura 19: Reacciones de difenilamina durante la titulación de hierro con dicromato de potasio [121]. .....	63
Figura 20: Estados de la solución en la determinación de hierro ferroso por titulación con dicromato de potasio (a) previo a la adición de dicromato de potasio (b) luego de la adición de dicromato de potasio y previo al viraje (c) luego del viraje. ....	64
Figura 21: Color del precipitado formado tras la adición de cloruro de mercurio(II)s (a) precipitado blanco (b) precipitado oscuro por exceso de cloruro de mercurio(II). .....	65
Figura 22: Estados de la solución durante la titulación de hierro total con dicromato de potasio (a) previo de la adición de dicromato de potasio (b) luego de la adición de dicromato de potasio y antes del viraje (c) posterior al viraje. ....	66
Figura 23: Reacciones de fenolftaleína durante la titulación ácido-base [123].....	68

Figura 24: Solución de fluoruro de potasio y solución indicadora de fenolftaleína con color ajustado.....	68
Figura 25: Estados de la solución durante la titulación de acidez libre en una solución con bajo porcentaje de hierro(II) (a) previo a la adición de la solución de fluoruro de sodio (b) luego de la adición de la solución de fluoruro de sodio y antes del viraje (c) posterior al viraje. ....	69
Figura 26: Estados de la solución durante la titulación de acidez libre en una solución con alto porcentaje de hierro(II) (a) previo a la adición de la solución de fluoruro de sodio (b) luego de la adición de la solución de fluoruro de sodio y antes del viraje (c) posterior al viraje. ....	69
Figura 27: Color de las soluciones tras la adición de hidróxido de sodio luego del viraje (a) solución con bajo contenido de hierro ferroso (b) solución con alto contenido de hierro ferroso.....	70
Figura 28: Datos experimentales y ajuste a distribuciones del conjunto de ensayos. ....	78
Figura 29: Fotografía de la superficie de la materia prima obtenida con lente 4x. ....	79
Figura 30: Fotografía de la superficie de la materia prima obtenida con lente 100x. ....	80
Figura 31: Fotografía de la superficie de la materia prima obtenida con lente 100x. ....	80
Figura 32: Fotografía de la superficie de la materia prima obtenida con lente 4x. ....	81
Figura 33: Fotografía de la superficie de la materia prima obtenida con lente 4x. ....	81
Figura 34: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 1 hora. ....	84
Figura 35: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx LO® a diferentes tiempos de contacto y con una concentración de 1.000 mg L <sup>-1</sup> . ....	85
Figura 36: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de todos los surfactantes, con 60 minutos de tiempo de contacto y con una concentración de 500 mg L <sup>-1</sup> . ....	86
Figura 37: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES), con 60 minutos de tiempo de contacto y a diferentes concentraciones de surfactante. ....	88
Figura 38: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 60 minutos. ....	88
Figura 39: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M a una concentración de 1.000 mg L <sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.....	89
Figura 40: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M a una concentración de 1.000 mg L <sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante. ....	90
Figura 41: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 500 mg L <sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 60 minutos. ....	91
Figura 42: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 500 mg L <sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 60 minutos. ....	91
Figura 43: DQO como función de la concentración de la solución de surfactante. ....	94

Figura 44: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Nonil Fenol 10M a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 15 minutos. ....	95
Figura 45: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a una concentración de 1.000 mg L <sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.....	96
Figura 46: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 250 mg L <sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 60 minutos. ....	97
Figura 47: Porcentaje de aceites y grasas remanentes en la fase sólida como función del tiempo de contacto entre el desecho siderúrgico y la solución de Ammonyx LO® a diferentes concentraciones. ....	99
Figura 48: Porcentaje de aceites y grasas remanentes en la fase sólida como función del tiempo de contacto entre el desecho siderúrgico y la solución de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a diferentes concentraciones.....	99
Figura 49: Porcentaje de aceites y grasas remanentes en la fase sólida como función del tiempo de contacto entre el desecho siderúrgico y la solución de Nonil Fenol 10M a diferentes concentraciones. ....	100
Figura 50: Porcentaje de aceites y grasas remanentes en la fase sólida como función de la concentración de Ammonyx LO® para diferentes tiempos de contacto entre el desecho siderúrgico y la solución de surfactante. ....	101
Figura 51: Porcentaje de aceites y grasas remanentes en la fase sólida como función de la concentración de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) para diferentes tiempos de contacto entre el desecho siderúrgico y la solución de surfactante.....	102
Figura 52: Porcentaje de aceites y grasas remanentes en la fase sólida como función de la concentración de Nonil Fenol 10M para diferentes tiempos de contacto entre el desecho siderúrgico y la solución de surfactante. ....	102
Figura 53: Porcentaje de aceites y grasas remanentes en la fase sólida como función del tiempo de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante, para todos los surfactantes a una concentración de 1.000 mg L <sup>-1</sup> . ....	104
Figura 54: Porcentaje de aceites y grasas remanentes en la fase sólida como función del tiempo de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante, para todos los surfactantes a una concentración de 500 mg L <sup>-1</sup> . ....	104
Figura 55: Porcentaje de aceites y grasas remanentes en la fase sólida como función del tiempo de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante, para todos los surfactantes a una concentración de 250 mg L <sup>-1</sup> . ....	105
Figura 56: Variación de la conversión en base a hierro ferroso en el tiempo con el tamaño de partícula. ....	110
Figura 57: Variación de la conversión en base a hierro total en el tiempo con el tamaño de partícula. ....	111
Figura 58: Variación de la conversión en base a hierro ferroso en el tiempo con la velocidad de agitación. ....	112
Figura 59: Variación de la conversión en base a hierro total en el tiempo con la velocidad de agitación. ....	112

Figura 60: Variación en la conversión en base a hierro ferroso en el tiempo con la temperatura. ....	113
Figura 61: Variación en la conversión en base a hierro total en el tiempo con la temperatura... ..	114
Figura 62: Gráfico de barras de la frecuencia relativa de los errores relativos entre la medición de concentración hierro(II) con el método de la o-fenantrolina al final de cada experimento y con el método de titulación con dicromato de potasio. ....	115
Figura 63: Gráfico de barras de la frecuencia relativa de los errores relativos entre la medición de concentración hierro total con el método de la o-fenantrolina al final de cada experimento y con el método de titulación con dicromato de potasio. ....	115
Figura 64: Resultados de Ajuste de los datos experimentales del mineral FeO a la ecuación (81). ....	117
Figura 65: Resultados de Ajuste de los datos experimentales del mineral Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> a la ecuación (81). ....	118
Figura 66: Resultados de ajuste polinómico del parámetro $\alpha_0$ , de la ecuación (46), con el inverso de la temperatura para cada especie mineral en consideración. ....	119
Figura 67: Comparación entre los resultados de los modelos en su forma no-isotérmica y los datos experimentales para el caso de hierro(II). ....	121
Figura 68: Comparación entre los resultados de los modelos en su forma no-isotérmica y los datos experimentales para el caso de hierro total. ....	122
Figura 69: Gráfico de barras de la frecuencia relativa de los pesos específicos del producto obtenido. ....	124
Figura 70: Gráfico de barras de la frecuencia relativa de los porcentajes de hierro en masa del producto obtenido. ....	124
Figura 71: Gráfico de barras de la frecuencia relativa de los porcentajes de hierro ferroso, con respecto a la cantidad de hierro total, del producto obtenido. ....	125
Figura 72: Gráfico de barras de la frecuencia relativa de los porcentajes de acidez libre del producto obtenido. ....	125
Figura 73: Gráfico de barras de la frecuencia relativa de los porcentajes de materia insoluble del producto obtenido. ....	126
Figura 74: Interpolación, mediante el uso de splines cúbicos, de la conversión en base a hierro total para experimentos isotérmicos a 25°C, con granulometría entre las mallas de 425 $\mu\text{m}$ y 250 $\mu\text{m}$ y con una velocidad de agitación de 300 rpm. ....	148
Figura 75: Interpolación, mediante el uso de una aproximación racional, de la conversión en base a hierro total para experimentos isotérmicos a 25°C, con granulometría entre las mallas de 250 $\mu\text{m}$ y 425 $\mu\text{m}$ y con una velocidad de agitación de 300 rpm. ....	149
Figura 76: Datos experimentales del análisis granulométrico de todos los ensayos realizados y su recopilación. ....	151
Figura 77: Datos experimentales y ajuste a distribuciones del ensayo 1. ....	152
Figura 78: Datos experimentales y ajuste a distribuciones del ensayo 2. ....	153
Figura 79: Datos experimentales y ajuste a distribuciones del ensayo 3. ....	154
Figura 80: Datos experimentales y ajuste a distribuciones del ensayo 4. ....	155
Figura 81: Datos experimentales y ajuste a distribuciones del ensayo 5. ....	156
Figura 82: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx LO® a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 1 hora. ....	157

Figura 83: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx LO® a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 30 minutos. ....	158
Figura 84: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx LO® a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 15 minutos. ....	158
Figura 85: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 30 minutos. ....	160
Figura 86: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 15 minutos. ....	160
Figura 87: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 60 minutos. ....	161
Figura 88: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 30 minutos. ....	161
Figura 89: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 15 minutos. ....	162
Figura 90: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx LO® a diferentes tiempos de contacto y con una concentración de 500 mg L <sup>-1</sup> . ....	163
Figura 91: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx LO® a diferentes tiempos de contacto y con una concentración de 250 mg L <sup>-1</sup> . ....	164
Figura 92: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a diferentes tiempos de contacto y con una concentración de 1.000 mg L <sup>-1</sup> . ....	164
Figura 93: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a diferentes tiempos de contacto y con una concentración de 500 mg L <sup>-1</sup> . ....	165
Figura 94: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a diferentes tiempos de contacto y con una concentración de 250 mg L <sup>-1</sup> . ....	165
Figura 95: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M a diferentes tiempos de contacto y con una concentración de 1.000 mg L <sup>-1</sup> . ....	166
Figura 96: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M a diferentes tiempos de contacto y con una concentración de 500 mg L <sup>-1</sup> . ....	166
Figura 97: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M a diferentes tiempos de contacto y con una concentración de 250 mg L <sup>-1</sup> . ....	167



Figura 98: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de todos los surfactantes, con 60 minutos de tiempo de contacto y con una concentración de 1.000 mg L <sup>-1</sup> . .....	168
Figura 99: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de todos los surfactantes, con 30 minutos de tiempo de contacto y con una concentración de 1.000 mg L <sup>-1</sup> . .....	168
Figura 100: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de todos los surfactantes, con 15 minutos de tiempo de contacto y con una concentración de 1.000 mg L <sup>-1</sup> . .....	169
Figura 101: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de todos los surfactantes, con 30 minutos de tiempo de contacto y con una concentración de 500 mg L <sup>-1</sup> . .....	170
Figura 102: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de todos los surfactantes, con 15 minutos de tiempo de contacto y con una concentración de 500 mg L <sup>-1</sup> . .....	171
Figura 103: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de todos los surfactantes, con 60 minutos de tiempo de contacto y con una concentración de 250 mg L <sup>-1</sup> . .....	172
Figura 104: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de todos los surfactantes, con 30 minutos de tiempo de contacto y con una concentración de 250 mg L <sup>-1</sup> . .....	173
Figura 105: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de todos los surfactantes, con 15 minutos de tiempo de contacto y con una concentración de 250 mg L <sup>-1</sup> . .....	173
Figura 106: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx®, con 60 minutos de tiempo de contacto y a diferentes concentraciones de surfactante. ....	174
Figura 107: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx®, con 30 minutos de tiempo de contacto y a diferentes concentraciones de surfactante]. ....	175
Figura 108: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx®, con 15 minutos de tiempo de contacto y a diferentes concentraciones de surfactante. ....	175
Figura 109: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES), con 30 minutos de tiempo de contacto y a diferentes concentraciones de surfactante. ....	176
Figura 110: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES), con 15 minutos de tiempo de contacto y a diferentes concentraciones de surfactante. ....	177
Figura 111: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M, con 60 minutos de tiempo de contacto y a diferentes concentraciones de surfactante. ....	177
Figura 112: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M, con 30 minutos de tiempo de contacto y a diferentes concentraciones de surfactante. ....	178

Figura 113: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M, con 15 minutos de tiempo de contacto y a diferentes concentraciones de surfactante. ....	178
Figura 114: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx LO® a una concentración de 1.000 mg L <sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.....	179
Figura 115: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx LO® a una concentración de 500 mg L <sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.....	180
Figura 116: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx LO® a una concentración de 250 mg L <sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.....	180
Figura 117: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a una concentración de 1.000 mg L <sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.....	181
Figura 118: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a una concentración de 500 mg L <sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.....	181
Figura 119: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a una concentración de 250 mg L <sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.....	182
Figura 120: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M a una concentración de 500 mg L <sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.....	183
Figura 121: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M a una concentración de 250 mg L <sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.....	184
Figura 122: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 1.000 mg L <sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 60 minutos. ....	185
Figura 123: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 1.000 mg L <sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 30 minutos. ....	185
Figura 124: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 1.000 mg L <sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 15 minutos. ....	186
Figura 125: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 500 mg L <sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 30 minutos. ....	187
Figura 126: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 500 mg L <sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 15 minutos. ....	188
Figura 127: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 250 mg L <sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 60 minutos. ....	188

Figura 128: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 250 mg L <sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 30 minutos. ....	189
Figura 129: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 250 mg L <sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 15 minutos. ....	189
Figura 130: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Ammonyx LO® a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 60 minutos. ....	190
Figura 131: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Ammonyx LO® a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 30 minutos. ....	191
Figura 132: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Ammonyx LO® a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 15 minutos. ....	191
Figura 133: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 30 minutos. ....	192
Figura 134: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 15 minutos. ....	193
Figura 135: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Nonil Fenol 10M a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 60 minutos. ....	193
Figura 136: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Nonil Fenol 10M a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 30 minutos. ....	194
Figura 137: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Nonil Fenol 10M a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 15 minutos. ....	194
Figura 138: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx LO® a una concentración de 1.000 mg L <sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante. ....	195
Figura 139: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx LO® a una concentración de 500 mg L <sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante. ....	196
Figura 140: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx LO® a una concentración de 250 mg L <sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante. ....	196
Figura 141: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a una concentración de 1.000 mg L <sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante. ....	197
Figura 142: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a una concentración de 500 mg L <sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante. ....	197

Figura 143: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a una concentración de 250 mg L <sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante. ....	198
Figura 144: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M a una concentración de 500 mg L <sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante. ....	199
Figura 145: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M a una concentración de 250 mg L <sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante. ....	200
Figura 146: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 1.000 mg L <sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 60 minutos. ....	201
Figura 147: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 1.000 mg L <sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 30 minutos. ....	201
Figura 148: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 1.000 mg L <sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 15 minutos. ....	202
Figura 149: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 500 mg L <sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 30 minutos. ....	203
Figura 150: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 500 mg L <sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 15 minutos. ....	204
Figura 151: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 250 mg L <sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 60 minutos. ....	205
Figura 152: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 250 mg L <sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 30 minutos. ....	205
Figura 153: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 250 mg L <sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 15 minutos. ....	206
Figura 154: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Ammonyx LO® a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 60 minutos. ....	207
Figura 155: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Ammonyx LO® a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 30 minutos. ....	208
Figura 156: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Ammonyx LO® a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 15 minutos. ....	208
Figura 157: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 60 minutos. ....	209

Figura 158: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 30 minutos. ....	209
Figura 159: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 15 minutos. ....	210
Figura 160: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Nonil Fenol 10M a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 60 minutos. ....	210
Figura 161: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Nonil Fenol 10M a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 30 minutos. ....	211
Figura 162: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Nonil Fenol 10M a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 15 minutos. ....	211
Figura 163: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx LO® a una concentración de 1.000 mg L <sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante. ....	212
Figura 164: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx LO® a una concentración de 500 mg L <sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante. ....	213
Figura 165: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx LO® a una concentración de 250 mg L <sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante. ....	213
Figura 166: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a una concentración de 1.000 mg L <sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante. ....	214
Figura 167: Sólidos en suspensión acumulaados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a una concentración de 500 mg L <sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante. ....	214
Figura 168: Sólidos en suspensión acumulaados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a una concentración de 250 mg L <sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante. ....	215
Figura 169: Sólidos en suspensión acumulaados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M a una concentración de 1.000 mg L <sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante. ....	216
Figura 170: Sólidos en suspensión acumulaados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M a una concentración de 500 mg L <sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante. ....	216
Figura 171: Sólidos en suspensión acumulaados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M a una concentración de 250 mg L <sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante. ....	217

Figura 172: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 1.000 mg L <sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 60 minutos. ....	218
Figura 173: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 1.000 mg L <sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 30 minutos. ....	218
Figura 174: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 1.000 mg L <sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 15 minutos. ....	219
Figura 175: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 500 mg L <sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 60 minutos. ....	219
Figura 176: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 500 mg L <sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 30 minutos. ....	220
Figura 177: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 500 mg L <sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 15 minutos. ....	220
Figura 178: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 250 mg L <sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 60 minutos. ....	221
Figura 179: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 250 mg L <sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 30 minutos. ....	221
Figura 180: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 250 mg L <sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 15 minutos. ....	222
Figura 181: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Ammonyx LO® a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 60 minutos. ....	223
Figura 182: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Ammonyx LO® a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 30 minutos. ....	223
Figura 183: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Ammonyx LO® a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 15 minutos. ....	224
Figura 184: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 60 minutos. ....	224
Figura 185: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 30 minutos. ....	225
Figura 186: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 15 minutos. ....	225

Figura 187: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Nonil Fenol 10M a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 60 minutos. ....	226
Figura 188: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Nonil Fenol 10M a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 30 minutos. ....	226
Figura 189: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx LO® a una concentración de 1.000 mg L <sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante. ....	228
Figura 190: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx LO® a una concentración de 500 mg L <sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante. ....	228
Figura 191: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx LO® a una concentración de 250 mg L <sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante. ....	229
Figura 192: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a una concentración de 500 mg L <sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante. ....	230
Figura 193: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a una concentración de 250 mg L <sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante. ....	231
Figura 194: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M a una concentración de 1.000 mg L <sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante. ....	232
Figura 195: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M a una concentración de 500 mg L <sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante. ....	232
Figura 196: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M a una concentración de 250 mg L <sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante. ....	233
Figura 197: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 1.000 mg L <sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 60 minutos. ....	234
Figura 198: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 1.000 mg L <sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 30 minutos. ....	234
Figura 199: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 1.000 mg L <sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 15 minutos. ....	235
Figura 200: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 500 mg L <sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 60 minutos. ....	236

Figura 201: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 500 mg L <sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 30 minutos. ....	236
Figura 202: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 500 mg L <sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 15 minutos. ....	237
Figura 203: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 250 mg L <sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 30 minutos. ....	238
Figura 204: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 250 mg L <sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 15 minutos. ....	239
Figura 205: Ajuste de adivinanza inicial para el modelo representado por la ecuación (33). ....	240
Figura 206: Ajuste de adivinanza inicial para el modelo representado por la ecuación (34). ....	241
Figura 207: Ajuste de adivinanza inicial para el modelo representado por la ecuación (36). ....	241
Figura 208: Ajuste de adivinanza inicial para el modelo representado por la ecuación (37). ....	242
Figura 209: Ajuste de adivinanza inicial para el modelo representado por la ecuación (38). ....	242
Figura 210: Ajuste de adivinanza inicial para el modelo representado por la ecuación (39). ....	243
Figura 211: Ajuste de adivinanza inicial para el modelo representado por la ecuación (41). ....	243
Figura 212: Ajuste de adivinanza inicial para el modelo representado por la ecuación (42). ....	244
Figura 213: Ajuste de adivinanza inicial para el modelo representado por la ecuación (45). ....	244
Figura 214: Ajuste de adivinanza inicial para el modelo representado por la ecuación (46). ....	245
Figura 215: Resultados obtenidos de ajuste de la temperatura de la solución en función del tiempo de reacción. ....	247

## Nomenclatura

Símbolo	Significado	Unidad
$A$	Constante pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius	min <sup>-1</sup>
$A_{510}$	Absorbancia a 510 nm	-
$a$	Constante	-
$a_0$	Área transversal ocupada por el grupo hidrofílico en la interfase micela-solución	Å <sup>2</sup>
$a_1$	Constante	-
$a_2$	Constante	-
$a_i$	Actividad de la especie $i$	-
$b_0$	Constante de ajuste de aproximación racional	-
$b_1$	Constante de ajuste de aproximación racional	s <sup>-1</sup>
$b_2$	Constante de ajuste de aproximación racional	s <sup>-2</sup>
$C_{Fe}$	Concentración de hierro en la muestra	mg L <sup>-1</sup>



$C_{Fe}^{K_2Cr_2O_7}$	Concentración de hierro(II) o hierro total tras la realización de los experimentos, medida según la técnica de titulación con dicromato de potasio	mg L <sup>-1</sup>
$C_{Fe}^{o-fen}$	Concentración de hierro(II) o hierro total tras la realización de los experimentos, medida según la técnica de o-fenantrolina	mg L <sup>-1</sup>
$C_i$	Concentración de la especie $i$	M
$C_k^i(t)$	Concentración de la especie $k$ en el experimento $i$ al tiempo $t$	mg L <sup>-1</sup>
$C_l$	Concentración de contraion	M
$C_{sol,i}$	Concentración de sólidos en suspensión tras la $i$ – ésima etapa de contacto con agua	mg L <sup>-1</sup>
$C_{sol,j}^{ac}$	Concentración de sólidos en suspensión acumulados tras $j$ – ésima etapa de contacto con agua	mg L <sup>-1</sup>
$c_0$	Constante de ajuste de aproximación racional	-
$c_1$	Constante de ajuste de aproximación racional	s <sup>-1</sup>
$D$	Factor de dilución de la muestra	-
$d_0$	Constante de ajuste de aproximación sigmoidea	K
$d_1$	Constante de ajuste de aproximación sigmoidea	-
$d_2$	Constante de ajuste de aproximación sigmoidea	-
$d_3$	Constante de ajuste de aproximación sigmoidea	s <sup>-1</sup>
$E_a$	Energía de activación	J mol <sup>-1</sup>
$F$	Factor de conversión entre concentración de hierro en mg L <sup>-1</sup> y absorbancia a 510 nm, aproximadamente 2,1317	mg L <sup>-1</sup>
$F_u(x_j)$	Fracción acumulada bajo el tamaño $x_j$	-
$f_j$	Fracción retenida en el tamiz $j$	-
$K$	Tamaño máximo de material en la distribución de Gaudin-Schuhmann	-
$K_c$	Constante	M <sup>-1</sup>
$K_{SO}$	Producto de solubilidad.	-
$k$	Constante cinética	min <sup>-1</sup>
$l_c$	Largo del grupo hidrofóbico en el núcleo micelar	Å
$MA(i)$	Masa atómica del elemento $i$	g mol <sup>-1</sup>
$MM(i)$	Masa molar de la especie $i$	g mol <sup>-1</sup>
$m_{b,f}$	Masa del balón tras la extracción Soxhlet	g
$m_{b,i}$	Masa del balón previo a la extracción Soxhlet	g
$m_f$	Masa del filtro	g
$m_{FeCl_3}$	Masa de cloruro férrico en los experimentos	g
$m_G$	Exponente en la distribución de Gaudin-Schuhmann	-
$m_{HCl}$	Masa de ácido clorhídrico en los experimentos	g
$m_j$	Masa retenida en el tamiz $j$	g
$m_j^t$	Masa del tamiz $j$ en conjunto al material retenido en el mismo luego del período de tamizaje	g
$m_j^{t0}$	Masa del tamiz $j$	g
$m_m$	Masa de la muestra	g
$m_r$	Masa de filtro con residuos tras la filtración	g
$N$	Número de experimentos	-
$N_t$	Número de tamices	-

$N_{K_2Cr_2O_7}$	Normalidad de la solución de dicromato de potasio utilizada en la titulación	M
$N_{NaOH}$	Normalidad de la solución de hidróxido de sodio ocupada durante la titulación	M
$N_S$	Parámetro de Empaquetamiento	-
$n$	Constante	-
$n_C$	Número de átomos de carbono en el grupo hidrofóbico de un surfactante	-
$n_{HCl}$	Moles de ácido clorhídrico en los experimentos	mol
$n_R$	Exponente en la distribución de Rosin-Rammler	-
$PM(i)$	Masa molar de la especie $i$	$g\ mol^{-1}$
$R$	Constante de los gases ideales, 8,314	$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$
$R^2$	Coefficiente de determinación	-
$RMSE$	Raíz del error cuadrático medio	-
$r_C$	Coefficiente de concordancia	-
$T$	Temperatura	K
$T_0$	Constante de ajuste de aproximación sigmoidea	K
$t$	Tiempo	min
$t_f^i$	Tiempo final del experimento $i$	s
$V_H$	Volumen ocupado por el grupo hidrofóbicos en el núcleo micelar	$\text{Å}^3$
$V_{K_2Cr_2O_7}$	Volumen de la solución de dicromato de potasio utilizado en la titulación	L
$V_m$	Volumen de la muestra	L
$V_{NaOH}$	Volumen de la solución de hidróxido de sodio utilizado en la titulación	mL
$v_i$	Velocidad de reacción de la especie $i$	$mg\ L^{-1}\ s^{-1}$
$w_{aceite}$	Porcentaje en masa de aceites y grasas en el material	%
$w_{HCl}$	Porcentaje de acidez libre, expresada como porcentaje de ácido clorhídrico.	%
$w_i$	Porcentaje en masa de la especie $i$	%
$w_{mi}$	Porcentaje en masa de materia insoluble	%
$x_0$	Parámetro de tamaño en la distribución de Rosin-Rammler	$\mu m$
$x_j$	Tamaño del tamiz $j$	$\mu m$
$\bar{y}$	Promedio de una propiedad medida experimentalmente	-
$y_i$	Propiedad medida experimentalmente	-
$\hat{y}_i$	Propiedad calculada de forma teórica	-
$\widehat{\bar{y}}_i$	Promedio de una propiedad calculada de forma teórica	-
$\alpha$	Fracción disuelta	-
$\alpha_0$	Constante	-
$\alpha_k^i(t)$	Fracción disuelta de la especie $k$ del experimento $i$ al tiempo $t$	-
$\alpha_{Fet}(t)^{app}$	Fracción disuelta, aproximada por una función racional, de hierro total al tiempo $t$ para un set de experimentos isotérmicos	-
$\gamma_i$	Coefficiente de actividad de la especie $i$	-

# 1. Introducción

## 1.1. Acero

Los aceros son aleaciones de hierro-carbono con un contenido menor de otros elementos aleantes [1]. Con pocas excepciones, el contenido de carbono suele ser menor al 2% en peso [2]. Los aceros pueden clasificarse, en general, en dos tipos: aceros al carbono y aceros aleados [1]. Los primeros corresponden a aceros que sólo tienen carbono como elemento adicional al hierro, y cualquier otro elemento corresponde a impurezas; los segundos son aceros que se encuentran aleados de forma intencionada con otros elementos [1].

Los cristales de hierro son polimórficos y presentan gran habilidad para alearse y formar soluciones sólidas [2]. Esto otorga al acero una amplia versatilidad, pudiendo ajustarse su microestructura por composición química, condiciones de formación y una amplia variedad de tratamientos térmicos [2]. Lo anterior, sumado a la abundancia de compuestos de hierro, y a su relativamente económico procesamiento, hace que sea un material ampliamente utilizado [1].

El acero es empleado como material de construcción, particularmente como láminas, alambres, barras, clavos, tubos, vigas, entre otros [3]. Dadas sus propiedades físicas y mecánicas, es también apto para aplicaciones más específicas como lo son la construcción de puentes, cuchillería, válvulas, engranajes, piezas de automóviles y camiones, entre otros [1].

Producto de la gran cantidad de aplicaciones, el acero es un material de alta demanda, la que se pudo cifrar durante octubre de 2017 en 145,3 millones de toneladas a nivel mundial, correspondiendo 3,9 millones de toneladas a Sudamérica y 100 miles de toneladas a Chile [4].

### 1.1.1. Proceso Productivo

Existen diferentes procesos productivos dependiendo de la materia prima con la que el acero es fabricado. Las principales materias primas útiles para la producción de acero se listan a continuación [2]:

- Arrabio: Corresponde al producto líquido del alto horno, el que está compuesto por hierro fundido con alto contenido de carbono y otras impurezas, como azufre y fósforo. Su refinación a acero ocurre principalmente en el convertidor básico de oxígeno (BOF).
- Hierro-esponja: Es el producto de la reducción directa, en fase sólida, de óxidos de hierro. Está compuesto principalmente por hierro con bajos contenidos de carbono e impurezas.
- Chatarra de acero: Se trata de residuos compuestos por hierro o acero en sus diferentes formas. Su composición es altamente heterogénea. Su conversión a acero se realiza principalmente por horno eléctrico (EAF).

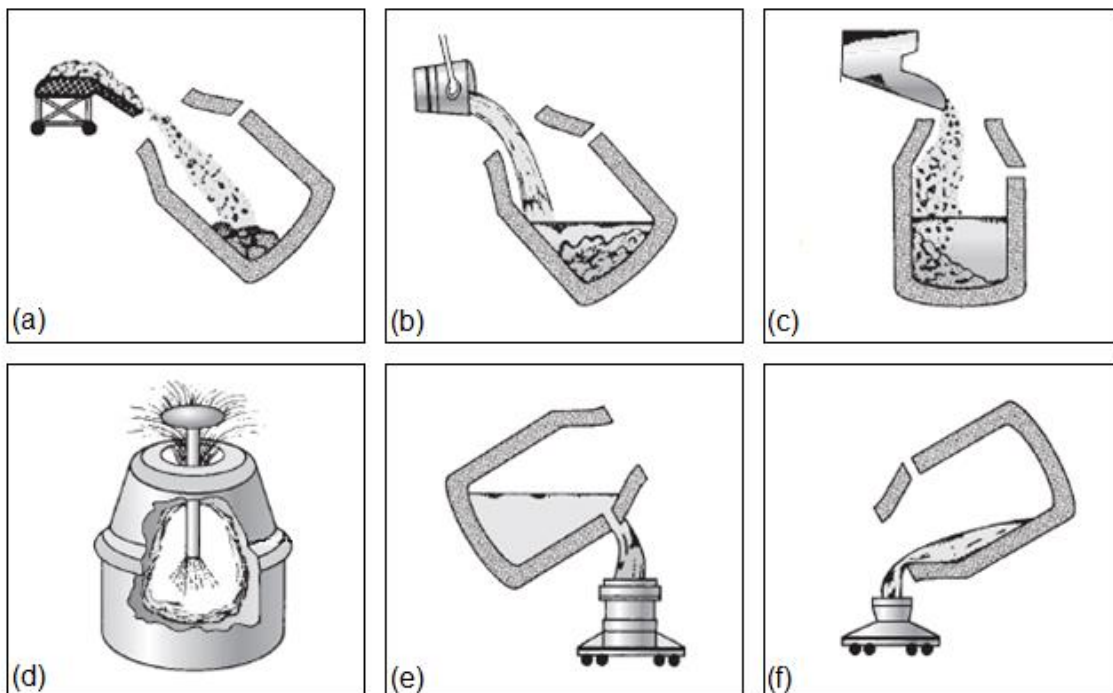
Durante 2015, el acero fue principalmente producido mediante convertidor soplado por oxígeno, adjudicándose el 74,1% de la producción de acero total en el mundo, seguido por la conversión por horno eléctrico, la cual produjo un 25,2% del acero total en el mundo durante igual período [5]. En Chile, durante igual periodo, la producción de acero por convertidor soplado por oxígeno

correspondió al 60,5% del total de acero, mientras que la producción por horno eléctrico al 30,5% [5]. Debido a ello, estas dos vías se describirán, de forma breve, en la siguiente sección.

### 1.1.1.1. Conversión en Horno Básico de Oxígeno (BOF)

Una vez obtenido el arrabio líquido desde el alto horno, el cual es rico en carbono, éste es transferido, de forma inmediata o luego de un pre-tratamiento, al convertidor, en el cual se procesa para la obtención de acero crudo mediante el proceso BOF (*Basic Oxygen Furnace*) [2]. El proceso BOF, también conocido como LD (*Linz-Donawitz*) [6], tiene como objetivos la reducción de carbono del arrabio desde ~4% a < 1%, reducir o controlar azufre y fósforo, y el aumento de la temperatura del líquido. Para lograrlo, es requerida la adición, en conjunto con el arrabio, de un formador de escoria básico, oxígeno y chatarra de hierro [7].

El agente formador de escoria corresponde a óxido de calcio ( $CaO$ ) [2], cuya finalidad es la formación de una fase de escoria para la minimización de componentes no deseados en el acero [8]. Además, se añade también dolomita calcinada, una mezcla de óxidos de calcio y magnesio ( $MgO$ ), para reducir el ataque de la escoria sobre los ladrillos refractarios (compuestos por  $MgO - C$ ) [7],[8].



**Figura 1 : Representación esquemática del proceso BOF [9]. (a) Carga de la chatarra, (b) Carga de arrabio, (c) Carga de fundentes, (d) Soplado con oxígeno, (e) Descarga de acero (f) Descarga de escoria.**

El oxígeno es inyectado a presión a la mezcla mediante el uso de una lanza [9], en diferentes configuraciones según la fundición [8], con la finalidad de oxidar el carbono presente en el arrabio, así como también oxidar las impurezas para lograr su separación como escorias, produciendo

reacciones exotérmicas. Algunas de estas reacciones son la oxidación de manganeso, silicio, hierro, carbono y fósforo del arrabio [8].

Las reacciones dentro del convertidor son de carácter exotérmico, logrando así elevar la temperatura de la alimentación. La chatarra de hierro, por su parte, funciona como un agente enfriante en este proceso [2], [6].

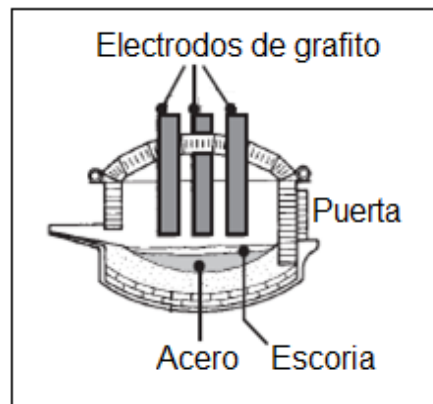
Los productos del proceso son acero crudo y escoria, los cuales son separados debido a su diferencia de densidad al descargar el acero crudo [2]. El acero es descargado por balanceo del horno, mientras que la escoria es descargada por balanceo del horno en sentido contrario [9], como se muestra en la Figura 1.

El acero crudo obtenido pasa posteriormente a la etapa de metalurgia secundaria, donde se preparan diversas variedades de acero según sean los requerimientos, algunos procesos que conforman esta etapa corresponden a la adición de sólidos para aleación, desoxidación, descaburación, entre otros [2].

### 1.1.1.2. Conversión en Horno Eléctrico

En el horno eléctrico se tratan principalmente hierro-esponja y chatarras de hierro, algunas veces acompañados con bajas cantidades de arrabio sólido. El horno eléctrico más usado corresponde al horno eléctrico de arco [2], por lo que éste será descrito a continuación.

El horno eléctrico de arco, o EAF (*Electric Arc Furnace*), corresponde a un horno cilíndrico cuya parte superior es removible, consta de un fondo que es semiesférico, un mecanismo de vaciado, lanza de oxígeno y electrodos de grafito [7]. Un esquema de un horno de arco eléctrico puede verse en la Figura 2.



**Figura 2: Esquema de un horno de arco eléctrico [9].**

El horno se encuentra recubierto por ladrillos refractarios, los cuales pueden ser de magnesita ( $MgO$ ) o de magnesita-carbón [7]. La materia prima principal de este proceso corresponde a chatarra de acero, además son requeridos carbono (generalmente en forma de carbón antracítico, coque metalúrgico o coque verde de petróleo), un agente formador de escoria (generalmente óxido de calcio,  $CaO$ ), oxígeno y, en algunos casos, cuando se busca evitar la erosión de los refractarios, óxido de magnesio (en forma pura o mezclado con óxido de calcio) [7].

El proceso en horno de arco eléctrico es batch. El ciclo consiste, típicamente, en las siguientes etapas: primera carga del horno, primera etapa de fusión, segunda carga del horno, segunda etapa de fusión, refinamiento, sangría y revisión del horno [7].

La energía utilizada para el proceso de fusión proviene, típicamente, de una mezcla de energía eléctrica (60 – 65%), quemadores de oxígeno-combustible (5 – 10%) y reacciones químicas (30 – 40%) [7].

Las operaciones de afino en este proceso tienen que ver con la disminución de fósforo, azufre, aluminio, sílice, manganeso y carbono. Esto se logra, al igual que en el proceso BOF, mediante la reacción de estas impurezas con oxígeno y posteriormente la salida como escoria [7].

La escoria es sacada del horno por su vertimiento a través de una puerta en el horno. Posterior a ello se abre el agujero de sangría y se inclina el horno para el vertimiento del acero [7] sobre una cuchara, un receptáculo que transfiere y cuela el acero fundido [9].

Por último, hay un período de revisión del horno en el que se verifica el estado de los ladrillos refractarios y se hacen reparaciones en caso de ser necesarias [7].

Al igual que en el caso del acero producido mediante el proceso BOF, el acero producido mediante la conversión en horno de arco eléctrico es transferido a etapas de metalurgia secundaria [2].

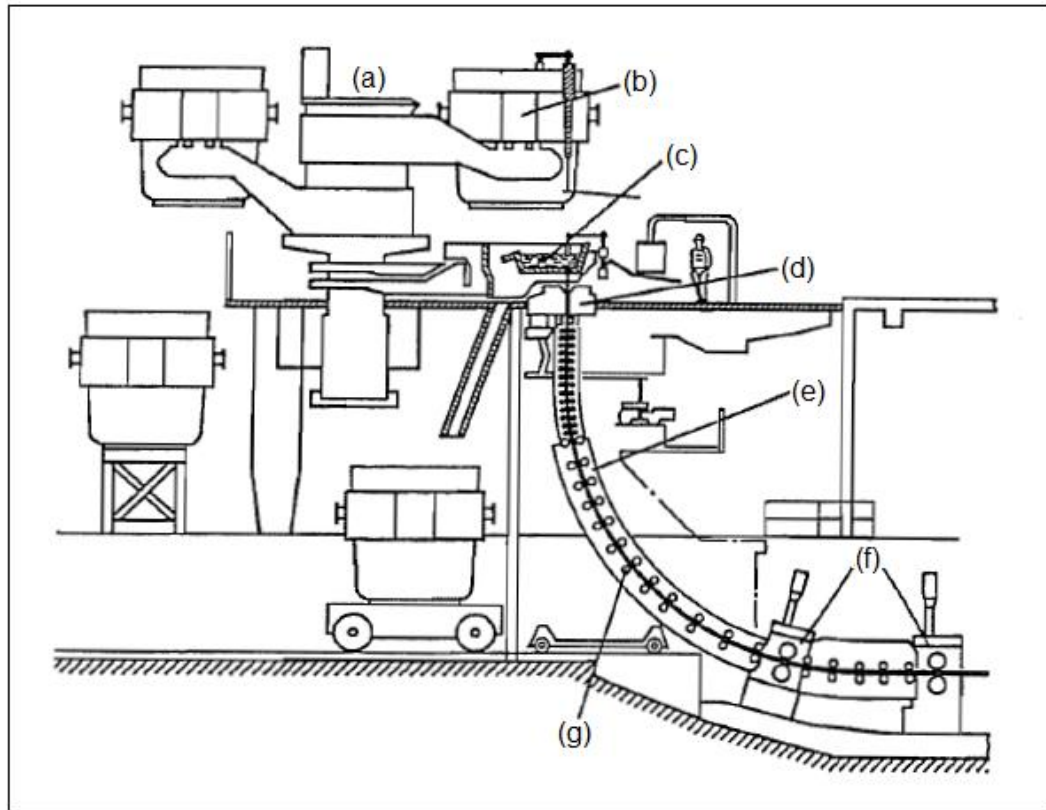
### **1.1.2. Fundición y Conformado**

Luego del proceso de metalurgia secundaria, el acero es solidificado, para lo cual existen tres variantes [2]:

- La descarga del acero crudo sobre un molde para la conformación del producto final.
- Descarga del acero sobre lingoteras para la conformación de un semiproducto, el que luego se moldeará.
- Descarga de acero sobre moldes abiertos, lo que conforma una solidificación en continuo (colada continua o fundición).

De los procesos anteriores, el más común es el de colada continua [2], por lo que éste se describirá en mayor detalle en esta sección.

La colada continua es el proceso en el cual el acero en estado líquido es vertido sobre moldes abiertos de cobre enfriados por agua, en los cuales se mueve de forma descendiente a medida que se solidifica [9]. El acero líquido es inmediatamente solidificado por transferencia de calor desde el molde y se forma una capa sólida que va creciendo en grosor a medida que el acero avanza a través del molde [10]. Generalmente los moldes se encuentran cubiertos por grafito o lubricantes sólidos similares para reducir la fricción y adhesión entre el molde y el metal [9]. Cuando la capa sólida es lo suficientemente gruesa para mantener el líquido en su interior, el filamento de acero deja el molde y comienza a ser enfriado por agua en forma de rocío, a la vez que es sostenido por rodillos [10]. Mientras el acero está caliente y es plástico, se cambia de orientación de vertical a horizontal, para cortar o alimentar en forma continua a laminadores [11]. Un esquema del proceso puede verse en la Figura 3.



**Figura 3: Esquema del proceso de colada continua con sus elementos constituyentes [2]. (a) Torreta giratoria portacucharas, (b) Cuchara, (c) Distribuidor, (d) Molde, (e) Zona de enfriamiento secundaria, (f) Enderezado y retirado, (g) Rodillos guía.**

De la colada continua se obtienen diferentes semiproductos, de acuerdo a la forma de la sección transversal del molde de la colada [12]. Los semiproductos pueden clasificarse en los siguientes [10]:

- Palanquillas (*Billets*): Se definen como secciones cuadradas de hasta 150 mm de lado, y secciones redondas de hasta 150 mm de diámetro.
- Tochos (*Blooms*): Son secciones cuadradas o rectangulares, que van desde cuadrados con lado mayor a 150 mm a rectángulos de hasta 400 mm x 800 mm, usualmente con una razón de aspecto menor a 2. También se incluyen secciones redondas de diámetro mayor a 150 mm.
- Planchas (*Slabs*): Son secciones más grandes que los tochos y generalmente tienen una razón de aspecto mayor a 2. Existen planchas de dimensiones tan grandes como 2.725 mm x 254 mm.

Los semiproductos obtenidos de la colada dan origen a diferentes productos comerciales, como lo son barras, rollos, canales y vigas universales, entre otros, a partir de palanquillas y tochos; y carrocerías, productos de aplicación doméstica, tubos soldados longitudinalmente y tuberías de largo diámetro, entre otros, a partir de planchas [10].

Para lograr los productos finales, los semiproductos deben pasar por transformaciones adicionales para su acondicionamiento, tanto de forma como de propiedades, según sea el producto. Entre ellos, se pueden nombrar operaciones de conformación, como laminación y forja; operaciones de acabado, como deformación en frío y soldadura; y la modificación de propiedades, a través de tratamientos térmicos o termomecánicos [13].

El proceso de conformado más común corresponde a la laminación en caliente [13], por lo que se ahondará en ésta.

La laminación es un proceso en el cual se reduce el espesor o se cambia la sección transversal de una pieza de trabajo a través de rodillos [9]. La laminación en caliente del acero se realiza a una temperatura similar a 1.200°C [9],[11], utilizando para ello hornos de recalentamiento [3], con el fin de reducir la resistencia del material a su deformación [9]. El equipo fundamental de la laminación corresponde a la caja de laminación, la cual contiene a los cilindros que realizan la laminación; éstos pueden ser lisos o perfilados, según sea la forma del producto requerido [13]. Los rodillos están compuestos por aleaciones especiales de acero, existiendo diferentes tipos según la aplicación, como lo son aleaciones altas en cromo y aceros de alta velocidad [14]. Existen diferentes tipos de cajas de laminación, de acuerdo al número de cilindros y su distribución en ella, como las cajas dúo, trío y universal [13]. El tren de laminación está compuesto por un conjunto de cajas y elementos auxiliares [13], y se pueden clasificar según el tipo de producto final a producir, de este modo existen trenes estructurales, de carriles, de barras, de varillas, de tuberías, entre otros [3].

Durante la laminación en caliente se forman óxidos en la superficie del acero a laminar, lo que conforma la cascarilla de laminación [15]. Los óxidos sirven como principal lubricante del proceso en caso de que no exista otra lubricación [14]. No obstante, la cascarilla debe eliminarse, pues afecta las fuerzas, torques y potencia consumida por los rodillos, así como también la calidad superficial del producto [16]. Por ello, los trenes de laminación usualmente constan con dos unidades de descascarillado, una previa a la laminación y una posterior, las que consisten en la inyección de un chorro de agua a presión para remover los óxidos de la superficie [13]. La cascarilla de la laminación cae a pozos donde se acumula [13],[17]. Algunos de los productos de los trenes, en especial aquellos productos largos, son enrollados posterior a su descascarillado [13].

Una vez obtenidos los productos de laminación, algunos de ellos continúan procesándose, hacia la etapa de acabado [13]. Esta etapa está constituida por diversas técnicas de acuerdo al tipo de producto a fabricar [18]. Algunas operaciones que entran en este marco son la laminación en frío, mecanizado, soldadura [13], coloreado, aplicación de revestimientos, entre otros [18].

### **1.1.3. Conformado y Acabado de Barras de Refuerzo**

Las barras de refuerzo son materiales tubulares de acero corrugado, usualmente utilizadas en la construcción de obras civiles. Son obtenidas principalmente a través del proceso en horno eléctrico y luego son coladas en forma de palanquilla [19],[20], para posteriormente ser laminadas en caliente, ya sea en trenes exclusivos de barras, o bien, en trenes combinados [19]. Las barras de refuerzo pueden ser cortadas para su venta directa o enrolladas [20], en este último caso es necesaria una etapa de enderezado posterior, la que se realiza a temperatura ambiente [21].



Una característica del proceso de colada de barras de refuerzo es que éste es realizado con lubricación de aceite por sobre polvo colador, como lo es en otros productos, debido a las menores exigencias superficiales de las barras de refuerzo [19].

Las barras de refuerzo pueden estar compuestas por diferentes materiales, según sean las características que se deseen. Se pueden nombrar los siguientes 3 tipos [19]:

- Barras de dureza natural: Las propiedades mecánicas requeridas se obtienen por la adición de altos contenidos de carbono y manganeso. No requieren equipamiento adicional en la fase de laminación.
- Barras templadas y autorrevenidas: En este caso se realiza un tratamiento térmico, basado en el enfriamiento con agua, a las barras posterior a su laminación, logrando así las propiedades mecánicas requeridas. Los requerimientos de manganeso y carbono son menores que en el caso de las barras de dureza natural. Dos de los procesos destacados en este caso son Tempcore® y Thermex®.
- Barras microaleadas: Se utiliza la microaleación con niobio y/o vanadio, posterior a la conversión, para alear el acero e incrementar su resistencia mecánica.

Las barras de dureza natural están protegidas por una capa de cascarilla gruesa, mientras que las tratadas tienen una capa de cascarilla fina. En el caso de barras en rollo, durante el enderezado puede perderse una gran cantidad de cascarilla gruesa [19]. Análisis hechos a barras de refuerzo obtenidas desde laminación en caliente muestran la presencia de óxidos de hierro en su superficie [21].

#### **1.1.4. Residuos de la Industria del Acero**

Dentro de las etapas que conforman el proceso productivo del acero existen diversos residuos, ya sean éstos gases, líquidos o sólidos. Se estima que una planta integrada de acero genera alrededor de 420 kg de desechos sólidos por cada tonelada de acero producida [23]. Los desechos pueden ser originados en la producción de arrabio, o bien, en la de acero; en el último caso, se estima que la cantidad de desechos sólidos es un orden de magnitud menor vía horno eléctrico en comparación al proceso BOF [6]. Los principales residuos sólidos en la producción de acero son los siguientes:

- Escoria BOF: Corresponde a la escoria proveniente del proceso BOF de conversión a acero crudo. Sus principales componentes corresponden a óxido de calcio ( $CaO$ ) en 45-60%, dióxido de silicio ( $SiO_2$ ) en 10-15%, óxido de hierro(II) ( $FeO$ ) en 7-20%, óxido de hierro(III) ( $Fe_2O_3$ ) en 3-9%, óxido de magnesio ( $MgO$ ) en 3-13%, óxido de manganeso ( $MnO$ ) en 2-6%, entre otros [24]. Este tipo de escoria puede ser utilizada como: acondicionador de suelos ácidos, debido a sus características básicas; como fertilizante; fuente de distintos metales extraídos mediante diferentes técnicas; material en la construcción de caminos, debido a su dureza; entre otros usos [25].
- Escoria EAF: Es la escoria del proceso de conversión a acero crudo en horno eléctrico. Su composición aproximada corresponde a óxido de calcio ( $CaO$ ) en 30-50%, dióxido de silicio ( $SiO_2$ ) en 11-20%, óxido de hierro(II) ( $FeO$ ) en 8-22%, óxido de hierro(III) ( $Fe_2O_3$ ) en 5-6%, óxido de magnesio ( $MgO$ ) en 8-13%, óxido de manganeso ( $MnO$ ) en 5-10%, óxido de aluminio(III) ( $Al_2O_3$ ) en 10-18%, entre otros [24]. Gran cantidad de este material

es dispuesto en vertederos, mientras que una cantidad menor es usada para recuperación de zinc y para manufactura de fertilizantes [26]. No obstante, existen investigaciones que muestran a este material como adecuado para la producción de cemento refractario [24] y cerámica vítrea [26].

- Lodo BOF: Se trata de partículas finas arrastradas por corrientes de gases desde el convertidor BOF, las que son recuperadas en el proceso de limpieza de gases en húmedo [25]. Está compuesto, aproximadamente, por 48 a 70% de hierro total, 3 a 17% de óxido de calcio ( $CaO$ ), 0,2 a 4,1% de zinc, entre otros [27]. Una de sus principales características es su gran contenido de humedad, que asciende hasta un 45%, dificultando su sinterizado y reciclado dentro de la misma planta [25]. Para su reutilización se ha propuesto la reducción carbotérmica en atmósfera de nitrógeno, como así también su mezcla con cascarilla de laminación y aglomerantes para dar con una estructura que dé un sinterizado firme para su ingreso al alto horno [25].
- Polvos BOF: Son partículas finas arrastradas por la corriente gaseosa del convertidor BOF, las cuales son recuperadas en el proceso de limpieza de gases en seco [28]. Están compuestos, de forma aproximada, por un 54 a 70% de hierro total, 3 a 11% de óxido de calcio ( $CaO$ ), 1,4 a 3,2% de zinc, entre otros [27]. Se puede reutilizar dentro del proceso BOF por briquetado [28].
- Polvos EAF: Corresponden a partículas finas captadas desde los gases de salida del horno de arco eléctrico, principalmente obtenidos mediante el uso de filtros de bolsa [27]. Están compuestos, aproximadamente, por un 15 a 37% de hierro total, 2 a 16% de óxido de calcio ( $CaO$ ), 1,7 a 5% de dióxido de silicio ( $SiO_2$ ), 1,5 a 6,9% de óxido de manganeso ( $MnO$ ), 1,2 a 3% de óxido de magnesio ( $MgO$ ), 2 a 15% de zinc, entre otros [27]. Las opciones para su reciclado incluyen la utilización en hornos de arco eléctrico y en la obtención de zinc, mediante diferentes procesos [29].
- Cascarilla de laminación: Es un polvo de granulometría relativamente gruesa producido por solidificación, recalentamiento y laminado en caliente del acero [30]. Sus principales componentes son óxidos de hierro en sus diversas formas, por lo que su contenido de hierro, en peso, se estima en un 70% [30], adicionalmente se estima su contenido de aceite entre un 0,2 y un 2%, aunque se han reportado casos de hasta un 10% [30]. Se puede reutilizar directamente en sinterizado en casos donde el contenido de aceites sea menor a 1% [31], otra opción es su venta a plantas de cemento [32].
- Lodo de laminación: Corresponde a polvos de granulometría muy fina (generalmente 100% bajo la malla de 841  $\mu m$ ) generados durante la laminación. Su composición aproximada es de un 30 a un 60% de hierro, de 20 a un 50% de agua y de un 1,5 a un 30% de aceites y grasas [30]. Debido a su gran cantidad de aceites y grasas, es difícil su reciclado en la etapa de sinterizado, por lo que se sugieren métodos de disposición como la incineración, pirólisis, o limpieza por métodos fisicoquímicos o biológicos [33].

En particular, la cascarilla de laminación corresponde a una capa en forma de escamas compuesta principalmente por óxidos de hierro acompañada por trazas de elementos no férricos y compuestos alcalinos [34]. La composición química de un tipo de cascarilla de laminación obtenido de acería eléctrica, luego de un proceso de secado, se muestra en la Tabla 1.

**Tabla 1: Composición química de un tipo de cascarilla de laminación [35].**

Elemento	Porcentaje en peso [%]
Fe	68,2
Mn	0,48
Cu	0,47
Si	0,25
Ca	0,13
Ni	0,11
S <sub>total</sub>	0,04
C <sub>total</sub>	0,21
Otros (incluido oxígeno)	30,11

En cuanto a la mineralogía del mismo material, se señala como compuesto principalmente por hierro metálico en combinación a una mezcla de óxidos: wustita ( $FeO$ ), magnetita ( $Fe_3O_4$ ) y hematita ( $\alpha - Fe_2O_3$ ), y alrededor de un 2% de aceites [35].

Los óxidos que componen mayoritariamente la cascarilla de laminación muestran una fuerte adherencia al metal [14]. Además, luego de las etapas de descascarillado, la cascarilla vuelve a formarse en la interfase, en tiempos tan cortos como 5 a 15 segundos en metal caliente [16]. Por lo tanto, se puede considerar que ésta se encuentra presente también, en mayor o menor medida, en los productos terminados. Adicionalmente, la oxidación de la superficie del acero puede seguir produciéndose en condiciones ambientales. En el caso de barras de refuerzo, se ha detectado corrosión atmosférica, la cual produce mayoritariamente óxidos de hierro [21].

La contaminación con aceites y grasas está asociada con los equipos que conforman la etapa de laminado [34] y varía entre un 0,2 a un 2%, pero puede alcanzar hasta un 10% [35]. La cascarilla de laminación gruesa es prácticamente 100% reciclada vía sinterizado, mientras que las porciones más finas de cascarilla de laminación, lo que compone el lodo de laminación, están más contaminadas con aceites, por lo que usualmente terminan en vertederos. La cascarilla de laminación de tamaño entre 0,5 a 5 mm y con contenido de aceite menor a 1% son adecuadas para su sinterizado sin ningún tratamiento. La cascarilla de laminación con contenido de aceites mayor a 3% debe ser pretratada para evitar las emisiones de compuestos orgánicos y de dioxinas durante el sinterizado, mientras que el lodo de laminación no puede ser reciclado vía sinterizado [35].

Para la eliminación de aceites y grasas existen diferentes variantes, entre las que se encuentran procesos fisicoquímicos y térmicos, siendo los primeros más económicos al tener alrededor de un 50% menos de costos de capital [36].

Entre los tratamientos térmicos se encuentra el uso de un horno rotatorio tipo *kiln* [23],[36], adición de los desechos oleosos al alto horno o a horno eléctrico mediante la tecnología CARBOFER®

[23],[37], tratamiento de residuos oleosos mediante microondas [23], reducción de cascarilla en horno eléctrico [38], entre otros.

Los procesos fisicoquímicos, por su parte, contemplan un conjunto de técnicas diferentes entre las que se destacan el tratamiento con cal para la alimentación al proceso de sinterizado [36], extracción por solventes [39],[40] y el uso de surfactantes [41],[42].

## 1.2. Cloruro Férrico

### 1.2.1. Propiedades Físicas y Químicas

El cloruro férrico ( $FeCl_3$ ) es un compuesto cristalino de color verde oscuro a negro en su estado anhídrido, higroscópico y que en contacto con el agua forma una solución de naranja a café altamente ácida [43]. Se comercializa en sus formatos anhídrido, hidratado y en solución acuosa con un porcentaje en peso aproximado de 40% [2]. Las propiedades físicas de su forma anhídrida se resumen en la Tabla 2.

**Tabla 2: Propiedades físicas del cloruro férrico anhídrido.**

Punto de ebullición [44]	319 °C
Punto de fusión [44]	282 °C
Densidad a 25°C [45]	2,9 [g cm <sup>-3</sup> ]
Descomposición [44]	Cuando se calienta emite vapores tóxicos de ácido clorhídrico.
Peso molecular [44]	162,2 [g mol <sup>-1</sup> ]

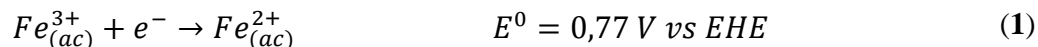
Por otra parte, las soluciones de cloruro férrico comerciales tienen diversas características dependiendo de su porcentaje de dilución. Una forma normalizada de los requerimientos de estas soluciones corresponde al estándar AWWA B407, el cual establece las propiedades mínimas especificadas en la Tabla 3.

**Tabla 3: Requerimientos mínimos de solución de  $FeCl_3$  establecidos según el estándar AWWA B407-98 [46].**

Color	Naranja a café
Gravedad específica	1,3 a 1,5
Porcentaje de $FeCl_3$ en peso	28% a 47%
Porcentaje de $Fe^{2+}$ en peso de hierro total	<2,5%
Acidez libre	<1%
Porcentaje de materia insoluble en peso	<0,5%

Desde el punto de vista químico, el cloruro férrico es un importante precursor para la química del ion férrico ( $Fe^{3+}$ ) [43] y es muy soluble en agua, pudiendo disolverse 480 gramos de  $FeCl_3$  en un kilogramo de solución acuosa a  $25^\circ C$  [2]. A pH cercano a 7, las soluciones acuosas de cloruro férrico hidrolizan, formando como especies predominantes  $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$  y  $[Fe_2(OH)_2(H_2O)_4]^{4+}$  en forma polimérica [2],[47], luego, el polímero se descompone y precipita lentamente en forma de  $\beta - FeOOH$  [2],[47], mientras que a temperaturas mayores a la ambiente ocurre la precipitación como hidróxido [2].

El ion férrico es un agente oxidante ampliamente utilizado en la industria química, ya que puede reducirse según la semirreacción [43]:



Este tipo de procesos ocurren fácilmente desde soluciones de sales férricas mediante agentes reductores usuales, como el hidrógeno naciente y dióxido de azufre. Además, estas soluciones se ven reducidas por otras especies como lo son el cobre, cinc, yoduro de potasio, dicloruro de estaño y sofre fotorreducción por parte de compuestos orgánicos, como alcoholes [48].

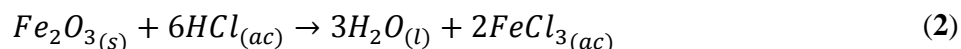
Los compuestos de coordinación de ion férrico muestran una marcada preferencia hacia compuestos O-donantes por sobre N-donantes, aunque los ligandos quelantes como bipyridina (bipy) y fenantrolina (phen) producen compuestos más estables y apareamiento de electrones [49]; sin embargo, estos complejos son fácilmente reducidos, con más facilidad que el ion hexaacuohierro(III) [43]. Contrariamente, los compuestos de coordinación del ion ferroso con fenantrolina y bipyridina son muy estables, siendo más resistentes a la oxidación que otros compuestos de coordinación del ion ferroso [43].

### 1.2.2. Procesos Productivos

Existen diferentes métodos de preparación de cloruro férrico, tanto en su forma anhídrida como en solución, los que se revisarán a continuación.

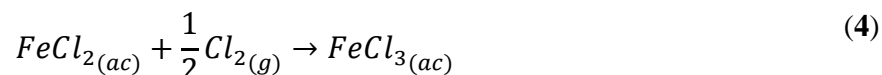
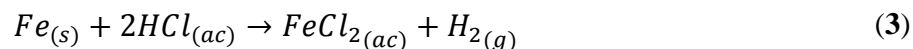
1) Desde óxido de hierro(III) [2],[50],[51]:

Se trata de una reacción exotérmica entre óxido de hierro(III) y ácido clorhídrico para dar una solución acuosa de cloruro férrico:



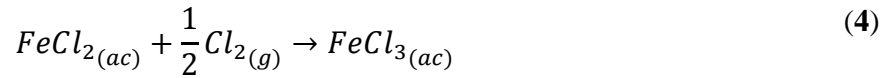
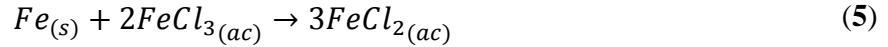
2) Desde hierro elemental con ácido clorhídrico [51]:

El proceso se encuentra compuesto por dos reacciones sucesivas: oxidación de hierro elemental con ácido clorhídrico, a temperaturas del orden de  $80^\circ C$ , y posterior oxidación de ion ferroso a ion férrico utilizando cloro gaseoso como oxidante en una torre de cloración.



3) Desde hierro elemental con reciclo [2],[51],[52]:

En este caso, el proceso ocurre en dos pasos: se oxida hierro elemental hacia su forma ferrosa utilizando ion férrico y, posteriormente, la solución de cloruro ferroso es oxidada con cloro gaseoso en una torre de cloración, obteniendo cloruro férrico en solución; alrededor de 2/3 del cloruro férrico producido es reciclado a la primer etapa, donde actúa como oxidante.

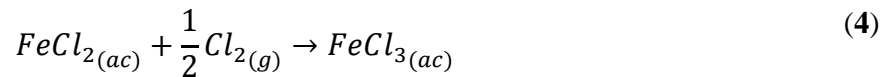
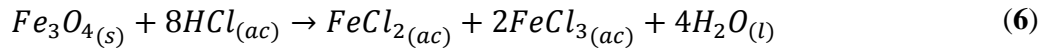


4) Desde licor de cloruro ferroso [51]:

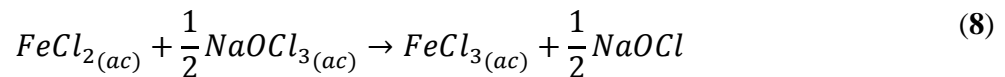
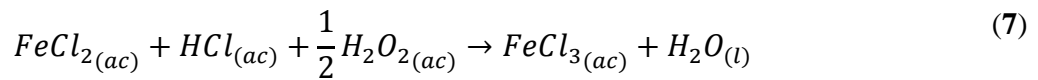
Soluciones de cloruro ferroso y ácido clorhídrico pueden recolectarse de diferentes industrias (decapado de acero, industria galvánica, entre otras), las cuales deben neutralizarse en caso de tener exceso de acidez libre (mayor a 1%) y luego oxidarse con cloro gaseoso, según la ecuación (4).

5) Desde óxido de hierro mixto [51],[52]:

La reacción ocurre con una disolución de óxidos de hierro y posterior oxidación con cloro gaseoso en una torre de cloración.



Alternativamente, pueden utilizarse otros oxidantes diferentes a cloro gaseoso, los que se muestran según las reacciones (7) y (8):



6) Cloración directa [2], [52]:

La producción de cloruro férrico de forma anhídrida se realiza por la exposición de hierro elemental a cloro gaseoso seco a una temperatura entre 500 a 700°C, este último alimentado en un 10 a 30% en exceso. El vapor obtenido de esta reacción luego se condensa, dando paso a la formación de cloruro férrico anhídrido en su estado sólido. La reacción implicada corresponde a:



### 1.2.3. Aplicaciones

Debido a las características químicas del cloruro férrico, sus dos principales usos corresponden a tratamiento de agua [2] y lixiviación, las que se detallarán a continuación.

Dentro del tratamiento de aguas se distinguen dos variaciones: la potabilización de agua y el tratamiento de aguas residuales [2]. En ambos casos, se utiliza cloruro férrico como coagulante, más comúnmente como solución que en formato sólido [53]. Su aplicación como coagulante se basa en la formación de hidróxidos poliméricos de carga positiva, como se presentó en la sección 1.2.1, a un amplio rango de pH, entre 4 y 11 [54]. Estos hidróxidos poliméricos interactúan con diferentes coloides presentes en las aguas, muchos de los cuales tienen cargas superficiales negativas, produciendo atracción electrostática, adsorción y atrapamiento, que desencadena una precipitación del coagulante en conjunto al coloide [55]. En la coagulación de aguas naturales mediante soluciones de cloruro férrico, se ha demostrado su capacidad de eliminar eficazmente materia orgánica natural [56], aluminio, boro [53], fósforo [57],[58] y arsénico [59],[60]. En cuanto a tratamiento de aguas residuales, el tratamiento con cloruro férrico como coagulante se ha mostrado efectivo en la remoción de materia orgánica [61], fósforo [62], coprecipitación de trazas de metales (cadmio, cobre, plomo, zinc [63], cobre, hierro y níquel [64]), y deshidratación de lodos. Las ventajas comerciales del cloruro férrico corresponden al gran rango de pH y temperatura en su efectividad como coagulante; además, comparando el desempeño del cloruro férrico con alúmina como coagulante, se establece que es necesaria una menor cantidad de cloruro férrico para lograr el mismo resultado [56].

En actividades metalúrgicas, el cloruro férrico forma parte del proceso de obtención de molibdeno a partir de yacimientos tipo pórfidos donde el molibdeno es producto secundario [65]. El proceso parte con la extracción conjunta de sulfuros de cobre (más comúnmente calcopirita,  $CuFeS_2$ ) y molibdeno (cuya forma más usual es molibdenita,  $MoS_2$ ), molienda conjunta y flotación no selectiva, espesamiento, acondicionamiento y sucesivas etapas de concentración dependiendo de la mineralogía presente [66]. El proceso convencional cuenta con la posibilidad de tratamiento térmico o químico para la depresión de sulfuros de cobre y posterior flotación selectiva y molienda en varios pasos [66]. No obstante, en los casos en los cuales se requiere concentrado de molibdeno con bajas cantidades de impurezas, el proceso convencional de flotación selectiva no es efectivo por sí solo; en estos casos se utiliza lixiviación para disminuir las impurezas [67]. Los procesos comunes de purificación de estos concentrados incluyen lixiviación con cloruro férrico, ácido clorhídrico y cianuro [67]. El principal producto de molibdeno que requiere bajas concentraciones de impurezas es el trióxido de molibdeno ( $MoO_3$ ), el cual se utiliza usualmente en la industria del acero o para producir otros compuestos de molibdeno [65]. Para lograr las bajas concentraciones la molibdenita se lleva a tostación para reducir el contenido de azufre; la lixiviación con cloruro férrico puede ir antes o después de la tostación, logrando disminuir efectivamente la cantidad de cobre, plomo y calcio presente en el concentrado [66]. Otras aplicaciones del cloruro férrico en el

campo de la metalurgia corresponden la lixiviación de galena (*PbS*) y tetraedrita (sulfuro de cobre, hierro y antimonio) [68].

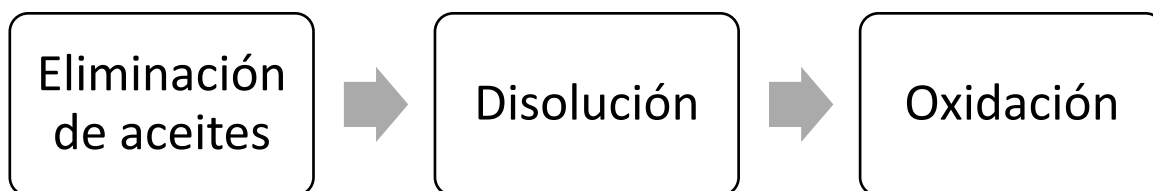
Otros usos del cloruro férrico corresponden al fotograbado, manufactura de otros compuestos de hierro, fabricación de pigmentos, cloración de plata y cobre, como mordiente en el teñido y estampado de textiles [45] y catálisis en la reacción de Friedel-Crafts [69].

### 1.3. Descripción del Proyecto

Hidrolatina de Chile SpA. brinda un servicio integral de tratamiento y purificación de agua, ofreciendo para ello servicios y productos especializados. Recientemente, la empresa ha recibido desechos de acero de diferentes empresas colaboradoras, por lo que se ha propuesto la utilización de éstos para la producción de cloruro férrico, el cual es un producto afín a los lineamientos de Hidrolatina de Chile SpA.

Los residuos provienen de empresas dedicadas a enderezado de barras de refuerzo, las cuales son obtenidas en forma de rollos. Como fue señalado en la sección 1.1.3, las barras de refuerzo están recubiertas por capas de cascarilla, por lo que se puede considerar que este residuo es similar a la cascarilla de laminación, cuya composición y producción fue detallada en las secciones 1.1.2 y 1.1.4. Teniendo en cuenta lo anterior, se puede considerar el material obtenido como compuesto principalmente por óxidos de hierro y posiblemente contaminados por aceites y grasas, provenientes de la etapa de solidificación (ver sección 1.1.3), laminación (ver sección 1.1.2) o de la propia recolección del material. El residuo muestra ser poco soluble en ácido, o bien, con una velocidad de reacción lenta al intentar ser disuelto en ácido clorhídrico, lo que ha dificultado su procesamiento. Se presume que esto se debe a la existencia de aceites y grasas en la composición del residuo.

El proyecto se enmarca en el estudio y desarrollo de un proceso adecuado para la producción de cloruro férrico a partir de estos residuos siderúrgicos, en base a los procesos convencionales de producción, descritos en la sección 1.2.2. Para ello, se planteó un proceso de 3 etapas, cuyo diagrama de bloques se muestra en la Figura 4.



**Figura 4: Diagrama de bloques general del proceso propuesto.**

El estudio se centró en las primeras dos etapas del proceso, esto es, eliminación de aceites y disolución del material.

La primera se realizó usando surfactantes, esto debido a su menor costo con respecto a alternativas de tratamiento térmico, lo cual fue expuesto en la sección 1.1.4, y mayor seguridad operacional en relación a alternativas de tratamiento fisicoquímico, como la extracción por solventes [41]. Esta



etapa del estudio se centró en optimizar 3 parámetros operacionales de importancia: tipo de surfactante utilizado, tiempo de contacto entre surfactante y residuo, y concentración de surfactante a utilizar. Con este fin se realizaron una serie de experimentos variando los parámetros anteriormente señalados y se cuantificó la cantidad de aceites y grasas remanentes en el residuo mediante un extractor Soxhlet, se midió la cantidad de sólidos en suspensión en el agua residual por espectrofotometría, se midió la cantidad de elementos oxidables a través de la demanda química de oxígeno (DQO) por digestión y posterior medición espectrofotométrica, y se tomaron en cuenta factores como pH y turbidez con el fin de encontrar una configuración, para esta etapa y bajo esos parámetros, que cumpliera con la normativa chilena sobre aguas residuales, establecido en el Decreto Supremo N°609 [71], sobre la descarga de residuos industriales líquidos a sistemas de alcantarillado. Se seleccionó el proceso más adecuado según los estándares previamente establecidos y el sólido obtenido de aquél pasó a ser estudiado en la siguiente etapa.

La segunda etapa, de disolución, se realizó usando ácido clorhídrico como agente de disolución, como se señaló en todos los procesos productivos de cloruro férrico en formato líquido presentados en la sección 1.2.2. El estudio en esta etapa buscó dilucidar parámetros cinéticos de la reacción de disolución del residuo siderúrgico, empleando para ello diferentes modelos de disolución; además, se estudió cómo afectan a esta etapa 3 parámetros operacionales: el tamaño de partícula, la velocidad de agitación y la temperatura. Con este fin se hicieron diversas pruebas a escala de laboratorio, midiendo la concentración de hierro en estado ferroso y hierro total en solución mediante la técnica de espectrofotometría UV-visible usando o-fenantrolina [70] y por titulación REDOX con dicromato de potasio, variando los parámetros operacionales anteriormente señalados. Se buscó determinar la caracterización del proceso de disolución y, simultáneamente, el cumplimiento del estándar AWWA B407-98 [46] en relación a la cantidad de peso específico, hierro total, acidez libre y materia insoluble.

## **1.4. Objetivos**

### **1.4.1. Objetivo General**

Estudiar, de forma experimental, las dos primeras etapas (eliminación de aceites y grasas y disolución) de un proceso de producción de cloruro férrico a partir de un residuo siderúrgico.

### **1.4.2. Objetivos Específicos**

- Definir y aplicar técnicas para caracterizar física y químicamente los reactivos y productos del proceso estudiado.
- Seleccionar el proceso más adecuado para acondicionar la materia prima en base a la utilización de surfactantes.
- Desarrollar una metodología que permita el estudio de la cinética de disolución de la materia prima tratada.
- Caracterizar la cinética de disolución de la materia prima tratada y estudiar su dependencia con distintos parámetros de operación, tales como: tamaño de partícula (de la materia prima), velocidad de agitación y temperatura.

- Establecer parámetros de calidad del producto obtenido y analizar críticamente el proceso en base a éstos.

## **1.5. Alcances**

El proyecto estudiará sólo un tipo de residuo de la industria del acero, el cual provienen de empresas colaboradoras de Hidrolatina de Chile SpA. Por lo tanto, el estudio de las dos primeras etapas del proceso productivo sólo será adecuado para este tipo de residuo, aunque podría resultar acertado para materiales similares.

Adicionalmente, el estudio del proceso sólo contempla experimentos a escala de laboratorio, quedando exento el escalamiento de los procesos desarrollados.

Por último, el análisis e interpretación de datos incluye una serie de supuestos que se señalan a lo largo de la memoria, por lo que los resultados quedarán sujetos a la validación de los mismos al escalar el proceso.

## 2. Marco Teórico

### 2.1. Surfactantes

El término surfactante se refiere a agentes superficialmente activos (una contracción de ‘*surface-active agents*’). Un surfactante es una sustancia que, cuando está presente a baja concentración en un sistema, tiene la propiedad de adsorberse en las superficies o interfases del sistema y alterar las energías libres superficiales o interfaciales de esas superficies (o interfases). El término interfase indica una ligadura entre dos fases inmiscibles; el término superficie denota una interfase donde una fase es un gas, usualmente aire [72].

Los surfactantes tienen una estructura molecular característica que consiste en un grupo estructural con poca solubilidad en el solvente, llamado *liofóbico*, en conjunto a grupo con gran solubilidad en el solvente, llamado *liofílico*. Este tipo de estructura recibe el nombre de *anfipática* [72]. Cuando el solvente es agua, los grupos reciben el nombre de *hidrofóbico* e *hidrofílico*, respectivamente.

Los grupos liofílicos y liofóbicos de la molécula de surfactante varían según la naturaleza del solvente y las condiciones operacionales del sistema [72]. En un solvente altamente polar, como el agua, el grupo liofóbico puede ser un grupo no polar, como una cadena polimérica; en tanto, el grupo liofílico será iónico o altamente polar. En un solvente no polar como hexano, los mismos grupos, en teoría, funcionarán en el sentido opuesto [73].

En solución acuosa, el grupo hidrofóbico es usualmente un hidrocarburo de cadena larga, y con menor frecuencia, un hidrocarburo halogenado u oxigenado o cadena de siloxano, el grupo hidrofílico es un grupo iónico o altamente polar, que pueda dar solubilidad en agua a la molécula. Dependiendo de la naturaleza del grupo hidrofílico de la molécula de surfactante, éstos se pueden clasificar como [73]:

1. Aniónico: El grupo hidrofílico es un grupo cargado negativamente, como carboxil ( $\text{RCOO}^-\text{M}^+$ ), sulfonato ( $\text{RSO}_3^-\text{M}^+$ ), sulfato ( $\text{ROSO}_3^-\text{M}^+$ ) o fosfato ( $\text{ROPO}_3^-\text{M}^+$ ).
2. Catiónico: El grupo hidrofílico soporta una carga positiva, por ejemplo haluros de amonio cuaternarios ( $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ ).
3. Anfótero (o Zwitteriónico): La molécula contiene, o potencialmente contiene, cargas positivas y negativas, por ejemplo, las sulfobetaínas ( $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ ).
4. No-iónico: El grupo hidrofílico no tiene carga, pero sí tiene gran solubilidad en agua debido a grupos altamente polares, por ejemplo, polioxietilenos ( $\text{R}-[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n-$ ) o grupos R-poliol, incluyendo azúcares.

En la notación anteriormente presentada, M es un catión (generalmente un metal), X un anión (usualmente un halógeno) y R es una cadena hidrocarbonada.

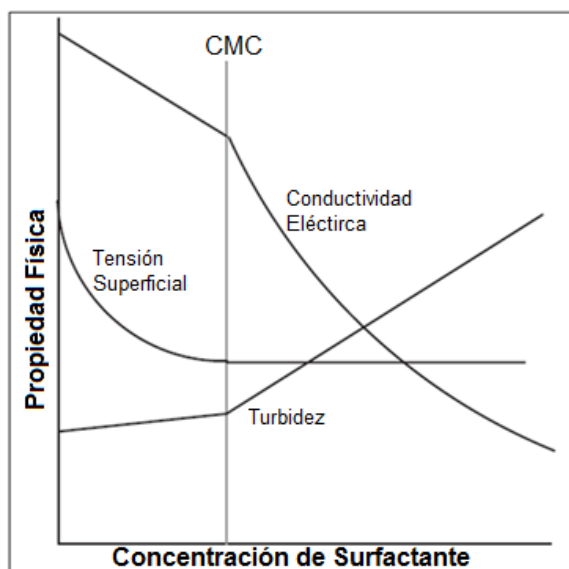
Los surfactantes son altamente versátiles, apareciendo en productos tan diversos como aceites de motor, detergentes o agentes de flotación mineral [72]. Son utilizados, las industrias de detergentes y limpiadores, cosméticos y productos de aseo personal, textiles y fibras, pinturas, minería, industria química, entre otras [73].

## 2.1.1. Propiedades en Soluciones Acuosas

### 2.1.1.1. Formación de Micelas y Concentración Crítica Micelar (CMC)

Debido a la naturaleza anfipática de los surfactantes, en solución éstos buscan minimizar las interacciones negativas con el solvente, o bien, maximizar las interacciones positivas con el mismo [73]. El primer mecanismo para ello es la adsorción de las moléculas de surfactante sobre las interfaces existentes. Cuando las interfaces existentes están saturadas, o comienzan a estarlo, la reducción de interacciones puede continuar a través de otros mecanismos, como lo es la formación de micelas o mesofases de cristal líquido, que se mantienen en solución como especies dispersas termodinámicamente estables con propiedades distintas a la solución monomérica [72].

Una micela puede ser descrita como un clúster de tamaño coloidal en solución [72] conformada por un material superficialmente activo [73]. La mayoría de las moléculas de surfactantes se pueden agregar en clúster de 20 a 300 unidades monoméricas, de tal forma que las porciones hidrofóbicas de las moléculas estén asociadas y mutuamente protegidas del contacto directo con el seno de la fase acuosa. La formación de micelas se evidencia en el cambio de propiedades extensivas de soluciones de surfactantes al variar en pequeñas cantidades la concentración de estos últimos. La medición de propiedades como tensión superficial, conductividad eléctrica y dispersión de luz como función de la concentración de surfactante produce curvas de propiedades que muestran discontinuidades a concentraciones bajas, lo que se expone en la Figura 5 [73]. La concentración en la cual ocurren estas discontinuidades es llamada concentración micelar crítica (CMC). Este comportamiento es exhibido surfactantes no-iónicos, aniónicos, catiónicos y anfóteros en solución acuosa [72].



**Figura 5 : Variación de algunas propiedades extensivas de la solución con la adición de surfactante [73].**

### 2.1.1.1.1. Forma y Tamaño de las Micelas

En solución acuosa, las moléculas de surfactante están orientadas de forma tal que sus cabezas polares estén predominantemente en dirección a la fase acuosa y sus grupos hidrofóbicos lejos de ella. En micelas iónicas, la región interfasial contiene los grupos iónicos, parte de los contraiones que se encuentran enlazados al surfactante y agua. Los contraiones remanentes están en una región más externa, hacia el seno del fluido. Para surfactantes no-iónicos polioxietilenados, la estructura es esencialmente la misma, con la diferencia de que la interfase no contiene contraiones, pero incluye cadenas polietoxietilenadas (POE) hidratadas. La región interior de la micela, que contiene los grupos hidrofóbicos, tiene un radio aproximadamente igual al largo de la cadena hidrofóbica totalmente extendida. La fase acuosa penetra dentro de la micela más allá de la cabeza de los grupos hidrofóbicos, por lo que los primeros pocos grupos adyacentes a la cabeza hidrofóbica son considerados en la esfera de hidratación. Por tanto, se puede dividir la región interior en un núcleo externo que puede ser penetrado por agua y un núcleo interior donde el agua es excluida [72].

Los cambios en temperatura, concentración de surfactante, aditivos en la fase líquida, y grupos estructurales en el surfactante pueden causar cambios en el tamaño y forma de la micela, con la estructura variando entre esférica, forma de varilla, de disco o lamelar [72].

La geometría de la forma micelar puede ser descrita en función de un parámetro de empaquetamiento, el cual se calcula según la ecuación (10) [72].

$$N_S = \frac{V_H}{l_c a_0} \quad (10)$$

A su vez, el volumen ocupado por los grupos hidrofóbicos y el largo del grupo hidrofóbico dentro de la micela pueden ser calculados en base a la cantidad átomos de carbono presentes en la cadena hidrofóbica, según las ecuaciones (11) y (12), respectivamente [74].

$$V_H [\text{\AA}^3] = 27,4 + 26,9(n_c - 1) \quad (11)$$

$$l_c [\text{\AA}] = 1,5 + 1,265n_c \quad (12)$$

El área transversal del grupo hidrofílico depende de una serie de factores, entre los cuales se encuentra la cantidad de electrolitos en solución, el pH, estructura del surfactante, entre otros [72].

El parámetro de empaquetamiento determina la forma de la micela en solución, según lo que se establece en la Tabla 4.

**Tabla 4. Relación entre el parámetro de empaquetamiento y la forma de las micelas [72].**

Valor de $N_S$	Estructura de la micela
$0 - \frac{1}{3}$	Esferoidal en medio acuoso
$\frac{1}{3} - \frac{1}{2}$	Cilíndrica en medio acuoso
$\frac{1}{2} - 1$	Lamelar en medio acuoso
$>1$	Micela inversa en medio no acuoso

Por otra parte, el número de agregación de un surfactante se refiere al número de monómeros de surfactante que componen una micela. Debido a que el tamaño y distribución de tamaño de las micelas depende de diferentes factores, tanto internos como externos, es difícil dar significancia a los valores que se reportan sobre el número de agregación. Sin embargo, se pueden hacer algunas generalizaciones [73]:

- En soluciones acuosas, es generalmente observado que mientras más grande es el largo de la cadena hidrofóbica de una serie homóloga de surfactantes, mayor será el número de agregación.
- Un incremento del valor del número de agregación se ve cuando hay un decrecimiento en la hidrofiliidad del grupo hidrofílico, por ejemplo, un mayor grado de unión con el contraion para un surfactante iónico o una menor cadena de polioxietileno en un surfactante no iónico POE.
- Los factores externos que resultan en la reducción de hidrofiliidad del grupo hidrofílico, como grandes concentraciones de electrolito, también causarán un incremento del número de agregación.
- Los cambios en temperatura afectan a los surfactantes iónicos y no iónicos de manera diferente. En general, las temperaturas más altas hacen que haya un pequeño decrecimiento en el número de agregación para surfactantes iónicos y un aumento considerable para surfactantes no iónicos.

#### **2.1.1.1.2. Factores que Afectan la CMC**

El valor de la CMC está afectado por una serie de factores. De forma resumida, se presentan los siguientes [72]:

A) Estructura del surfactante.

1. El grupo hidrofóbico: En sistemas acuosos, la CMC decrece conforme aumenta el número de átomos de carbono del grupo hidrofóbico hasta cerca de 16. Para surfactantes iónicos, la CMC se reduce a la mitad por la adición de un grupo metileno a la cadena no ramificada del grupo hidrofóbico. Para surfactantes no iónicos y anfóteros, el decrecimiento de la CMC con el incremento del grupo hidrofóbico es algo mayor: un incremento en dos unidades de grupo metileno reducen la CMC a cerca de un décimo de su valor previo (comparado a un cuarto en el caso de los iónicos). La inserción de un grupo fenol en la cadena equivale al efecto de 3,5 grupos metileno. Cuando la cadena hidrofóbica excede 18 átomos de carbono, la CMC se mantiene prácticamente inalterada con el incremento del largo de la cadena.
2. El grupo hidrofílico: En medio acuoso, los surfactantes iónicos tienen mayor CMC que los no iónicos conteniendo grupos hidrofóbicos equivalentes. Los surfactantes anfóteros tienen una CMC ligeramente menor que los iónicos con igual número de carbonos en el grupo hidrofóbico. A medida que el grupo hidrofílico es movido desde una posición terminal a una posición más central, la CMC aumenta. El orden de decrecimiento de la CMC en surfactantes iónicos alquílicos es sales de amonio > carboxilatos > sulfonato > sulfatos. Para surfactantes no iónicos polioxietilenados, la CMC en medio acuoso aumenta con el incremento del número de unidades oxietilenadas (OE) en la cadena polioxietilenada. Los

cambios por unidad OE son mucho menores que por unidad de metileno en la cadena hidrofóbica.

3. El contraion en surfactantes iónicos: La discontinuidad en el gráfico de conductividad vs concentración (Figura 5) es debido a la asociación del contraion y surfactante. La asociación del contraion y el surfactante aumenta con la polarizabilidad y la carga, y disminuye con el incremento del radio del contraion hidratado. Mientras más grande sea el grado de asociación del surfactante con el contraion, menor es la CMC. Para los surfactantes aniónicos lauril sulfato, la CMC decrece según  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{CS}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ .

B) Electrolito: En solución acuosa la presencia de electrolito produce un cambio en la CMC. El efecto es más pronunciado para surfactantes iónicos que para surfactantes anfóteros y es más pronunciado para anfóteros que para no iónicos. Para los surfactantes iónicos, el efecto de la concentración de electrolito está representado por la ecuación (13).

$$\log CMC = -a_1 \log C_l + a_2 \quad (13)$$

Para no iónicos y anfóteros, el efecto del aumento de electrolito dado por:

$$\log CMC = -K_c C_s + \text{constante} \quad (C_s < 1) \quad (14)$$

C) Aditivos orgánicos: Pequeñas cantidades de materiales orgánicos pueden producir marcados cambios en la CMC en medio acuoso. Para entender el efecto producido, es importante distinguir entre dos clases de materiales orgánicos que afectan la CMC de soluciones acuosas de surfactantes: clase I, materiales que afectan la CMC por su incorporación a la micela; y clase II, materiales que cambian la CMC por la modificación de las interacciones solvente-micela o solvente-surfactante.

1. Materiales clase I: Los materiales de la primera clase son generalmente compuestos orgánicos polares, como alcoholes o amidas. Estos afectan la CMC en concentraciones mucho menores que aquellos de la segunda clase, y provocan la reducción de la CMC. Aquellos materiales de cadena corta de esta clase son adsorbidos principalmente en la porción exterior de la micela, cerca de la interfase agua micela, mientras que aquéllos de cadena larga son adsorbidos en la porción exterior del núcleo, entre las moléculas de surfactante. La adsorción de aditivos decrece el trabajo requerido para la micelización. En el caso de surfactantes iónicos, esto ocurre por el decrecimiento de la repulsión mutua de los grupos hidrofílicos iónicos en la micela. Las moléculas más efectivas para la disminución de la CMC son aquéllas que se adsorben en la parte exterior del núcleo. En el caso de hidrocarburos, éstos se adsorben al interior de la micela, y por tanto, disminuyen de forma leve la CMC.
2. Materiales de clase II: Estos materiales modifican la CMC por la modificación de la interacción del agua con la molécula de surfactante, o con la micela, a través de la modificación de la estructura del agua o su constante dieléctrica. Estos materiales incluyen urea, formamida, N-metilacetamida, sales de guanidío, alcoholes de cadena corta, ésteres solubles en agua, dioxano, etilenglicol, y otros alcoholes polihídricos, como fructosa y xilosa.

E) Temperatura: La CMC decrece con la temperatura hasta un mínimo y después incrementa con el aumento de la temperatura. Esto se debe a que el aumento de la temperatura causa un decrecimiento en la hidratación de grupos hidrofílicos, lo que favorece la micelización, pero

también causa la disrupción de la estructura del agua que rodea el grupo hidrofóbico, un efecto que desfavorece la micelización. Se observa un mínimo en la CMC alrededor de los 25°C para surfactantes iónicos y alrededor de los 50°C en los no iónicos.

### **2.1.1.2. Adsorción en Superficies Sólidas**

La facilidad y la fuerza con la que un surfactante es adsorbido en la interfase entre el sólido y un líquido están determinadas principalmente por 3 factores [73]:

1. La naturaleza química de la especie que es adsorbida. Esto incluye tanto al grupo hidrofílico del surfactante como su grupo hidrofóbico.
2. La naturaleza química de la superficie del sólido donde el surfactante está siendo adsorbido.
3. Las características de la fase líquida. En el caso del agua, algunas de estas características corresponden al pH, el contenido de electrolito, la temperatura, entre otras.

#### **2.1.1.2.1. Mecanismo de Adsorción de Surfactante en Superficies Sólidas**

En términos generales, la adsorción del surfactante en una superficie sólida es el resultado de su interacción a través de fuerzas intermoleculares. A continuación se hará una revisión breve de éstas en relación a las estructuras del surfactante, de la superficie sólida y su interacción con el medio acuoso:

1. Fuerzas de dispersión: Las fuerzas de dispersión son fuerzas relativamente débiles, pero de un largo alcance, producidas por la generación de dipolos instantáneos y que sirven como fuerza atractiva intermolecular predominante en moléculas no polares [73]. Este tipo de fuerza aumenta con la masa molecular [75]. Experimentalmente, se ha encontrado que el efecto del largo de la cadena hidrofóbica de una serie de surfactantes iónicos homólogos sigue la regla de Troube, lo que quiere decir que muchas de las propiedades de un material, incluyendo su adsorción y tensión superficial, variarán regularmente con el aumento del peso molecular. Las fuerzas de dispersión usualmente son atractivas para materiales idénticos o similares. En el caso de moléculas de surfactante y una superficie sólida, las fuerzas de dispersión se pueden considerar como promotoras de la adsorción, pues conceptualmente se puede considerar éstas minimizan las fuerzas repulsivas entre el entorno acuoso y la porción hidrofóbica del surfactante [73].
2. Polarización: Otro mecanismo de adsorción es la polarización, o la formación de dipolos inducidos. Cuando un componente del sistema donde hay adsorción (usualmente el surfactante) contiene grupos ricos en electrones (por ejemplo, un núcleo aromático) y otro componente del sistema contiene un grupo polarizante, como cargas positivas, entonces puede existir la posibilidad de formación de un dipolo inducido, lo que lleva a la adsorción. Este tipo de interacción tiene una energía similar a las fuerzas de dispersión [73].
3. Interacciones dipolo-dipolo: Las interacciones entre dipolos son características de un par de moléculas polares [75], en las que un dipolo de una molécula interactúa con el dipolo de carga contraria de otra molécula. Este tipo de interacción puede dar origen a la adsorción, por ejemplo, a través de la formación de puentes de hidrógeno entre el agua o el surfactante y la superficie sólida [73].



4. Interacciones electrostáticas: Estas interacciones ocurren debido a la existencia de cargas eléctricas discretas en las moléculas de surfactante y el sólido. En estos casos se pueden considerar interacciones de apareamiento iónico o de intercambio iónico. La diferencia entre ambas es que en la segunda la molécula que se adsorbe desplaza a un contraion previamente adsorbido sobre la superficie. Cualquier interfase que tenga una distribución no balanceada de carga resultará en la formación de una red de carga eléctrica de un signo a un lado de la interfase y otra de carga opuesta al otro lado de la interfase, lo que conforma una doble capa eléctrica. La extensión de esta doble capa depende de una serie de factores; en solventes con un alta constante dieléctrica, como el agua, los efectos eléctricos son de largo alcance [73].

#### **2.1.1.2.2. Influencia de la Superficie Sólida**

La naturaleza de las superficies sólidas se puede dividir, en forma general, en 3 tipos [73]:

1. Superficies no polares: En superficies no polares, como polietileno, polipropileno o teflón, la adsorción de surfactantes es por fuerzas de dispersión. La orientación de las moléculas de surfactante en este tipo de superficie es con las cabezas hidrofílicas orientadas hacia el seno del fluido y el grupo hidrofóbico asociado a la superficie. Generalmente, la saturación de la superficie se logra a una concentración de surfactante igual a la CMC, o cerca de ésta. Una consecuencia importante de la adsorción de surfactantes en superficies no polares es que las características de la superficie pueden cambiar con la adsorción; por ejemplo, si las moléculas adsorbidas están cargadas, la superficie adquiere, en cierta medida, esta característica.
2. Superficies polares no cargadas: Estas superficies incluyen materiales poliméricos sintéticos como poliésteres, poliamidas y poliacrilatos y materiales naturales como el algodón. El mecanismo de adsorción sobre estas superficies es un tanto más complejo, pues incluyen más fuerzas que en el caso de las superficies no polares. Las interacciones que operan en estas superficies incluyen las fuerzas de dispersión, la polarización y las fuerzas dipolo-dipolo. El balance entre estas fuerzas determina la adsorción del surfactante. Si las fuerzas de dispersión predominan, la adsorción ocurrirá de forma equivalente a las superficies no polares. Si las interacciones polares predominan, la adsorción puede ocurrir de modo inverso; es decir, con las cabezas hidrofílicas orientadas en dirección hacia la superficie y el grupo hidrofóbico orientado hacia la solución o paralelo a la superficie sólida. Este último caso puede hacer que se formen hemimicelas sobre la superficie por la agregación de moléculas de surfactante.
3. Superficies polares con carga discreta: Estas superficies incluyen casi todos los óxidos y sales inorgánicas y muchas superficies naturales como las proteínas y la celulosa. En estos sistemas hay diferentes interacciones posibles: fuerzas de dispersión, interacciones entre dipolos, polarización e interacciones iónicas. El mecanismo de adsorción dominante puede ir cambiando a medida que ésta procede. En soluciones con gran cantidad de electrolitos, en medio acuoso, la atracción entre grupos con carga opuesta de la superficie y el surfactante y la repulsión entre los grupos de igual carga de las moléculas de surfactante serán suprimidas. El incremento de contenido de electrolitos puede causar un decrecimiento en la adsorción de surfactantes en superficies cargadas de forma opuesta, y puede

incrementar la adsorción de moléculas igualmente cargadas, donde el contraion puede servir como puente entre la molécula de surfactante y la superficie, estando ambas especies igualmente cargadas. Las superficies sólidas que contienen grupos de ácido o bases débiles pueden ser muy susceptibles a la variación del pH de la solución. A medida que se disminuye el pH de la solución acuosa, la carga neta de una superficie sólida con un grupo de base débil (como amina) tenderá a ser más positiva mediante la ionización de la base, haciendo más favorable la adsorción de surfactantes con carga aniónica. Un aumento en la temperatura resultará en un decrecimiento de la adsorción de surfactantes iónicos (aunque menos pronunciado que los efectos de pH o electrolitos), mientras que en surfactantes no iónicos generalmente la adsorción incrementará.

### **2.1.1.2.3. Influencia de la Estructura del Surfactante**

La influencia de la estructura del surfactante depende del tipo de superficie en el cual éste sea adsorbido, por lo que se hará la distinción entre éstas para exponer cómo afecta la estructura del surfactante [73]:

1. Superficie con sitios con carga eléctrica: La principal característica del surfactante que controla la adsorción del surfactante en estas superficies es la naturaleza del grupo hidrofílico, puesto que estas superficies admiten las interacciones iónicas. Para sistemas en los cuales la carga del surfactante es opuesta a la de la superficie, la atracción electrostática dominará en solución acuosa; en el caso contrario, en el cual la superficie y el surfactante tienen igual carga eléctrica, se espera que dominen las fuerzas de dispersión u otro tipo de interacción no eléctrica. La adsorción de surfactantes no iónicos en superficies eléctricamente cargadas pueden seguir otros mecanismos. En general las superficies que contienen grupos hidroxilo o carboxilo adsorben surfactantes no iónicos por puentes de hidrógeno, u otro tipo de interacción de dipolos, entre el grupo de la superficie y el grupo hidrofílico del surfactante. El grupo hidrofílico más común en surfactantes no iónicos es la cadena POE. Estos sistemas son muy susceptibles al largo de la cadena POE: en los materiales con una cadena POE relativamente corta la efectividad de la adsorción disminuye con el largo de la cadena; los materiales con una cadena POE intermedia se adsorben en multicapas y aquellos con cadena POE muy larga tienden a no adsorberse. Al igual que los cambios de pH afectan las características de adsorción de la superficie sólida, el pH también influye en la naturaleza del surfactante, especialmente de aquellos que contienen ácidos o bases débiles en su estructura, como compuestos de amina no cuaternarios, ácido carboxílico y moléculas anfóteras; en estos casos, la molécula de surfactante puede pasar de ser iónica a una especie neutra.
2. Superficie polares no cargadas: La adsorción en estas superficies ocurre a través de interacciones de dipolo, polarización y fuerzas de dispersión. Cualquier interacción entre dipolos requiere que la parte hidrofílica de la molécula de surfactante tenga un grupo capaz de participar en esas interacciones. Si la superficie contiene un grupo básico, como hidroxilo, puede interactuar con los grupos éter de las cadenas POE. Debido a la ausencia de carga en estas superficies, se espera que factores como pH y contenido de electrolitos tengan un efecto más débil en la adsorción. La presencia de grandes cantidades de

electrolito pueden decrecer la solubilidad de un surfactante e incrementar la interacción con la superficie sólida.

3. Superficies no polares: En estas superficies la adsorción ocurre exclusivamente por fuerzas de dispersión. Por lo tanto, el largo de la cadena hidrofóbica tiene un efecto predominante. En el caso de surfactantes iónicos, el grupo hidrofílico influye en la repulsión de moléculas de surfactante, por lo que la adición de electrolitos influirá en la adsorción del sistema, ya que aumenta la repulsión de los grupos.

### **2.1.1.3. Estabilización de Coloides**

En muchos productos y procesos es importante obtener dispersiones significativamente estables y uniformes de sólidos finamente divididos. Algunos ejemplos de esto son las pinturas, preparaciones farmacéuticas, pigmentos, entre otros. [72].

Cuando los sólidos finamente divididos son inmersos en un líquido, generalmente no forman una dispersión estable. Muchas de las partículas se mantienen agrupadas, y al ser dispersadas, los mismos agregados vuelven a aparecer [72].

En las secciones precedentes se mostraron las fuerzas que hacen que el surfactante se encuentre adsorbido sobre una superficie sólida. La adsorción modifica las propiedades de la superficie del sólido, facilitando la agregación del sólido, o bien, dificultándola. Para entender el efecto de los surfactantes en la estabilización de coloides deben ser consideradas también las fuerzas entre las partículas y entre la partícula y el solvente, lo que se describirá en esta sección.

Las fuerzas electrostáticas y de van der Waals entre partículas en dispersiones son descritas por la teoría DLVO. Esta teoría asume un balance entre las energías potenciales repulsivas y atractivas de las partículas dispersadas. Las interacciones repulsivas son debido a las fuerzas electrostáticas de las partículas similarmente cargadas, o a las interacciones entre la partícula y el solvente. Las interacciones atractivas son debido a las fuerza de van der Waals entre las partículas. Para dispersar las partículas, las fuerzas repulsivas deben ser aumentadas; por el contrario, para agregarlas, se deben disminuir estas fuerzas. Sin entrar en detalles de la teoría DLVO, ésta describe bien el efecto de surfactantes iónicos: éstos modifican el potencial superficial de las partículas dispersadas, aumentando la estabilidad de dispersiones de partículas cuyo signo es el mismo del surfactante y disminuyendo la estabilidad de las dispersiones de las partículas cuyo signo es opuesto. Para surfactantes no iónicos, la teoría DLVO es insuficiente para explicar el gran aumento de estabilidad de surfactantes no iónicos POE, ya que no considera efectos estéricos no eléctricos de las cadenas del surfactante en solución acuosa, entre otras limitaciones [72].

La dispersión de un sólido en un líquido se describe como un proceso de 3 etapas [72]:

1. Mojado del polvo: En esta etapa el aire adsorbido sobre las moléculas del sólido es desplazado. En este caso, la adición de un surfactante puede aumentar o disminuir el mojado del sólido, dependiendo de las características del sistema. En superficies hidrofóbicas, cualquier factor que reduzca la tensión superficial de la interfase agua-aire aumentará el mojado de la superficie; la reducción de la tensión superficial en la interfase agua-aire aumenta con el carácter hidrofóbico del surfactante (lo cual es válido para surfactantes iónicos y no iónicos) y aumenta con la concentración de electrolito en presencia de un

surfactante iónico. En superficies sólidas iónicas con surfactantes cargados de forma opuesta a la superficie, el mojado disminuye hasta que el surfactante logra neutralizar la carga de la superficie, y a concentraciones mayores que ésta, el mojado del sólido aumenta. Si el surfactante posee carga de igual signo que la superficie, el mojado se mantiene básicamente inalterado, pudiendo haber pequeños incrementos por la reducción de la tensión superficial de la interfase agua-aire. Cuando se hacen dispersiones de sólidos, generalmente se utiliza un surfactante que asiste el mojado de la superficie (humectante) y otro que previene la reagregación.

2. Desagregación de partículas: En esta etapa el sólido ya mojado debe desagregarse para formar la dispersión. Los surfactantes asisten a esta etapa mediante su adsorción en microfracturas del sólido, reduciendo el trabajo mecánico para desagregarlos. Además, los surfactantes iónicos adsorbidos en partículas pueden hacer que éstas adquieran cargas de signo similar, resultando en su mutua repulsión y dispersión en la fase líquida.
3. Prevención de la reagregación: La prevención de la reagregación puede ser llevada a cabo por surfactantes que reduzcan la tensión interfasial de la superficie sólido-líquido. En medio acuoso, esto se logra por la adsorción del surfactante con su cabeza hidrofílica en dirección hacia la solución acuosa y por la formación de barreras estéricas o eléctricas entre las partículas. La formación de barreras eléctricas que impidan la agregación es llevada a cabo por surfactantes iónicos. Cuando el sólido es esencialmente apolar, la adsorción de surfactantes iónicos hace que la superficie adquiera parcialmente carga del mismo signo, haciendo que se repelan, formando así una barrera eléctrica; la eficiencia de la dispersión aumenta con el largo de la cadena en estos casos. Si el sólido es polar, la adición de un surfactante de signo opuesto a la carga causará la agregación de las partículas hasta que la carga superficial haya sido neutralizada, sólo puede haber dispersión por la adsorción de surfactante luego de que se haya neutralizado la carga superficial del surfactante. Si el sólido es polar y el surfactante es de igual carga, la repulsión electrostática entre la cabeza hidrofílica y la partícula puede hacer que el surfactante se adsorba de forma inversa (con la cadena hidrofóbica en dirección a la solución acuosa), por lo que para lograr la dispersión se necesitarán concentraciones relativamente altas de surfactante. Para producir barreras eléctricas mediante surfactantes en sólidos polares se suelen utilizar surfactantes con grupos iónicos en varias posiciones de la cadena. Por otra parte, la estabilización de coloides mediante barreras estéricas, puede ser llevada a cabo mediante surfactantes iónicos o no iónicos. Las barreras estéricas se producen cuando el surfactante extiende la cadena en dirección a la fase acuosa y depende de la interacción de éstas con el solvente: si las interacciones de las cadenas con el solvente son más fuertes que las interacciones entre las cadenas, entonces se forma una barrera estérica que impide la agregación. En el caso de surfactantes iónicos con grupos hidrofílicos distribuidos en el largo de la molécula pueden producir barreras estéricas y su efecto aumenta con el largo de la cadena. Los surfactantes no iónicos POE son buenos agentes dispersantes, pues las cadenas oxietiladas altamente hidratadas se extienden a la solución acuosa formando una barrera estérica.

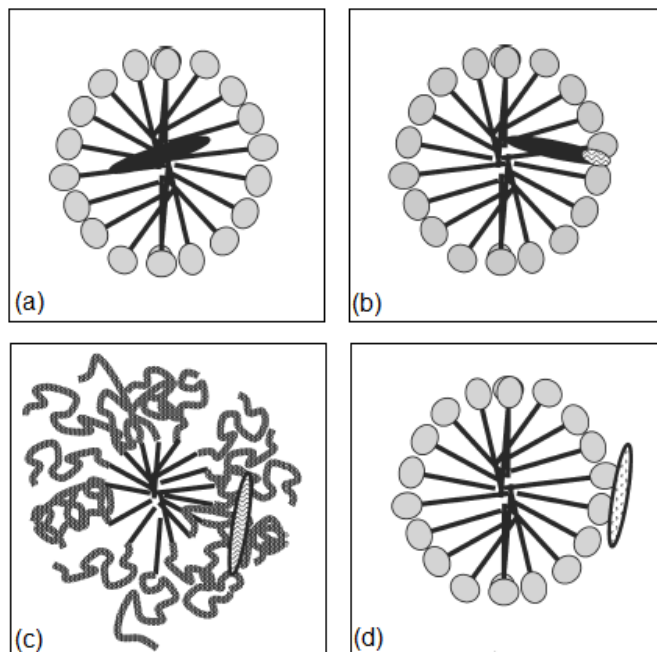
#### 2.1.1.4. Solubilización

La solubilización se define como un proceso espontáneo que lleva a una solución isotrópica y termodinámicamente estable de una sustancia normalmente insoluble o levemente soluble en un solvente dado, producido por la adición de uno o más compuestos anfipáticos [73].

La solubilización en solución acuosa es de gran importancia práctica en áreas como la formulación de productos que contienen componentes no solubles en agua, donde se puede reemplazar el uso de solventes orgánicos o cosolventes; en detergentes, donde la solubilización es uno de los principales mecanismos involucrados en la remoción de materiales oleosos; en catálisis micelar de reacciones orgánicas; en polimerización en emulsión; en la separación de materiales con propósitos de manufactura o analíticos; entre otros [72].

La solubilización es un fenómeno micelar, ya que es insignificante si el número de micelas lo es. Cuando la concentración de surfactante alcanza la CMC, la solubilización aumenta de forma aproximadamente lineal con la concentración de surfactante [72].

La localización de una molécula solubilizada en una micela es determinada por la estructura química del aditivo. En soluciones acuosas, los aditivos no polares, como hidrocarburos, están asociados con el núcleo de la micela, mientras que materiales levemente polares como ácidos grasos de cadena larga, alcoholes, ésteres, amidas y nitrilos, están usualmente localizados en lo que se llama *capa empalizada*, ubicada cerca de la zona de transición entre el núcleo hidrofóbico micelar y la capa exterior más hidrofílica de la micela acuosa. En adición a la solubilización en núcleo de la micela y en la unión entre el núcleo y la capa empalizada, también se puede encontrar solubilización completamente en la capa empalizada y en la superficie micelar, lo cual se representa en la Figura 6 [73].



**Figura 6:** Esquema de la localización para la solubilización de aditivos en (a) núcleo micelar (b) interfase núcleo-capa empalizada (c) capa empalizada (d) superficie de la micela [73].

En solución acuosa, las moléculas polares grandes, como alcoholes de cadena larga o colorantes polares, son solubilizadas en la capa empalizada, con los grupos polares del aditivo orientados en dirección a los grupos polares del surfactante y las porciones no polares orientadas hacia el interior de la micela. La profundidad de la penetración en la capa empalizada depende de la razón entre las estructuras polares y no polares en la molécula de aditivo, las cadenas hidrocarbonadas más largas y compuestos poco polares penetran más profundamente que las cadenas cortas y materiales más polares [72].

Las moléculas polares pequeñas, en medio acuoso, son generalmente solubilizadas cerca de la superficie de la capa empalizada o por adsorción en la interfase micela-agua, donde están completamente, o casi completamente, en un ambiente polar [72].

La localización de la solubilización, en solución acuosa, depende del tipo de sustancia a solubilizar. Por regla general, la solubilización de materiales no polares ocurre en la esfera interior de la micela, mientras que ocurre en la esfera exterior de la micela al tratarse de materiales polares [72].

Otros factores estructurales, como la carga de la cabeza hidrofílica del surfactante, pueden afectar la localización de la solubilización. Los materiales que contienen anillos aromáticos, por ejemplo, pueden ser solubilizados dentro o cerca del núcleo de sistemas aniónicos, pero en la capa empalizada de micelas catiónicas debido a las interacciones de polarización entre el anillo aromático y la cabeza catiónica del grupo [73].

En soluciones concentradas de surfactante, aunque la forma de las micelas puede ser muy diferente que aquella en solución diluida, la localización de la solubilización para un tipo particular de aditivo es análogo al de una solución diluida [72].

En general, la capacidad de solubilización es mayor para aditivos polares que para aquellos no polares, especialmente para micelas esféricas, y decrece con el aumento del volumen molar del aditivo. Además, diferentes factores que promueven la micelización (por ejemplo, la adición de electrolito a surfactantes iónicos) aumentan la capacidad de solubilización [72].

Para compuestos que son solubilizados al interior de la micela o dentro de la capa empalizada, la cantidad de material solubilizado generalmente se incrementa al aumentar el tamaño de la micela. Por lo que cualquier factor que aumente el diámetro de la micela o su número de agregación se espera que aumentan la capacidad de solubilización para estos materiales [73].

En soluciones acuosas de surfactantes no iónicos POE, el grado de solubilización de hidrocarburos alifáticos a una temperatura dada incrementa con el aumento de la cadena hidrofóbica y la disminución de la cadena POE, reflejando un incremento en el número de agregación de las micelas producidas por estos cambios [73].

Los surfactantes no iónicos, debido a su menor CMC, son mejores agentes solubilizantes que los iónicos en soluciones muy diluidas. En general, el orden de poder de solubilización para hidrocarburos y compuestos polares que son solubilizados en el núcleo interno de la micela, sigue el orden: no iónicos>catiónicos>aniónicos para surfactantes con el mismo largo de cadena hidrofóbica [73].

La ramificación de la cadena hidrofóbica del surfactante usualmente resulta en una disminución del poder de solubilización del sistema con respecto a la cadena no ramificada. Esto es debido a restricciones geométricas y de empaquetamiento, lo que limita la capacidad del núcleo micelar para acomodar moléculas solubilizadas. El caso es análogo para insaturaciones y grupos aromáticos [72].

Debido a que la solubilización de compuestos polares puede ocurrir tanto en la región interna como externa de la micela, se pueden hacer pocas generalizaciones al respecto [73].

### 2.1.2. Balance Hidrofílico-Lipofílico (HLB)

Una forma de correlacionar la actividad superficial y la estructura de un surfactante es el ‘*balance hidrofílico-lipofílico*’ (HLB, por ‘*Hydrophyle-lipophyle balance*’) [73]. El objetivo de esto es calcular el número que ‘mide’ el potencial emulsificante de un surfactante a partir su estructura química. En el límite superior de la escala están los surfactantes hidrofílicos, los que poseen gran solubilidad en agua y generalmente actúan como buenos agentes solubilizantes, detergentes y estabilizadores para emulsiones de aceite en agua; en el límite inferior están los surfactantes con solubilidad en agua más baja, los que actúan como solubilizantes de agua en aceite y buenos estabilizadores aquellas emulsiones. El uso industrial de algunos surfactantes se puede relacionar con el número de HLB, como se muestra en la Tabla 5.

**Tabla 5: Uso de surfactantes según su número de HLB [76].**

Rango HLB	Aplicación
3 – 6	Emulsificantes agua en aceite
7 – 9	Humectantes
8 – 18	Emulsificantes aceite en agua
15 – 18	Estabilizadores de turbidez

Para surfactantes no iónicos con grupos hidrofílicos de polioxietileno, el HLB es calculado con la ecuación (15).

$$HLB = \frac{\% \text{ en peso del grupo hidrofílico}}{5} \quad (15)$$

En base a números HLB experimentales de grupos, el valor del HLB de un surfactante puede ser calculado según la ecuación (16).

$$HLB = 7 + \sum (HLB \text{ grupos hidrofílicos}) - \sum (HLB \text{ de grupos hidrofóbicos}) \quad (16)$$

Algunos de los números de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos se muestran en la Tabla 6.

**Tabla 6: Números HLB de algunos grupos hidrofílicos, hidrofóbicos y mixtos [73],[76].**

Grupo hidrofílico	Número HLB	Grupo hidrofóbico	Número HLB	Misceláneo	Número HLB
-SO <sub>4</sub> Na	38,7	-CH-	-0,475	-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)-	0,33
-COOK	19,1	-CH <sub>2</sub> -	-0,475	-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)-	-0,15
-COONa	21,1	-CH <sub>3</sub>	-0,475		
-N (amina terciaria)	9,4	=CH-	-0,475		
-OH (libre)	1,9	Anillo bencénico	1,662		
-O-	1,3				

## 2.2. Óxidos de Hierro

### 2.2.1. Tipos y Propiedades Generales

Los óxidos de hierro son compuestos comunes en la naturaleza y fácilmente sintetizados en laboratorio. Considerando hidróxidos, oxihidróxidos y óxidos, son contabilizados 16 tipos, de los cuales 6 corresponden a óxidos [77]:

- Hematita ( $\alpha - Fe_2O_3$ ): Es el mineral de óxido de hierro más antiguo conocido. Su color es rojo si es dividido finamente y gris o negro brillante en su forma más gruesa. Es extremadamente estable y es usualmente el último miembro de transformaciones de óxidos de hierro. La celda unitaria es hexagonal y hay 6 unidades de fórmula por celda. Es un semiconductor y a temperatura ambiente es levemente ferromagnética.
- Maghemita ( $\gamma - Fe_2O_3$ ): Es un mineral café-rojo. Tiene una celda unitaria cúbica. Usualmente se forma por la transformación en estado sólido de otro óxido de hierro, o compuesto de hierro, y casi siempre adopta el hábito de su precursor. Es un semiconductor y a temperatura ambiente es ferrimagnética.
- $\epsilon - Fe_2O_3, \beta - Fe_2O_3$ : Son compuestos raros que sólo han sido sintetizados en laboratorio. El primero puede existir en forma pura y desordenada, o en forma ordenada cuando está asociada con hematita o maghemita. Se ha propuesto una celda unitaria monocíclica para su forma ordenada.
- Magnetita ( $Fe_3O_4$ ): Es un mineral negro ferrimagnético que contiene hierro divalente y trivalente. Tiene estructura de espinela inversa, con un sistema cristalino cúbico centrado en las caras. En la estructura los huecos octaédricos son ocupados por hierro trivalente y los huecos tetraédricos son ocupados por hierro divalente y trivalente. Frecuentemente es no estequiométrica, en ese caso tiene deficiencia de hierro trivalente. Además, el hierro divalente puede también ser parcial o totalmente reemplazado por otros iones divalentes



(como cobre o manganeso). No es porosa. Es un semiconductor con gran conductividad, casi metálico, y a temperatura ambiente es ferrimagnética.

- Wustita ( $FeO$ ): Es un óxido negro que contiene hierro sólo en su forma divalente. Usualmente es no estequiométrica, siendo deficiente de hierro. Aunque su fórmula nominal es  $FeO$ , el material estequiométrico no puede existir como fase estable a presiones bajas o presiones sobre 10 MPa. Una fase estable, deficiente de cationes, escrita como  $Fe_{1-x}O$  (con  $x$  entre 0,83 y 0,95) existe a 0,1 MPa y a temperaturas mayores a  $567^{\circ}C$ . Esta fase se descompone formando hierro metálico y magnetita cuando es enfriada lentamente a temperaturas menores que  $567^{\circ}C$ . Si es enfriada rápidamente, la fase no estequiométrica es obtenida como una fase metaestable a temperatura ambiente. La wustita tiene una celda unitaria cúbica. Es un semiconductor y a temperatura ambiente es paramagnética.

### 2.2.2. Formación en el Proceso del Acero

Como se señaló en la sección 1.1.2, dentro del proceso del acero son formados diferentes óxidos por la reacción del acero con oxígeno del aire a altas temperaturas. El mecanismo por el cual ocurren las reacciones en aceros al carbono es similar a la oxidación de hierro puro en aire a altas temperaturas [78], por lo menos en ocasiones donde el tiempo de oxidación es corto [79]. La oxidación de hierro puro ha sido intensamente investigada, por lo que es relativamente bien comprendida [78]. Debido a esto, en esta sección se revisará el mecanismo de oxidación de hierro puro en aire a altas temperaturas, para luego señalar las diferencias con el caso de oxidación de acero al carbono a altas temperaturas.

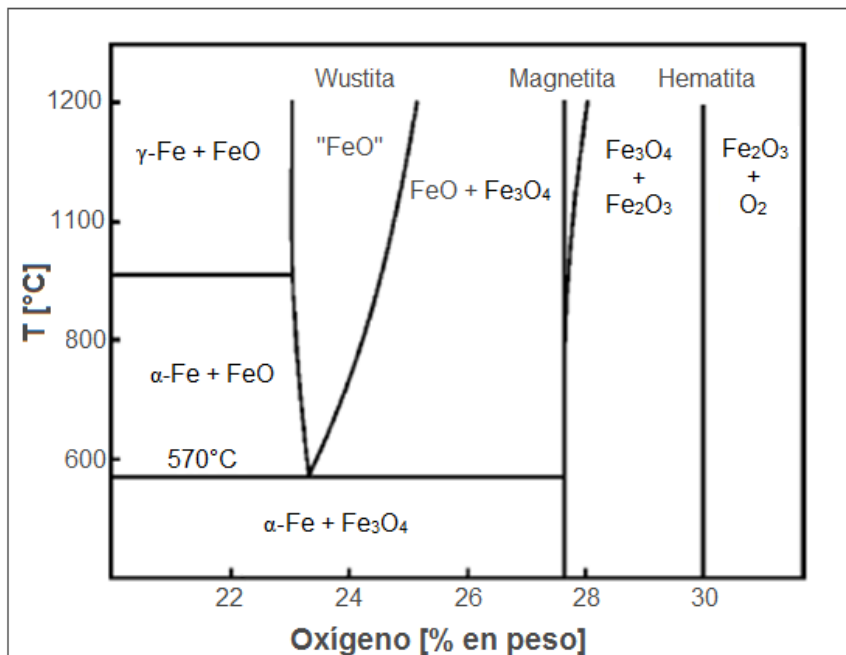


Figura 7: Diagrama de fases Hierro-oxígeno [78].

La oxidación de hierro en aire a altas temperaturas lleva a la formación de capas de óxidos, que consisten en  $FeO$ ,  $Fe_3O_4$  y  $Fe_2O_3$  [78]. El diagrama fases presentado en la Figura 7, muestra que

bajo 570°C no hay formación de wustita, por lo que en esa situación se debe esperar una capa de óxido compuesto solamente por  $Fe_3O_4$  y  $Fe_2O_3$ ; sobre esta temperatura, se debería esperar una capa de óxido compuesta por los 3 compuestos señalados anteriormente.

Como se presentó en la sección 2.2.1, todos los óxidos de hierro son semiconductores, en especial la magnetita, por lo que los electrones por lo que pueden difundir a través de huecos de electrones o, en exceso de electrones, pueden conducirse a través de la capa de conducción. Los iones de hierro, por su parte, pueden difundir a través de vacancias, en el caso de wustita; en el caso de la magnetita, huecos octaédricos o tetraédricos; en el caso de hematita no hay consenso acerca de si los iones de hierro son móviles o no. El caso de maghemita no se considera, pues sobre 400°C se oxida en forma de hematita. Tanto la movilidad iónica como electrónica contribuyen a la formación y crecimiento de la capa de óxido sobre la superficie del acero. El mecanismo propuesto para las reacciones se detalla a continuación [78].

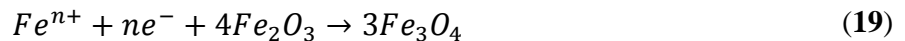
En la interfase de hierro-wustita, el hierro se ioniza según la semirreacción de la ecuación (17).



Los iones ferroso y los electrones migran a través de la capa de wustita, a través de vacancias y huecos de electrones. En la interfase wustita-magnetita, la magnetita es reducida por iones ferroso y electrones, de acuerdo a la semirreacción (18).

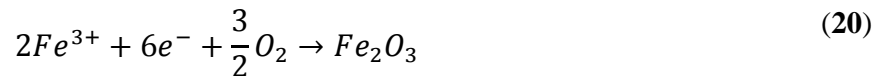


Los iones de hierro y electrones que no reaccionaron migran hacia afuera de la capa de magnetita, sobre agujeros octaédricos o tetraédricos y sobre huecos de electrones o a través de la banda de conducción, respectivamente. En la interfase magnetita-hematita, se forma magnetita según la semirreacción (19).



El valor de  $n$  puede ser 2 o 3, dependiendo de si el ion es férrico o ferroso.

Si los iones de hierro son móviles a través de la capa de hematita, estos migrarán por medio de vacancias de iones de hierro y se formará hematita en la interfase con el gas, según la semirreacción (20).



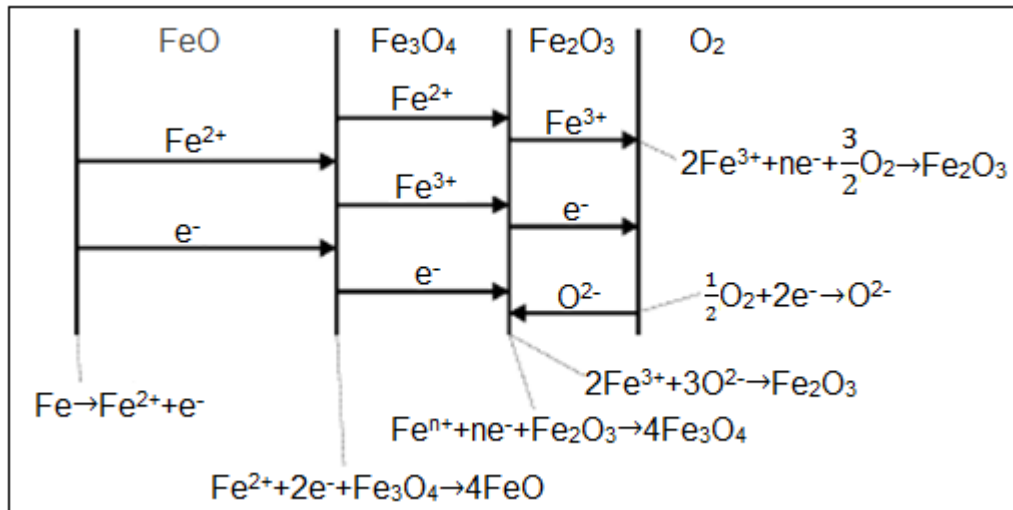
En la misma interfase, el oxígeno se ioniza según la semirreacción (21).



Si los iones oxígeno son móviles en la capa de hematita, los iones de hierro y electrones, en exceso, reaccionarán con los iones oxígeno difundiendo, formando nueva hematita, según la reacción (22).



Un esquema del mecanismo presentado anteriormente puede verse en la Figura 8.



**Figura 8: Esquema del mecanismo de oxidación de hierro con oxígeno a altas temperaturas [78].**

La gran movilidad debido a los defectos de la wustita causa que esta capa sea muy gruesa en comparación con las capas de hematita y magnetita. El grosor relativo de las capas de  $FeO:Fe_3O_4:Fe_2O_3$  es 95:4:1 [78].

Bajo  $570^\circ C$ , la fase wustita no se forma y sólo estarán presentes capas de hematita y magnetita. La oxidación de superficies de hierro puro a  $300^\circ C$  y  $400^\circ C$  en oxígeno puro resulta en la formación de hematita primero y posteriormente la nucleación de magnetita en la interfase hematita-hierro. La velocidad de oxidación es menor en ausencia de wustita [78].

En el caso de aceros al carbono, la velocidad de oxidación es generalmente más baja que la velocidad de oxidación de hierro puro, pronunciándose la diferencia a temperaturas altas [78].

Los óxidos que se producen a partir de acero al carbono a temperaturas superiores a  $800^\circ C$ , en ambiente de aire u oxígeno, son similares a aquéllos producidos en la oxidación de hierro para tiempos de oxidación cortos [79]. Por el contrario, para tiempos de oxidación mayores, bajo iguales condiciones de temperatura, se ha mostrado la formación de ampollas entre la interfase de óxido y sustrato de acero. Las ampollas están compuestas de capas delgadas de magnetita y hematita, arqueadas, entre la capa de óxidos y el acero metálico. En las áreas donde la capa de óxidos sigue en contacto con el acero, se ha mostrado la presencia de wustita, magnetita y hematita, aunque la razón de grosores de los diferentes óxidos varía con la posición del área en el material [78].

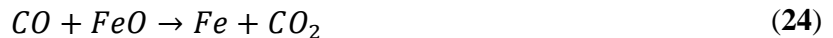
Bajo los  $800^\circ C$ , luego de una hora de oxidación, los óxidos generados se han mostrado irregulares en grosor y en estructura, componiéndose principalmente por magnetita y hematita, pudiendo tener una capa pequeña de wustita, o siendo esta última inexistente [79].

Los óxidos obtenidos desde  $450$  a  $560^\circ C$  se mostraron similares a aquellos formados en hierro puro, con una estructura de dos capas de magnetita-hematita. No obstante, los óxidos se encontraron fuertemente adheridos al acero y no seguían la misma ley cinética que en el caso de hierro puro [79].

Durante la oxidación de acero, el carbono del sustrato de acero puede ser oxidado, causando descarburización del acero cuando la velocidad de oxidación de carbono excede aquélla del hierro. La descarburización es normalmente observada sobre los 700°C, particularmente para aceros que contienen relativamente altos niveles de carbono. Durante la oxidación del acero, el carbono reacciona con la wustita, mediante la reacción (23) [79].



En la reacción (23),  $[C]$  denota el carbono en solución en el acero. Una reacción posterior entre monóxido de carbono y la wustita puede producir dióxido de carbono, mediante la reacción (24) [79].



Las reacciones pueden proceder sólo cuando el monóxido de carbono y el dióxido de carbono pueden escapar a través de la capa de óxido. Se ha propuesto que estos gases logran escapar a través de microcanales, tales como microfracturas o poros. Si el transporte a través de estos microcanales es demasiado lento o inexistente, entonces la presión de monóxido de carbono se acumula, causando ampollas o ruptura de la capa de óxido [79].

Cuando se forman capas de óxido no porosas, o capas de óxido con baja permeabilidad al monóxido de carbono, la superficie del acero muestra un enriquecimiento de carbono en su superficie [78].

### 2.2.3. Química de Superficie

Bajo condiciones secas, los átomos de hierro de los óxidos pueden estar insaturados en el sentido de coordinación. Los óxidos tienen en su superficie átomos de hierro con orbitales atómicos desocupados, por lo que son ácidos de Lewis y reaccionan con bases de Lewis. En sistemas acuosos, se coordinan con iones hidroxilo o agua, los cuales comparten un par de electrones. Tras la adsorción, las moléculas de agua usualmente se disocian, resultando una superficie cubierta por grupos hidroxilo coordinados a los átomos de hierro subyacente. Luego de la adsorción de iones hidroxilo, continúa la adsorción de moléculas de agua por puentes de hidrógeno sobre los grupos hidroxilo superficiales. El agua adsorbida promueve la adhesión de las partículas de óxido de hierro a polvos, lo que hace que se agreguen [77].

Los grupos hidroxilo conforman, entonces, grupos funcionales superficiales de los óxidos de hierro. Tienen un par de electrones y un hidrógeno disociable, lo que les permite actuar tanto de forma básica como ácida. Por lo tanto, los óxidos de hierro se pueden clasificar como anfóteros [77].

La carga en la superficie del óxido se establece por ionización de la superficie de grupos hidroxilo. Dependiendo del pH de la solución, se pueden adsorber o desorber protones desde la superficie, según las ecuaciones (25) y (26) [77].



En las reacciones (25) y (26), el símbolo  $\equiv$  denota la superficie del óxido.

Una forma de cuantificar el estado de carga de la superficie de un material es el punto de carga cero. El punto de carga cero es aquel pH en el cual la carga superficial neta del material es cero. En la superficie del óxido coexistirán sitios cargados positivamente, negativamente y neutrales, cuando el pH iguala al punto de carga cero, la cantidad de grupos superficiales negativos y positivos se iguala, a pH mayor que el punto de cero carga los grupos negativamente cargados predominan por sobre los positivos, y a pH menores que el grupo de cero carga predominan los grupos cargados positivamente. Un esquema de lo anterior se muestra en la Figura 9 y el punto de carga cero para algunos óxidos puede verse en la Tabla 7 [77].

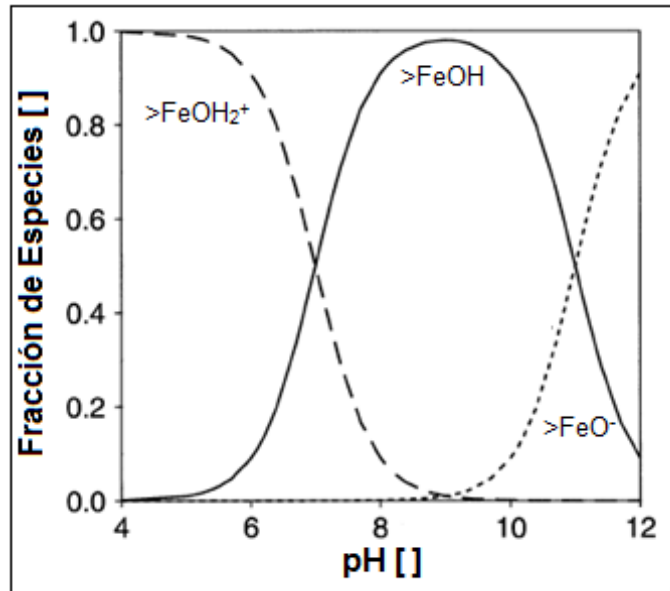


Figura 9: Esquema de distribución de especies superficiales de un óxido de hierro [77].

Tabla 7 : Punto de carga cero de algunos óxidos de hierro [77].

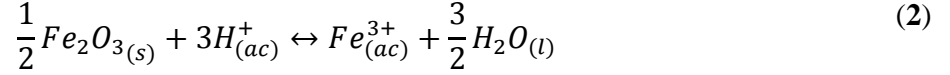
Óxido de hierro	Punto de carga cero []
Hematita	7,5 – 9,5
Maghemita	6,4 – 7,1
Magnetita	6,6

## 2.2.4. Disolución de Óxidos de Hierro

### 2.2.4.1. Solubilidad de Óxidos de Hierro y Factores que la Modifican

En general, los óxidos de hierro en estado férrico son extremadamente poco solubles [82], mientras que los óxidos de hierro en estado ferroso son levemente solubles [77]. Esto significa que salvo a valores extremos de pH, estos compuestos mantienen una baja cantidad de hierro en solución; en el rango de pH de 4 – 10, y en ausencia de agentes complejantes o reductores, la cantidad de hierro total en solución es menor a  $10^{-6}$  M [77].

La solubilidad de una determinada especie sólida puede ser expresada por el producto de solubilidad, el cual describe el equilibrio establecido entre el sólido y la concentración de sus iones en una solución saturada. El planteamiento del producto de solubilidad es básicamente el mismo de una constante de equilibrio, asumiendo que, a una temperatura constante, la actividad de los productos sólidos y líquidos puros lo será 1, eliminándolos de la ecuación. Por ejemplo, para la disolución de hematita en medio ácido (reacción (2)), se tiene que el producto de solubilidad corresponde a la ecuación (27) [77].



$$K_{so} = a_{Fe^{3+}} \cdot a_{H^+}^{-3} \quad (27)$$

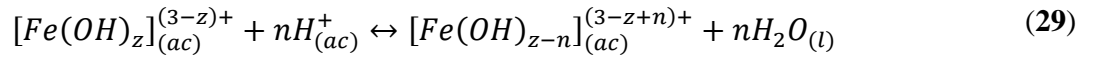
La actividad de una especie, y su relación con la concentración de la misma, se explicita en la ecuación (28).

$$a_i = \gamma_i \cdot C_i \quad (28)$$

Donde  $\gamma_i$  es el coeficiente de actividad de la especie  $i$ .

El coeficiente de actividad es una corrección a la no idealidad de un sistema. En soluciones infinitamente diluidas, la actividad de una especie es igual a su concentración y, por tanto, el coeficiente de actividad es 1. De esto último se desprende que, entonces, el producto iónico es función de la fuerza iónica en la solución para una temperatura dada [77].

La existencia de reacciones de hidrólisis, en solución acuosa, hace que existan diferentes especies en solución, aumentando así la concentración de hierro disuelto en equilibrio con el sólido. Un ejemplo de esto son las reacciones de hidrólisis de hierro en estado férrico, cuyo equilibrio de todas las especies puede representarse por la ecuación (29) [77].

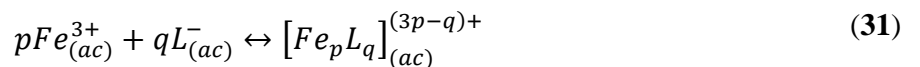


Esto último es especialmente relevante cuando el pH de la solución es mayor a 1, pues bajo este pH, la especie dominante es el ion hexaaquahierro(III) ( $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ ) [77].

Al igual que en el caso de hidrólisis, la presencia de ligandos que formen productos solubles con hierro en solución, como cloruro, fosfato o citrato, hace que la concentración de hierro iónico libre disminuya, aumentando la solubilidad del sólido. Por ejemplo, para un óxido de hierro en estado férrico, la cantidad de hierro total en solución sería la suma de los productos de hidrólisis y los productos de formación de complejos con el ligando, lo que se refleja en la ecuación (30) [77].

$$Fe_T = \sum Fe(OH)_n^{(3-n)+} + \sum pFe_pL_q^{(3p-q)+} \quad (30)$$

Donde  $p$  y  $q$  son índices estequiométricos de la reacción genérica de complejamiento (31).



En el caso de hierro en estado férrico en presencia cloruro como agente complejante, en solución acuosa y a pH ácido, se conocen 5 especies:  $[Fe(H_2O)_6]^{3+}_{(ac)}$ ,  $[FeCl]^{2+}_{(ac)}$ ,  $[FeCl_2]^+_{(ac)}$ ,  $FeCl_{3(ac)}$  y

$[FeCl_4]^-_{(ac)}$ , predominando esta última a altas concentraciones de iones cloruro ( $>11$  m), sobre todo a temperaturas superiores a la temperatura ambiente [80].

En el caso de hierro en estado ferroso en presencia de cloruro como agente complejante, en solución acuosa y a pH ácido, son conocidas 5 especies:  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}_{(ac)}$ ,  $[FeCl]^{+}_{(ac)}$ ,  $FeCl_{2(ac)}$ ,  $[FeCl_3]^{-}_{(ac)}$  y  $[FeCl_4]^{2-}_{(ac)}$ . La especie dominante a altas concentraciones de cloruro (12 m) es  $[FeCl_4]^{-}_{(ac)}$  a temperaturas altas ( $100^{\circ}C$ ) y a temperatura ambiente,  $FeCl_{2(ac)}$  [81].

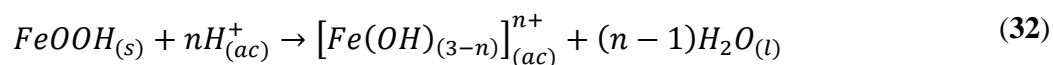
Al igual que en los casos anteriores, las reacciones de oxidación-reducción hacen que haya menor cantidad de hierro iónico del producto de dilución, aumentando así su solubilidad. Por ejemplo, en el caso de un mineral de hierro férrico, un agente reductor puede hacer que el ion férrico en solución transforme a hierro ferroso, disminuyendo la cantidad de ion férrico en solución y aumentando así la solubilidad del mineral original. Adicionalmente, los agentes reductores pueden promover la disolución reductiva de óxidos férricos, aumentando así la solubilidad del óxido [77].

El tamaño de partículas también influye en la solubilidad de minerales de hierro, disminuir el tamaño de partículas hace que aumente la solubilidad de un mineral de hierro, debido a que las propiedades superficiales son las que determinan el comportamiento frente a la disolución, más que las propiedades del sólido [77].

#### 2.2.4.2. Mecanismo y Cinética de Disolución de Óxidos de Hierro

La disolución de óxidos de hierro puede ocurrir bajo diferentes circunstancias, algunas de las vías por las cuales se produce la disolución de los óxidos de hierro se presentan a continuación.

- Protonación: La reacción general para óxidos de hierro en estado férrico puede ser descrita según la ecuación (32) [77].



Para este tipo de reacción se ha propuesto un mecanismo detallado, que consiste primeramente en la adsorción de protones en la superficie del óxido, transformando la superficie en una cargada positivamente, debilitando así los enlaces Fe-O, posiblemente por polarización, y por último la separación del hierro desde el óxido. Esta última suele ser la etapa controlante de la reacción [77].

El anión que acompaña al protón juega un rol importante en este tipo de disolución, pues asiste en la liberación de hierro desde el óxido. Los iones cloruro ( $Cl^{-}$ ) tienen un efecto altamente promotor de la dilución, no así los iones perclorato ( $ClO_4^{-}$ ), los iones sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) son un intermedio entre ambos [77].

- Complejación: Los complejos, ya sea de ligandos orgánicos o inorgánicos, pueden acelerar, retardar o incluso bloquear la dilución. Los agentes complejantes pueden promover la disolución por adsorción o por formación de complejos con el hierro en solución. El mecanismo del primer caso involucra la adsorción del ligando sobre la superficie del óxido de hierro, lo cual debilita los enlaces Fe-O de los átomos vecinos y lleva a la liberación del

complejo hierro-ligando. Ejemplo de esto es la disolución de hematita en el rango de pH entre 3 y 5, asistida por oxalato [77].

- Reducción: Un tercer mecanismo mediante el cual los enlaces de los átomos de hierro en estado férrico pueden ser debilitados involucra la reducción de hierro en estado férrico a hierro en estado ferroso. Es el mecanismo de disolución más común en la naturaleza y puede ser mediado biótica o abióticamente. Bajo algunas condiciones, la disolución por reducción puede ser efectuada fotoquímicamente. La velocidad de disolución por reducción puede ser fuertemente influenciada por la acción de complejos o por la adsorción de protones en la superficie. Como en los casos anteriores, el desprendimiento de hierro de la superficie del óxido suele ser la etapa controlante de la reacción, pero lo anterior no es una regla, pues la transferencia de electrón es en algunos casos la etapa controlante de la reacción [77].

En las ecuaciones (33) a (46) se muestran las ecuaciones de velocidad usualmente aplicadas a procesos de disolución [77].

$$\alpha^2 = kt \quad (33)$$

$$(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha = kt \quad (34)$$

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^2 = kt \quad (35)$$

$$\left(1 - \frac{2}{3}\alpha\right) - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = kt \quad (36)$$

$$-\ln(1 - \alpha) = kt \quad (37)$$

$$[-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{2}} = kt \quad (38)$$

$$[-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{3}} = kt \quad (39)$$

$$\ln \ln(1 - \alpha) = a \ln k + a \ln t \quad (40)$$

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}} = kt \quad (41)$$

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = kt \quad (42)$$

$$\alpha^{\frac{1}{n}} = kt \quad (43)$$

$$\ln \alpha = kt \quad (44)$$

$$-\ln(1 - \alpha) = A \sinh kt \quad (45)$$

$$\alpha = \alpha_0(1 - \exp(-kt)) \quad (46)$$

Dos ecuaciones utilizadas frecuentemente son la ley de la raíz cúbica, ecuación (42), la cual aplica para una situación en la que la interfase de la reacción se mueve a una velocidad constante e implica disolución isotrópica (es decir, que se mantiene la forma de la partícula), y la ley de Avrami-Erofejev, ecuación (38), la que aplica en curvas sigmoideas de disolución. Otras ecuaciones que han sido aplicadas con éxito a curvas sigmoideas son las ecuaciones (37) y (45).



Para procesos no isotérmicos, la constante de velocidad se puede relacionar con la temperatura a través de la ecuación de Arrhenius (ecuación (47)) [83].

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (47)$$

#### 2.2.4.2.1. Cinética de Disolución en Ácido Clorhídrico

La disolución de diferentes óxidos de hierro, mediante el uso de ácido clorhídrico se muestra en las reacciones de las ecuaciones (2) y (6). Su estudio resulta de interés pues éstas se encuentran presentes en el de decapado de acero [84], en el tratamiento ácido de barro rojo del proceso Bayer [85], remoción de hierro de otros materiales como cuarzo y arcillas [86], entre otros. Algunos estudios selectos relativos a la cinética de disolución se presentan en esta sección.

Cornell y Giovanoli [87] estudiaron la disolución de hematita con diferentes morfologías. Encontraron que 1 M de ácido clorhídrico, a 65°C y bajo agitación magnética, la cinética de disolución de magnetita sigue una curva sigmoidea que se ajusta a la ecuación de Avrami-Erojefev, ecuación (38), la cual es aplicable a reacciones controladas por la interacción superficial y la nucleación de los sitios de reacción es aleatoria. La constante cinética obtenida varía según la morfología de la muestra, entre  $1,8 \cdot 10^{-4}$  y  $7,3 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1} \text{ m}^2$ . Adicionalmente, se encontró que la morfología de la hematita no presentó mayores cambios durante la disolución, por lo que la cinética es principalmente dependiente del área superficial de la muestra.

Golobova et al. [85] estudiaron la disolución de hematita de tamaños de partícula entre 80 y 100  $\mu\text{m}$ , bajo una agitación de 500 – 600 rpm, con temperaturas entre 25 y 100°C y concentraciones de 0,05 a 4,074 M de ácido clorhídrico. Sus resultados muestran que la cinética de disolución de hematita se ajusta a la ecuación de Hill, ecuación (45), para la parte inicial de la reacción y al modelo de reacción reversible de primer orden con respecto al cambio de superficie, ecuación (46), para la región final de la reacción. En la sección donde la curva se ajustó a la ecuación de Hill, se obtuvo el parámetro cinético de la ecuación y en base a éste se obtuvo la energía de activación mediante la ecuación de Arrhenius, ecuación (47), y la variación de la constante pre-exponencial con la concentración de ácido clorhídrico. La variación de la constante del modelo cinético de Hill para la disolución de hematita en ácido clorhídrico se muestra en la ecuación (48).

$$k[\text{min}^{-1}] = 2,78 \cdot 10^9 \cdot C_{HCl}^{2,44} \cdot \exp\left(-\frac{86.240}{RT}\right) \quad (48)$$

La energía de activación calculada es, aproximadamente, 86,2 kJ mol<sup>-1</sup> [85].

Chastukhin et al. [88] estudiaron disolución de hematita y magnetita en ácido clorhídrico y ácido sulfúrico. El tamaño de partículas fue entre 80 y 100  $\mu\text{m}$  y la velocidad de agitación fue 500 rpm. Los experimentos estaban compuestos de 1 g de hematita por 1 L de ácido y 0,231 g de magnetita por 1 L de ácido. Se reporta la velocidad de disolución como independiente de la velocidad de agitación y tamaño de partícula. En el caso de hematita, se estudiaron temperaturas entre 2 y 84°C en los experimentos de disolución, así como ácido a concentraciones entre 0,05 y 4,074 M. En el caso de magnetita, se varió sólo la concentración de ácido, entre 1,87 y 5,96 M, manteniendo la temperatura fija a 25°C. Se utilizó el modelo de Hill, ecuación (45), para la disolución de hematita,

resultando la ecuación (49). En el caso de magnetita, la disolución a 25°C, variando la concentración de ácido, se obtuvo como resultado la ecuación (50).

$$k[\text{min}^{-1}] = 1,1 \cdot 10^{-4} \cdot C_{HCl}^{1,5} \cdot \exp\left(-\frac{55.000}{RT}\right) \quad (49)$$

$$k[\text{min}^{-1}](25^\circ\text{C}) = 6,3 \cdot 10^{-4} \cdot C_{HCl}^{2,5} \quad (50)$$

Sidhu et al. [89] estudiaron la disolución de diferentes óxidos y oxohidróxidos de hierro en ácido clorhídrico y ácido perclórico. Se utilizó magnetita, hematita y maghemita (proveniente de la oxidación de magnetita) con tamaños de partícula de 0,1 µm, en agitación mecánica, concentración de ácido clorhídrico de 0,5 M generalmente, aunque se varió entre 1 y 2 M. Los experimentos se compusieron de 0,05 g de óxido en 40 mL de ácido, o bien, 0,4 g de óxido en 100 mL de ácido, rango en el cual la velocidad de disolución se mostró independiente de esta relación. Se observó que para los 3 óxidos la velocidad en etapas tempranas de la reacción fue aproximadamente lineal para todos los óxidos, por lo que se analizó esta parte de la reacción. Se encontró que el aumento de la fuerza iónica (con  $NaClO_4$ ) aumentó ligeramente la velocidad de reacción, aumentar la fuerza iónica y la concentración de cloruro simultáneamente (con  $NaCl$ ) a 0,5 M de ácido clorhídrico y 25°C, aumentó la velocidad de reacción de forma casi exponencial. El aumento de la cantidad de iones cloruro con  $NaCl$  muestra que el ion cloruro es un importante promotor de disolución ácida, pero no es esencial. Para concentración de ácido de 0,5 M y 25°C se obtuvo que la velocidad de disolución de los óxidos, ordenados de forma creciente es magnetita>maghemita>hematita y las energías de activación respectivas fueron 79,5, 84,93 y 87,45 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente. Para la disolución completa de los óxidos a 60°C y 0,5 M se utilizó la ley de la raíz cúbica, ecuación (42), la cual describe bien la disolución para magnetita, maghemita y hematita, aunque en este último caso se observó que la curva de disolución ( $\alpha$  vs t) era levemente sigmoideal. Adicionalmente, se señala la disolución de magnetita y maghemita es isotrópica. Aunque no se reporta de forma explícita, la constante de la ley de la raíz cúbica, a 60°C y 0,5 M, obtenida desde los datos gráficos, es aproximadamente  $6,885 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$  para el caso de magnetita,  $1,98 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$  para el caso de maghemita y  $9,33 \cdot 10^{-7} \text{ min}^{-1}$  para el caso de hematita [89].

Valverde [90] estudió la disolución en ácido clorhídrico de diferentes óxidos, entre ellos magnetita y wustita con tamaño de partícula entre 0,1 y 0,3 µm, a 50°C y bajo agitación mecánica. La concentración de ácido clorhídrico se varió entre 0 y 2 M y se utilizó también  $NaCl$  para mantener la concentración de cloruro en solución constante a 2 M. En los experimentos se midió sólo la velocidad inicial de disolución. Los resultados mostraron que la velocidad inicial de disolución, tanto de magnetita como de wustita, en presencia de  $NaCl$  completando una concentración de cloruro de 2 M, aumenta de forma aproximadamente lineal con la concentración de ácido, mientras que en ausencia de  $NaCl$ , el aumento de la velocidad inicial de disolución de ambos óxidos es aproximadamente exponencial. Las velocidades iniciales obtenidas a 50°C y a 2 M de ácido clorhídrico fueron, aproximadamente,  $6,667 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  para el caso de wustita y  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  para el caso de magnetita [90].

Hemmelmann, Xu y Krumm [84] propusieron un modelamiento empírico de la disolución de óxidos de hierro, en el que se expresa la velocidad de reacción de cada óxido de hierro como función de la temperatura y de la concentración de ácido clorhídrico. El rango de temperaturas en el que se realizaron los experimentos fue de 40 a 80°C y la concentración de ácido utilizada fue de

un 15% en peso para la determinación de la energía de activación. La velocidad de reacción se midió por pérdida de masa de los óxidos. No se especifica si hubo o no agitación durante los experimentos, tampoco se especifican los tiempos entre los cuales se midió la pérdida de masa de óxido ni el tamaño de las partículas. La energía de activación se obtuvo por la comparación de las velocidades obtenidas a diferentes temperaturas. La velocidad de reacción de cada óxido de determinó variando la concentración de ácido entre 0,1 y 0,3 % en peso de ácido clorhídrico y considerando al estequiometría de la reacción de disolución con ácido. Los resultados se presentan en las ecuaciones (51) a (54).

$$v_{Fe} = 0,286 \exp\left(-\frac{33.057}{8,314 T} w_{HCl}^2\right) \quad (51)$$

$$v_{FeO} = 1.011,2 \exp\left(-\frac{48.846,2}{8,314 T} w_{HCl}^2\right) \quad (52)$$

$$v_{Fe_3O_4} = 112,66 \exp\left(-\frac{55.074,1}{8,314 T} w_{HCl}^{\frac{3}{8}}\right) \quad (53)$$

$$v_{Fe_2O_3} = 10.441,73 \exp\left(-\frac{70.962,6}{8,314 T} w_{HCl}^3\right) \quad (54)$$

Jatuphaksamphan et al. [91] investigaron la velocidad de decapado en ácido clorhídrico de acero que contiene una capa de óxidos compuesta por wustita, magnetita y hematita, aunque principalmente magnetita y pequeñas cantidades de hematita. La medición de hierro disuelto se hizo por pérdida de masa de la muestra y por análisis ICP-MS de la solución. En las pruebas se utilizaron copones de acero de sección transversal de tres centímetros de ancho y 100 de largo, sumergidos una solución de ácido clorhídrico de concentración entre 40 y 130 g L<sup>-1</sup>, a temperaturas entre 70 y 90°C, agitado a 900 rpm y con tiempos de contacto entre 0 y 30 segundos. Como supuesto, se consideró que la capa de óxidos correspondía sólo a magnetita, aunque se señala que este supuesto tiene poco efecto pues los resultados fueron similares para capas de óxido con hematita en ellas. El planteamiento de ecuaciones cinéticas se hizo basado en las velocidades iniciales reportadas. Se consideró que la velocidad de consumo de ácido era de primer orden con respecto a la concentración del mismo, con lo que se construyeron las expresiones cinéticas de su variación en el tiempo; el consumo de ácido se relaciona con la velocidad de consumo de los óxidos, que, en este caso, se consideró que fue sólo magnetita. Los resultados se reportan en la Tabla 8.

**Tabla 8: Ecuaciones de consumo de ácido durante decapado [91].**

Concentración de ácido clorhídrico [g L <sup>-1</sup> ]	Ecuación de consumo de ácido
40 (1,096 M)	$\ln\left(\frac{C_{HCl}}{1,096}\right) = -2,72 \exp\left(\frac{41,139}{RT}\right) t$
70 (1,918 M)	$\ln\left(\frac{C_{HCl}}{1,096}\right) = -23,84 \exp\left(\frac{44,589}{RT}\right) t$
100 (2,74 M)	$\ln\left(\frac{C_{HCl}}{1,096}\right) = -3,62 \exp\left(\frac{42,158}{RT}\right) t$
130 (3,562 M)	$\ln\left(\frac{C_{HCl}}{1,096}\right) = -17,92 \exp\left(\frac{46,929}{RT}\right) t$

## **3. Metodología**

### **3.1. Caracterización de la Materia Prima**

#### **3.1.1. Composición Química**

Para determinar la composición química de la materia prima se encargó una prueba de Fluorescencia de Rayos X (FRX) a laboratorios SAX.

En la prueba de Fluorescencia de Rayos X, se utilizó un espectrómetro de reflexión total de rayos X S2 Picofox. La muestra fue preparada en briqueta, utilizando una preparación de 10 g de material por 1 g de cera Hoechst, y prensada con una prensa manual Chemplex a 40 kN. El análisis se realizó en el mismo equipo, utilizando el método Smart-Elements, el que es una calibración estándar a partir de estudios de suelos y minería. La prueba entrega resultados de elementos, y óxidos de elementos en caso de elementos livianos, y tiene un error de un 10%.

#### **3.1.2. Composición Mineralógica**

La determinación de la composición mineralógica se realizó mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX), encargada a laboratorios SAX. La muestra fue pulverizada en un molino Chemplex a 12 rpm, durante 1 minuto, posteriormente se micronizó en un molino de bolas XRD McCrone, con medio de molienda de piedras de ágata y en ambiente húmedo con alcohol, durante 10 minutos. Luego, la muestra fue secada y puesta en un anillo de acero, el que fue prensado con una prensa neumática a 3 kN contra un vidrio esmerilado. La identificación se realizó utilizando el software EVA y la cuantificación de las especies por DRX fue realizada con el software TOPAS, basado en el refinamiento Rietveld. El barrido angular fue de 3° a 80°.

La prueba de DRX hecha identifica especies que estén en mayor proporción que un 1% en peso y presenta un error de un 0,5%.

#### **3.1.3. Análisis Granulométrico**

##### **3.1.3.1. Instrumentación**

- Balanza granataria.
- Tamices de tamaños de apertura de 800, 650, 425, 250 y 106  $\mu\text{m}$ .
- Tamizadora eléctrica CISA BA200N.

##### **3.1.3.2. Procedimiento Experimental**

Los tamices fueron pesados y luego ordenados uno sobre otro de forma decreciente según su tamaño de apertura y se pusieron sobre la tamizadora eléctrica.

Se masó una cantidad de material a tamizar en la balanza, usualmente mayor a los 50 g, la cual se depositó sobre el extremo superior del conjunto de tamices y se ajustó la tapa de los mismos.

En la tamizadora eléctrica, se seleccionó una amplitud de 1 mm, la cual se mantuvo por un tiempo de 10 minutos. Luego, el conjunto de tamices fue destapado y se fueron pesados uno a uno en la balanza. El material retenido en cada tamiz fue reservado para su uso posterior.

### 3.1.3.3. Análisis de Datos

La masa retenida de un determinado tamaño se calcula según la ecuación (55).

$$m_j = m_j^t - m_j^{t0} \quad (55)$$

La fracción retenida en el tamiz  $j$  se calcula de acuerdo a la ecuación (56).

$$f_j = \frac{m_j}{\sum m_j} \quad (56)$$

La fracción acumulada bajo tamaño se calcula según la ecuación (57).

$$F_u(x_j) = \sum_{k=j+1}^{N_t} f_k \quad (57)$$

Los datos de fracción acumulada bajo tamaño pueden ser descritos con dos modelos matemáticos para su representación [92]:

1. Distribución de Gaudin-Schuhmann: Corresponde al modelo más utilizado en procesamiento de minerales, y es representado por la ecuación (58).

$$F_u(x_j) = \left(\frac{x_j}{K}\right)^{m_G} \quad (58)$$

2. Distribución de Rosin-Rammler: Es usualmente usado para representar los análisis granulométricos en materiales que han sido sometidos a molienda en molinos de bola. Está representada según la ecuación (59).

$$F_u(x_j) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{x_j}{x_0}\right)^{n_R}\right] \quad (59)$$

En esta etapa se buscó el modelo que representara mejor los datos experimentales de granulometría de las muestras, para los cual estos datos fueron ajustados a las ecuaciones (58) y (59), posteriormente se compararon los coeficientes de correlación de ambos ajustes, lo cual se ahonda en la sección 3.3.8.3, lo que permitió encontrar la ecuación que mejor representa a los datos experimentales.

## 3.2. Etapa de Eliminación de Aceites

En esta etapa se buscó la solubilización de aceites y grasas presentes en el residuo siderúrgico mediante la utilización de surfactantes. Para ello, se prepararon soluciones de Ammonyx LO®, Lauril Éter Sulfato de Sodio y Nonil Fenol 10M a concentraciones de 1.000 mg L<sup>-1</sup>, 500 mg L<sup>-1</sup> y 250 mg L<sup>-1</sup>. 15 g del desecho siderúrgico y 40 mL de la solución de surfactante se mantuvieron en contacto bajo agitación magnética por 60, 30 y 15 minutos. Una vez logrado el tiempo correspondiente de cada experimento, la mezcla fue filtrada con un filtro de 12 – 15 µm.

El sólido obtenido fue puesto en contacto con 40 mL de agua desionizada y se mantuvo por 15 minutos bajo agitación magnética. Esta última operación se repitió 13 veces para cada experimento. El sólido obtenido de la última etapa fue secado a 105°C durante al menos 24 horas y posteriormente se determinó su contenido de aceites y grasas mediante un extractor Soxhlet, según la metodología expuesta en la sección 3.2.3.

El líquido residual de cada etapa fue reservado y posteriormente se midió pH, concentración de sólidos en suspensión, turbidez y, al líquido obtenido de determinadas etapas, se le midió su demanda química de oxígeno (DQO).

### 3.2.1. Contacto con Surfactantes

#### 3.2.1.1. Surfactantes Utilizados y Preparación de Soluciones

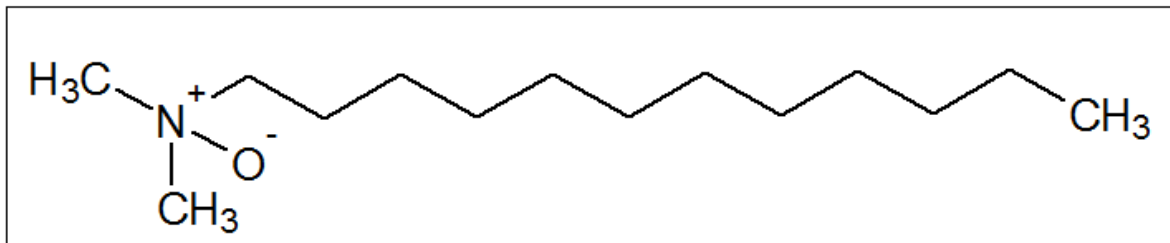
Se utilizaron 3 surfactantes, en grado técnico, de diferente naturaleza: Ammonyx-LO® (Anfótero), Lauril Éter Sulfato de Sodio (Aniónico) y Nonil Fenol 10M (No iónico). Su composición química, CMC, HLB, número de agregación en agua, parámetro de empaquetamiento y procedencia se resumen en la Tabla 9, Tabla 10 y Tabla 11, mientras que las fórmulas estructurales de los principales componentes de los surfactantes se exponen en la Figura 10, Figura 11, Figura 12 y Figura 13.

**Tabla 9: Principales características de Ammonyx LO®.**

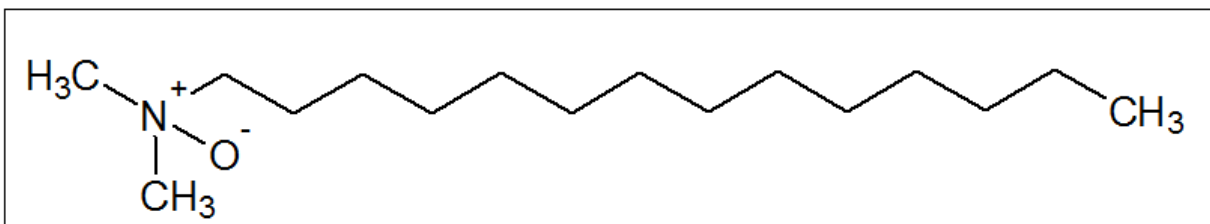
Nombre	Ammonyx LO®	
Procedencia	Brenntag	
Composición Química [93]	Agua:	70 – <80%
	Óxido de Lauramina:	20 – 24%
	Óxido de Dimetiltetradecilamina:	5 – 9%
	Otros:	< 1%
HLB (cálculo en Anexo 8.1)	18,7	
Concentración Crítica Micelar [94]	11 mg L <sup>-1</sup>	

**Tabla 9 (cont.): Principales características de Ammonyx LO®.**

Número de Agregación en Agua (Óxido de Lauramina) [95]	76
Parámetro de Empaquetamiento, aproximado, en agua (cálculo en Anexo 8.2)	0,25
Índice de Precio <sup>1</sup>	1,67



**Figura 10 : Fórmula estructural de Óxido de Lauramina (N-Óxido de N,N-Dimetildodecilamina) [96].**



**Figura 11: Fórmula estructural de Óxido de Dimetiltetradecilamina (N-Óxido de N,N-Dimetiltetradecilamina) [97].**

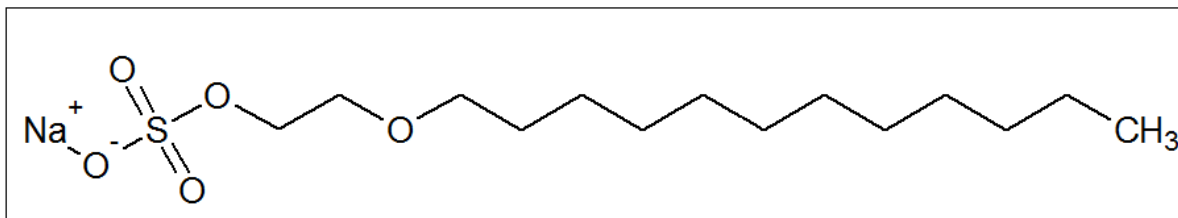
**Tabla 10: Principales características de Lauril Éter Sulfato de Sodio.**

Nombre	Lauril Éter Sulfato de Sodio	
Procedencia	Brenntag	
Composición Química [98]	Lauril Éter Sulfato de Sodio	70%
	Agua	30%
HBL (cálculo en Anexo 8.1),	40,73	

<sup>1</sup> El índice de precio es la razón entre el precio unitario comercial del surfactante con relación al precio de Lauril Éter Sulfato de Sodio, para un volumen similar cotizado. Se utiliza este índice por razones de privacidad de la información.

**Tabla 10 (cont.): Principales características de Lauril Éter Sulfato de Sodio.**

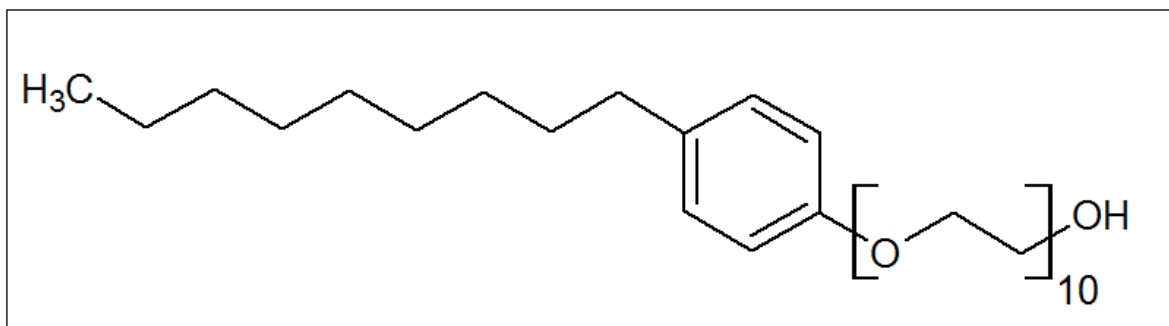
Concentración Crítica Micelar [99].	300 mg L <sup>-1</sup>
Número de Agregación en Agua [72].	58
Parámetro de Empaquetamiento, aproximado, en agua (cálculo en Anexo 8.2).	0,31
Índice de Precio <sup>2</sup>	1

**Figura 12: Fórmula molecular de Lauril Éter Sulfato de Sodio (2-(Dodeciloxi)etilsulfato de Sodio) [100].****Tabla 11: Principales características de Nonil Fenol 10M.**

Nombre	Nonil Fenol 10M
Procedencia	Brenntag
Composición Química [101]	Nonil Fenol Etoxilenado <99%
HBL (cálculo en Anexo 8.1)	13,72
Concentración Crítica Micelar [102]	50,1 mg L <sup>-1</sup>
Número de Agregación en Agua [103]	276
Parámetro de empaquetamiento, aproximado, en agua (cálculo en Anexo 8.2)	0,2
Índice de Precio <sup>2</sup>	1,27

<sup>2</sup> El índice de precio es la razón entre el precio unitario comercial del surfactante con relación al precio de Lauril Éter Sulfato de Sodio, para un volumen similar cotizado. Se utiliza este índice por razones de privacidad de la información.





**Figura 13: Fórmula estructural del Nonil Fenol 10 M [104].**

Se prepararon soluciones con concentraciones de  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $500 \text{ mg L}^{-1}$  y  $250 \text{ mg L}^{-1}$  de cada uno de los surfactantes expuestos anteriormente, las que fueron utilizadas durante los experimentos. Cabe destacar que la preparación de estas soluciones se hizo considerando el porcentaje de dilución de Lauril Éter Sulfato de Sodio, pero se decidió no hacer lo mismo para el caso de Ammonyx LO®, para que los precios de los surfactantes fueran comparables. El agua utilizada como solvente fue obtenida por osmosis inversa a 14 bar y posteriormente pasó por un segundo circuito de osmosis inversa a 5 bar. La conductividad eléctrica y el pH del agua utilizada pueden verse en la Tabla 12.

**Tabla 12: Características del agua utilizada como solvente para las soluciones de surfactantes.**

Conductividad eléctrica [ $\mu\text{S cm}^{-1}$ ]	<10
pH	5,5 – 7

### 3.2.1.2. Procedimiento Experimental

A un vaso precipitado con capacidad de 100 mL se añadieron  $15 \pm 0,005 \text{ g}$  del desecho siderúrgico, cuya medición se hizo con una balanza analítica Radwag AS 220 R2, y posteriormente 40 mL de la solución de surfactante, en una concentración que varió entre  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$  y  $250 \text{ mg L}^{-1}$  dependiendo del experimento. Se insertó una barra magnética de agitación de 29,7 mm de longitud, se selló la boca del vaso precipitado con Parafilm y se puso el vaso sobre un agitador magnético DIAB H20 Pro. Se dejó bajo agitación a las velocidades expuestas en la Tabla 13 a tiempos que variaron entre 60 y 15 minutos, según el experimento.

**Tabla 13: Velocidades de Agitación utilizadas durante el proceso de eliminación de aceites y grasas.**

Tipo de Solución	Velocidad de Agitación [rpm]
Solución de Surfactante	600
Agua	300

Una vez pasado el tiempo de contacto entre surfactante y desecho siderúrgico, se filtró la mezcla utilizando un filtro de 12 – 15  $\mu\text{m}$ . El sólido restante en el filtro añadido a un vaso precipitado de capacidad de 100 mL y posteriormente fueron agregados 40 mL de agua con las características presentadas en la Tabla 12, se añadió una barra de agitación magnética de 29,7 mm de longitud y

se dejó bajo agitación a la velocidad expuesta en la Tabla 13. El proceso de filtrado y posterior contacto con agua se repitió 13 veces por experimento. El sólido obtenido luego de haber terminado las 13 etapas fue puesto en un vidrio de reloj y posteriormente fue secado a 105°C por al menos 24 horas en una estufa de secado Zenith Lab DHG-9053A. Luego de haber sido secado, se determinó su contenido de aceites y grasas en un extractor Soxhlet, según la metodología establecida en la sección 3.2.3.

El líquido obtenido luego de cada etapa de filtrado fue reservado y se le midió su pH, concentración de sólidos en suspensión, turbidez y, en algunos casos, demanda química de oxígeno, según la metodología establecida en la sección 3.2.2.

### **3.2.2. Análisis de Líquido Residual**

La fase líquida obtenida de las pruebas de eliminación de aceite fue separada y trasvasijada en un recipiente tubular de vidrio de capacidad de 25 mL, se añadió una barra magnética de 14,5 mm de longitud y se dejó bajo agitación con un agitador magnético Hanna Instruments HI190M. Se midió el pH de la muestra bajo agitación utilizando un medidor de sobremesa para pH/ORP/ISE/°C Hanna Instruments HI2216 acoplado a una termocupla y un electrodo de vidrio Hanna Instruments HI1131B.

Posterior a la medición de pH, y con la muestra recientemente agitada, se midió la concentración de sólidos en suspensión, turbidez y, en el caso de la solución residual del contacto con la solución de surfactante, así como en el líquido residual de las etapas 1, 4, 7, 10 y 13 del contacto con agua, se midió su demanda química de oxígeno (DQO). La metodología específica para esas mediciones se presenta en las secciones 3.2.2.1, 3.2.2.2 y 3.2.2.3, respectivamente.

#### **3.2.2.1. Medición de Sólidos en Suspensión**

##### **3.2.2.1.1. Instrumentación**

- Espectrofotómetro UV/Vis HACH DR6000.
- Recipientes de vidrio HACH de fondo cuadrado de 1 pulgada de longitud de camino óptico.
- Pipeta volumétrica de 10 mL.
- Pipeta volumétrica de 5 mL.

##### **3.2.2.1.2. Método Analítico**

El método estándar provisto por el espectrofotómetro corresponde a la medición de absorbancia a 810 nm en el recipiente de muestra estándar, con una calibración pre-programada. Las interferencias corresponden a sustancias que absorban fuertemente a 810 nm, tales como tintes azules [105].

Los límites de detección del método, en las condiciones de trabajo, correspondieron a 5 a 750 mg L<sup>-1</sup> [105].

### **3.2.2.1.3. Procedimiento Experimental**

En un recipiente de muestra, se añadieron 10 mL de agua destilada. Las paredes exteriores del recipiente se limpiaron y se insertó éste en las ranuras del espectrofotómetro y se utilizó como blanco.

En otro recipiente de muestra limpio se añadieron 10 mL de la muestra recientemente agitada, se limpiaron las paredes externas del recipiente y se ajustó a las ranuras del espectrofotómetro para su medición. La medición de sólidos en suspensión se desplegó automáticamente en la pantalla del espectrofotómetro.

En casos en que la muestra tuvo una cantidad de sólidos superior a los límites de detección del método, lo cual fue desplegado en la pantalla del espectrofotómetro tras la medición, se diluyó la muestra con el agua utilizada como blanco y se repitió el proceso anterior.

### **3.2.2.2. Medición de Turbidez**

La turbidez del agua es una propiedad óptica que hace que la luz no sea transmitida, sino dispersada o absorbida. Es principalmente, aunque no únicamente, causada por los sólidos en suspensión en el líquido. Mientras mayor sea la turbidez del agua, mayor es la cantidad de luz dispersada [106].

Para las mediciones de turbidez se utilizó un turbidímetro portátil Hanna Instruments ISO HI 98713 y cubetas de vidrio Hanna Instruments de capacidad de 10 mL. El instrumento permite medir la turbidez en el rango de 0 a 1.000 NTU, ajustando la resolución automáticamente, además cuenta con compensación de color automática [106]. El método de medición de turbidez se basa en la emisión de un haz de luz infrarrojo a 860 nm y la detección de la fracción de luz e intensidad de la misma transmitida y dispersada, utilizando dos sensores. Los cálculos para la determinación de turbidez son llevados a cabo automáticamente por el instrumento [106].

Para la medición, se añadieron 10 mL de la muestra recientemente agitada a una cubeta de vidrio, se limpiaron las paredes exteriores de la misma y posteriormente se ubicó en la ranura del turbidímetro, se cerró la tapa e inmediatamente se inició la lectura mediante el botón 'READ' del mismo. El resultado fue desplegado en la pantalla del turbidímetro. Si la muestra presentaba una turbidez mayor a 1.000 NTU, lo que fue desplegado en pantalla, la muestra fue diluida y se repitió el proceso de medición.

### **3.2.2.3. Medición de Demanda Química de Oxígeno**

La demanda química de oxígeno (DQO) mide la cantidad de materia susceptible de oxidación química contenida en el agua. Es una oxidación rápida y da una idea cuantitativa de la cantidad de sustancias susceptibles de oxidación que existen en el agua, ya sean inorgánicas u orgánicas [107].

#### **3.2.2.3.1. Reactivos e Instrumentación**

- Cubetas con reactivos DQO de rango alto HACH.
- Espectrofotómetro UV/Vis HACH DR6000.

- Reactor HACH DRB200.
- Pipeta volumétrica de 2 mL.
- Pipeta volumétrica de 1 mL.

### 3.2.2.3.2. Método Analítico

El método consiste en la oxidación a 150°C, durante 2 horas, de las sustancias presentes en el agua mediante el uso de dicromato de potasio como agente oxidante, iones de plata como catalizador e iones mercurio para eliminar la interferencia de cloruros. El ion dicromato ( $Cr_2O_7^-$ ) es reducido a su estado de oxidación +3 ( $Cr^{3+}$ ), resultando un compuesto de color verde. Luego de la reacción, se determina la cantidad de ion cromoso ( $Cr^{3+}$ ) por colorimetría a 620 nm [105].

El resultado se obtiene en unidades de  $mg\ O_2\ L^{-1}$ , lo que se refiere a la cantidad de oxígeno equivalente consumido por unidad de volumen de la muestra [105].

Se utilizaron cubetas HACH de rango alto, por lo que los límites de detección del método corresponden a  $0\ mg\ O_2\ L^{-1}$  a  $1.500\ mg\ O_2\ L^{-1}$  [105].

### 3.2.2.3.3. Procedimiento Experimental

Se precalentó el reactor a 150°C. En una cubeta de reactivo, se añadieron 2 mL de agua desionizada y se tapó, lo que se utilizó como blanco. En otra cubeta de reactivo, se añadieron 2 mL de la muestra a determinar su DQO recientemente agitada y se tapó el recipiente. Se lavaron las paredes de ambas cubetas con agua y se secaron con papel. Las cubetas fueron invertidas varias veces para que su interior fuera mezclado, y se ubicaron en el reactor, donde permanecieron durante 2 horas a 150°C. Una vez pasado ese tiempo, se dejaron enfriar durante 15 minutos con el reactor destapado y luego se transfirieron a un rack y se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente en oscuridad.

Una vez alcanzada la temperatura ambiente, se insertó el blanco en el espectrofotómetro, en el modo para leer DQO, y se presionó 'Blanco' en la pantalla, ajustando el blanco automáticamente. La cubeta que contenía la muestra se ubicó luego en la ranura del espectrofotómetro para cubetas de DQO y se seleccionó la opción 'Medición', desplegándose automáticamente en pantalla la medición, utilizando una calibración pre-programada.

En caso de que la muestra hubiera tenido una cantidad de material oxidable mayor a los límites del método, lo cual fue desplegado en la pantalla del espectrofotómetro, se repitió el procedimiento, pero añadiendo 1 mL de muestra y 1 mL de agua desionizada a la cubeta a analizar.

## 3.2.3. Análisis de Aceites y Grasas de los Sólidos

### 3.2.3.1. Reactivos e Instrumentación

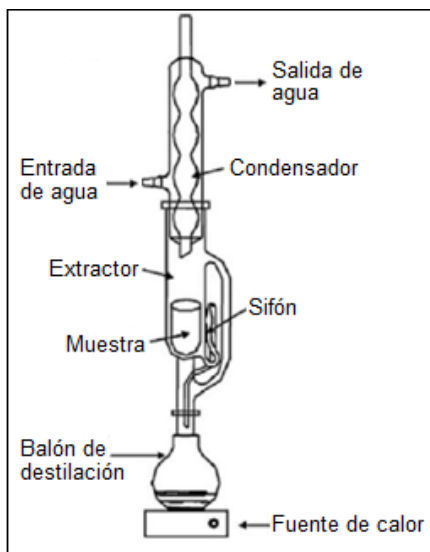
- Éter dietílico en grado analítico obtenido de Merck.
- Extractor Soxhlet, compuesto por un balón de destilación de 250 mL de capacidad, un sifón y un condensador.
- Manta calefactora 98-I-B.

- Balanza analítica Radwag AS 220 R2.
- Estufa de secado Zenith Lab DHG-9053A.
- Bomba de vacío Rocker 300.
- Papel filtro Whatman grado 4 (20 – 25  $\mu\text{m}$ ) en pliego.
- Espátula.
- Mangueras.
- Recipiente de plástico de capacidad de 20 L.
- Pinza metálica.

### 3.2.3.2. Método Analítico

La extracción Soxhlet es una técnica de extracción sólido-líquido, aunque más correctamente descrita bajo el marco de lixiviación [108], en la que se busca separar compuestos orgánicos de matrices sólidas [109].

La muestra se ubica en un dedal, o filtro, y durante la operación es gradualmente llenada con solvente condensado fresco. Cuando el líquido alcanza cierto nivel, un sifón aspira el solvente y lo descarga en la cámara de destilación, llevando el analito al seno del fluido, lo que se muestra en la Figura 14. La operación se lleva a cabo hasta haber alcanzado la extracción completa [108].



**Figura 14 : Esquema de un extractor Soxhlet [110]**

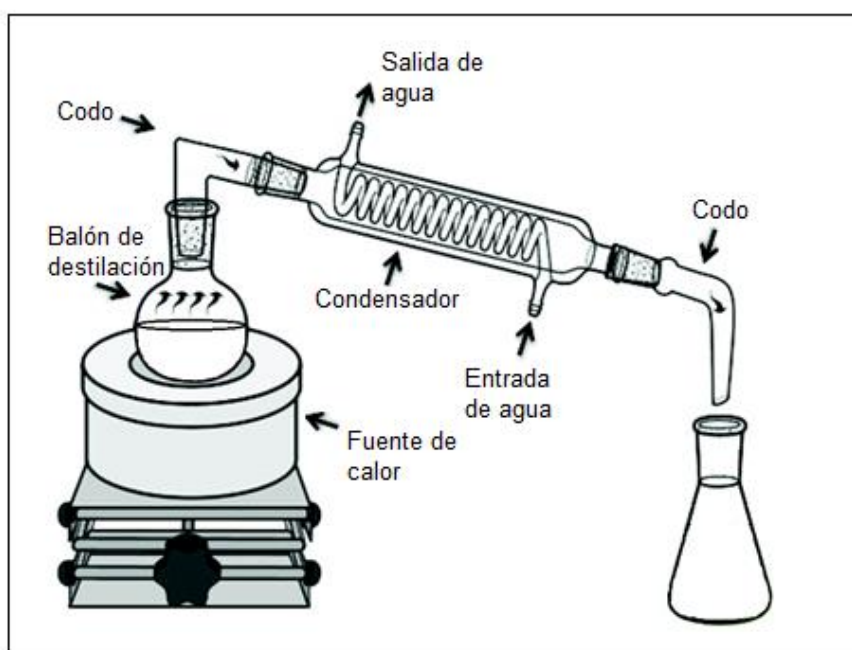
Luego de ello, el solvente es evaporado desde la cámara de destilación y la cantidad de analito extraído puede determinarse gravimétricamente.

### 3.2.3.3. Procedimiento Experimental

Se armó el extractor Soxhlet, ubicando los los constituyentes como se muestran en la Figura 14 y, previo a la ubicación del condensador, se añadieron 250 mL de éter dietílico en la cámara del sifón, los cuales pasaron a la cámara de destilación tras alcanzar la altura de rebose.

En la balanza analítica, se pesó un trozo de papel filtro de 20 – 25  $\mu\text{m}$ , el que sirvió como soporte de la muestra. Luego, se pesaron 10 g de la muestra seca y a la temperatura ambiente a analizar y se ubicaron en el filtro, formando con éste un cartucho, el cual se ubicó en la cámara del sifón, como muestra la Figura 14.

Se prendió la manta calefactora a una potencia tal que se logró una frecuencia de sifonado aproximadamente 10 minutos por ciclo. La muestra se dejó extrayendo durante 6 horas. Una vez alcanzado el tiempo, se apagó la manta calefactora y se dejó enfriando el extractor durante 30 minutos. Luego, la cámara del sifón y el condensador fueron reemplazados por dos codos, un condensador ubicado de forma horizontal asistido por agua, y un matraz Erlenmeyer de 250 mL de capacidad, como se muestra en la Figura 15. Se prendió nuevamente la manta calefactora y se esperó a la condensación completa del solvente, el cual fue depositado sobre el matraz.



**Figura 15: Representación del montaje experimental durante la recuperación del solvente [111].**

Una vez terminado el proceso, se secó el balón de destilación a 105°C por al menos una hora, luego fue enfriado a temperatura ambiente, se limpiaron las paredes externas con papel y fue contactado con la bomba de vacío. Finalmente fue pesado en la balanza analítica y su masa fue registrada. El porcentaje en peso de materia orgánica extraída desde la muestra se calculó según la ecuación (60).

$$w_{aceite}[\%] = \frac{m_{b,f} - m_{b,i}}{m_m} \cdot 100 \quad (60)$$

### 3.3. Etapa de Disolución

### 3.3.1. Reactivos e Instrumentación

- Ácido Clorhídrico Industrial al 32% en peso, obtenido de Brenntag.
- Balanza analítica Radwag AS 220 R2.
- 2 bombas Aquatec CDP 8800.
- Bomba de vacío Rocker 300.
- Baño térmico Buchi B-100.
- Agitador mecánico vertical de hélice DIAB OS20-S.
- Termocupla recubierta por vidrio.
- Micropipeta de 100 – 1.000  $\mu\text{L}$  Socorex Acura 825.
- Micropipeta de 20 – 200  $\mu\text{L}$  Dragon Lab.
- Mangueras.
- Cronómetro.
- Frascos tubulares de vidrio de 25 mL de capacidad.
- Pipeta volumétrica de 50 mL.
- Pipeta volumétrica de 20 mL.
- Vidrio de reloj.
- Embudo de vidrio.
- Botellas con tapa rosca de capacidad de 100 mL.
- Filtro de nitrato de celulosa de 0,45  $\mu\text{m}$  Sartorius Stedim Biotech.
- Espátula de laboratorio.
- Vaso precipitado de 500 mL de capacidad.
- Vaso precipitado de 1 L de capacidad.
- Válvula de aguja.
- Hélice de teflón de 6 cm de diámetro.
- Matraz kitasato de 100 mL de capacidad.
- Embudo Büchner de plástico.
- Gotario.

### 3.3.2. Dosificación de Reactivos

En la etapa de disolución se utilizó el desecho siderúrgico pre-tratado con Nonil Fenol 10M en una concentración de 250 mg L<sup>-1</sup>, manteniendo el contacto surfactante/desecho durante 60 minutos y posteriormente secado a 105°C durante al menos 24 horas. El material fue previamente tamizado y separado por tamaño, y en los experimentos se utilizó material con tamaño entre las mallas de 106 y 250  $\mu\text{m}$ , entre las mallas de 250 y 425  $\mu\text{m}$  y entre las mallas de 425 y 650  $\mu\text{m}$ .

Un balance de masa preliminar de la disolución del desecho siderúrgico, que puede verse en el Anexo 8.3, mostró que para la conformación de 50 mL de cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) a un 42% en peso era necesaria la adición de 14,41 g de desecho (considerando una cantidad de hierro de 71,1% en peso, como puede verse en la sección 4.1.1) y 62,73 g de ácido clorhídrico industrial, a un 32% en peso. Pruebas preliminares hechas bajo esa conformación, y con agitación mecánica a 300 rpm, mostraron un fuerte aumento de la temperatura de la solución, elevándose desde 25°C hasta un

máximo de, aproximadamente, 75°C, durante un periodo de tiempo de aproximadamente 3 minutos. Debido a ello, las pruebas experimentales en esta etapa se llevaron a cabo con dos alimentaciones diferentes de reactivos:

- 0,5 g de desecho siderúrgico y 100 mL de ácido clorhídrico industrial al 32% en peso. Bajo esa conformación se logró dar con experimentos isotérmicos con  $\pm 1^\circ\text{C}$ . En base a esto se hicieron experimentos a diferentes temperaturas, velocidades de agitación y tamaño de partículas.
- 14,41 g de desecho siderúrgico y 62,73 g de ácido clorhídrico industrial al 32% en peso. Bajo esta configuración, se llevaron a cabo experimentos no-isotérmicos.

### 3.3.3. Procedimiento Experimental

En la balanza analítica se pesó la cantidad de material, la cual varió según el experimento, sobre un vidrio de reloj, lo cual fue reservado. En un vaso precipitado de 500 mL se añadió una cantidad de ácido clorhídrico industrial al 32% en peso, que varió según el experimento, previamente calentado a la temperatura del experimento por contacto con el baño térmico. El vaso fue puesto sobre la placa calefactora en contacto con una termocupla recubierta por vidrio y se mantuvo bajo agitación hasta alcanzar la temperatura del experimento. Luego de que la temperatura interior del vaso se estabilizara, se añadió el material mediante el uso de un embudo de vidrio. Se tomaron muestras de 200 o 20  $\mu\text{L}$ , según el experimento, a diferentes intervalos de tiempo, generalmente, cada 30 segundos. Todos los experimentos fueron grabados y en base a los videos de éstos se determinó el tiempo en el cual se extrajo la muestra. Las muestras fueron depositadas en recipientes de vidrio de 25 mL, de forma directa o pasando por una etapa de dilución intermedia, según el experimento, y se midió la cantidad de hierro total y hierro ferroso en solución por el método de o-fenantrolina, metodología que se expone en la sección 3.3.4. Las mediciones hechas posteriormente variaron según si el experimento fue isotérmico o no-isotérmico:

- Para experimentos isotérmicos, la solución fue trasvasijada a una botella de capacidad de 100 mL con tapa rosca. Posteriormente, luego de un tiempo menor a 1 hora de la realización del experimento, se midió la cantidad de hierro en estado ferroso y hierro total por titulación con dicromato de potasio, metodología que se expone en la sección 3.3.5.
- Para experimentos no-isotérmicos, la solución fue pesada y puesta sobre un embudo Büchner para la medición de materia insoluble, metodología que se expone en la sección 3.3.7. Luego, la solución filtrada fue trasvasijada en una botella de tapa rosca de 100 mL de capacidad, y se midió la cantidad de hierro ferroso y hierro total por titulación con dicromato de potasio luego de pasar un tiempo menor a 1 hora desde la realización del experimento. Por último, se midió la acidez libre de esta solución, metodología expuesta en la sección 3.3.6.

El tamaño de partícula, la temperatura y la velocidad de agitación fueron variadas para experimentos isotérmicos. El tamaño de partícula fue usualmente +250 -425  $\mu\text{m}$ , y se hicieron variaciones a +425 -600  $\mu\text{m}$  y +106 -250  $\mu\text{m}$ . La temperatura usual fue de 25°C, y se hicieron experimentos adicionales a 35, 45, 55, 65 y 75°C. La velocidad de agitación generalmente fue de 300 rpm, y se hicieron variaciones a 100 y 200 rpm.



Para experimentos no-isotérmicos las condiciones operacionales fueron 25°C inicialmente, tamaño de partícula entre las mallas +250 -425  $\mu\text{m}$  y 300 rpm de velocidad de agitación.

### 3.3.4. Medición de Hierro con o-Fenantrolina

La medición con o-fenantrolina se basó tanto en el estándar ASTM E-394 [112] como en los experimentos de Tamura, H. et al. [70] y Fábíán, I. y Gordon, G. [113] y será descrito en detalle en esta sección.

#### 3.3.4.1. Reactivos y Soluciones

- 1,10-Fenantrolina Monohidratada en grado analítico, obtenida de Merck.
- Cloruro de Hidroxilamonio en grado analítico, obtenido de Merck.
- Ácido acético glacial en grado analítico, obtenido de Merck.
- Acetato de Amonio en grado analítico, obtenido de Merck.
- Fluoruro de Sodio en grado analítico, obtenido de Merck.
- Agua desionizada que cumple con las características de la Tabla 12.
- Metanol en grado analítico, obtenido de Merck.
- Sulfato de Hierro(II) Heptahidratado en grado analítico, obtenido de Merck.

Con los reactivos se prepararon las siguientes soluciones, en base al estándar ASTM E-394 [112]:

- Solución de 1,10-Fenantrolina 3 g L<sup>-1</sup>: Se disolvieron 0,9 g de 1,10-fenantrolina monohidratada en 30 mL de metanol en un matraz de aforo de 300 mL. Luego, se diluyó hasta 300 mL con agua desionizada.
- Solución de Hidroxilamina 100 g L<sup>-1</sup>: Se disolvieron 10 g de cloruro de hidroxilamonio en 60 mL de agua desionizada. Se filtró utilizando un filtro de 0,45  $\mu\text{m}$  y posteriormente se diluyó en un matraz de aforo hasta 100 mL.
- Solución de Acetato de Amonio – Ácido Acético: Se disolvieron 100 g de acetato de amonio en 600 mL de agua desionizada. Se filtró utilizando un filtro de 0,45  $\mu\text{m}$  y se añadieron 200 mL de ácido acético glacial en un matraz de aforo de 1L. Posteriormente se diluyó con agua desionizada hasta completar 1L de solución.

En base a las investigaciones de Tamura, H. et al. [70] y Fábíán, I. y Gordon, G. [113], se hizo una solución 0,5 M de fluoruro de sodio, añadiendo 21 g de fluoruro de sodio a un matraz de aforo de 1 L y completándolo con agua desionizada.

Por último, se hizo una solución de hierro de 100 mg L<sup>-1</sup>, utilizando para ello 0,498 g de sulfato de hierro heptahidratado disuelto en 1 L de agua desionizada.

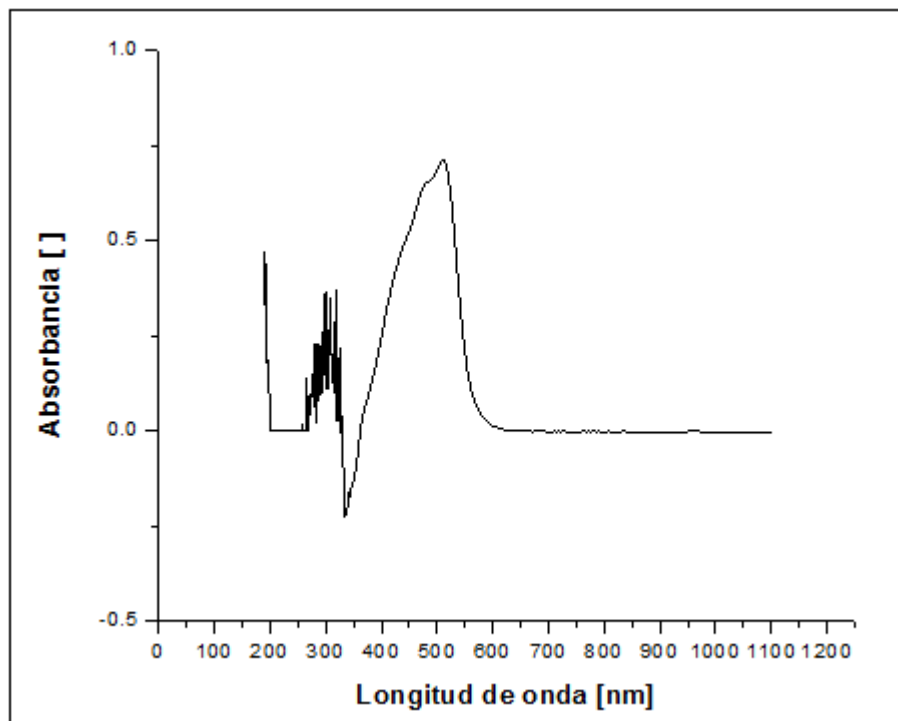
#### 3.3.4.2. Instrumentación

- Espectrofotómetro UV/Vis HACH DR6000.
- Recipientes de vidrio HACH de fondo cuadrado de 1 pulgada de longitud de camino óptico.
- Micropipeta de 100 – 1.000  $\mu\text{L}$  marca Socorex Acura 825.
- Micropipeta de 20 – 200  $\mu\text{L}$  marca Dragon Lab.

- Pipeta volumétrica de 20 mL.
- Recipientes de vidrio tubulares de 25 mL.

### 3.3.4.3. Método Analítico

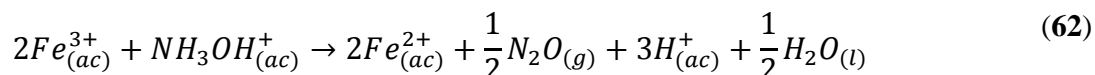
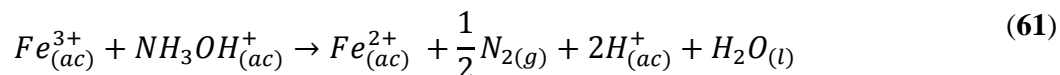
El método analítico se basa en la reacción de complejación del ion ferroso con fenantrolina, para dar con el complejo quelato  $Fe(phen)_3(ac)$ , el cual es conocido como ferroína, tiene un color rojo-naranja [69] y absorbe fuertemente a 510 nm, como puede verse en el barrido espectral del complejo en la Figura 16.



**Figura 16: Barrido espectral de una muestra de ferroína con una concentración de hierro de 1,5 mg L<sup>-1</sup>, bajo las condiciones de análisis, en el rango de 190 – 1.100 nm.**

En presencia de ion férrico, las mediciones de ion ferroso con fenantrolina son alteradas, presentándose sobreestimación en las medidas [70]. Esto se debe a que la fenantrolina también puede acomplejar al ion férrico, formando un compuesto de color azul [114], el cual es fácilmente reducible, existiendo fotorreducción. Para paliar este efecto, se utiliza ion fluoruro ( $F^-$ ) como agente enmascarante, logrando enmascarar hasta 1.000 ppm de ion férrico utilizando 2 mL fluoruro de amonio 2 M [70], también se puede utilizar una solución de fluoruro de sodio con el mismo fin [113]. Una desventaja de este método es que el flúor acelera la oxidación aérea de ion ferroso; sin embargo, ésta se disminuye a pH bajo, específicamente trabajando a pH menor a 3 se logra inhibir la oxidación aérea durante 20 minutos y se desarrolla el máximo de color en el complejo de ferroína [70]. Para mantener el pH estable durante la medición se recomienda el uso de un buffer de hexametilentetramina o de acetato de amonio [70].

La medición de hierro total es idéntica a la anteriormente descrita, con la salvedad de que el hierro en estado férrico debe ser reducido a su estado ferroso y no se necesita la adición de un agente enmascarante. La reducción, en este caso, se lleva a cabo mediante hidroxilamina, según la reacción (61) cuando existe exceso de hidroxilamina, y según la reacción (62) en exceso de ion férrico [115].



Algunos de los interferentes de este método se muestran en la Tabla 14 y la Tabla 15. En ellas, si el máximo nivel de 500 ppm no interfiere en la medición, entonces es probable que el ion no sea un interferente, independientemente de la cantidad presente en el análisis [112].

**Tabla 14: Efecto de algunos cationes en la determinación de 2 ppm de hierro [112].**

Ion	Compuesto precursor	Máximo añadido sin interferencia, [ppm]	Rango de pH aplicable
Aluminio	AlCl <sub>3</sub>	500	2 – 3
Amonio	NH <sub>4</sub> Cl	500	2 – 9
Arsénico	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	500	3 – 9
Calcio	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	500	2 – 9
Cromo	Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	20	2 – 9
Cobre	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10	2,5 – 4
Estaño	H <sub>2</sub> SnCl <sub>6</sub>	20	3 – 6
Estaño	H <sub>2</sub> SnCl <sub>4</sub>	10	2 – 6
Magnesio	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	500	2 – 9
Manganeso	MnSO <sub>4</sub>	500	2 – 9
Mercurio	HgCl <sub>2</sub>	1	2 – 9
Mercurio	Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10	3,2 – 9
Molibdeno	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub>	100	5,5 – 9
Níquel	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2	2,5 – 9
Potasio	KCl	1.000	2 – 9
Sodio	NaCl	1.000	2 – 9
Zinc	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10	2 – 9

**Tabla 15: Efecto de algunos aniones en la determinación de 2 ppm de hierro [112].**

Ion	Compuesto precursor	Máximo añadido sin interferencia [ppm]	Rango de pH aplicable
Acetato	NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	500	2 – 9
Bromuro	NaBr	500	2 – 9

**Tabla 15 (cont.): Efecto de algunos aniones en la determinación de 2 ppm de hierro [112].**

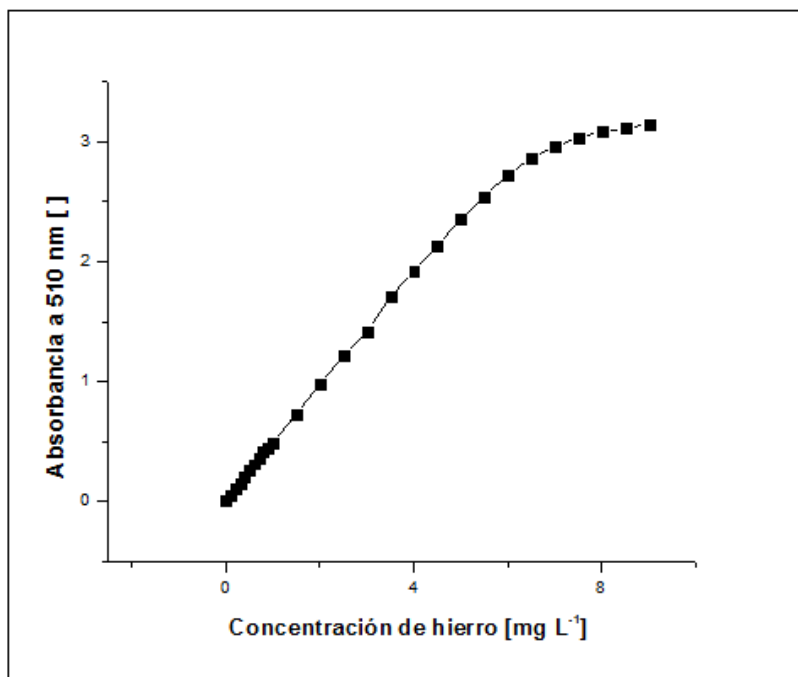
Ion	Compuesto precursor	Máximo añadido sin interferencia [ppm]	Rango de pH aplicable
Carbonato	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	500	3 – 9
Cloruro	NaCl	1.000	2 – 9
Dicromato	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	20	2,5 – 9

Fluoruro	NaF	500	4 – 9
Nitrato	KNO <sub>3</sub>	500	2 – 9
Fosfato	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	20	2 – 9
Sulfato	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	500	2 – 9

### 3.3.4.4. Curva de Calibración

Para la construcción de la curva de calibración se añadieron 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250, 375, 500, 625, 750, 875, 1.000, 1.125, 1.250, 1.375, 1.500, 1.625, 1.750, 1.875, 2.000, 2.125 y 2.250  $\mu\text{L}$  de la solución estándar de hierro a recipientes de vidrio tubulares de 25 mL, se añadieron, además, 0,5 mL de la solución de hidroxilamina, 1,25 mL de la solución de acetato de amonio – ácido acético y 1,25 mL de la solución de fenantrolina, en ese orden, y se completó la dilución con agua desionizada hasta 25 mL. Adicionalmente, se hizo un blanco con igual composición, reemplazando la solución estándar de hierro con agua.

Cada una de las muestras fue traspasada a un recipiente de vidrio HACH de fondo cuadrado con 1 pulgada de camino óptico y se leyó la absorbancia a 510 nm en el espectrofotómetro, versus el blanco. Los resultados de la curva de calibración se muestran en la Figura 17.



**Figura 17: Curva de calibración de hierro con o-Fenantrolina en el intervalo de 0 a 9 mg L<sup>-1</sup>.**

La ley de Beer-Lambert enuncia una relación lineal entre la concentración de la especie que absorbe a determinada longitud de onda y la absorbancia a la misma [116]. Por ello, la curva presentada fue acotada a 6 mg L<sup>-1</sup> y se aproximó a una recta con término independiente igual a 0, mediante el uso de Solver de Excel, utilizando el método de mínimos cuadrados. Los resultados pueden verse en la Figura 18. Se obtuvo un coeficiente de correlación, R<sup>2</sup>, igual a 0,9995 y la ecuación (63).

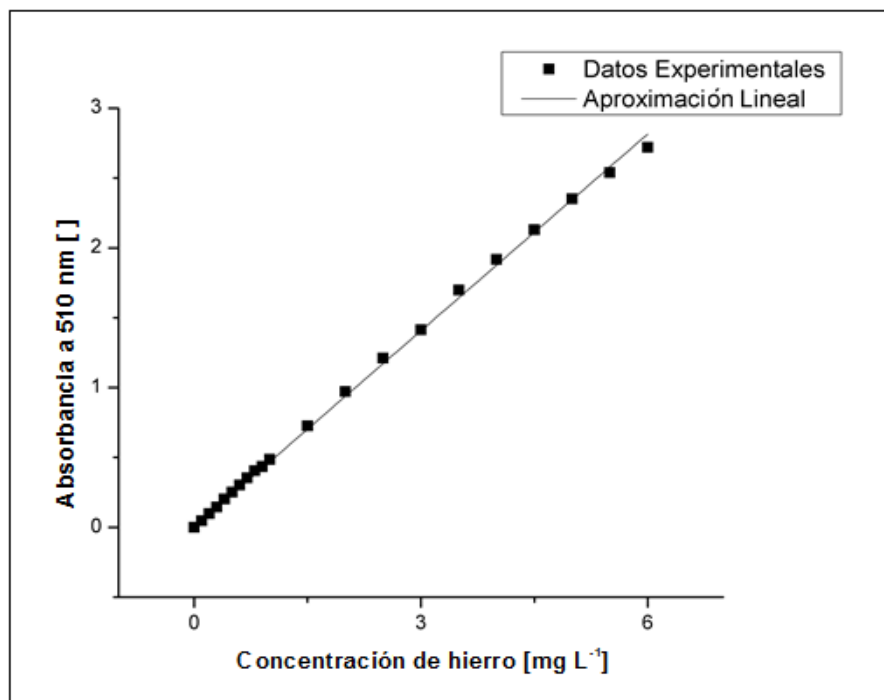


Figura 18: Aproximación lineal del intervalo 0 – 6 mg L<sup>-1</sup> de la curva de calibración.

$$A_{510} = 0,4691 \cdot C_{Fe} \quad (63)$$

### 3.3.4.5. Procedimiento Experimental

Para experimentos isotérmicos, el pre-llenado de recipientes de vidrio tubulares y la extracción de la muestra siguieron diferentes metodologías según la temperatura del experimento:

- Experimentos a 25, 35 y 45°C: Se pre-llenaron 14 recipientes de vidrio tubulares de capacidad de 25 mL: 6 de los recipientes fueron pre-llenados con 21,88 mL de agua desionizada y 0,6 mL de la solución de fluoruro de sodio, los que posteriormente se usaron para la medición de hierro ferroso; 6 de los recipientes fueron pre-llenados con 21,98 mL de agua desionizada y 0,5 mL de la solución de hidroxilamina, los que se usaron luego para la medición de hierro total; 1 recipiente fue pre-llenado con 21,9 mL de agua desionizada y 0,6 mL de la solución de fluoruro de sodio, el que después fue utilizado como blanco de la medición de hierro ferroso; por último, 1 recipiente fue llenado con 22 mL de agua desionizada y 0,5 mL de la solución de hidroxilamina, el que luego fue ocupado como blanco de la medición de hierro total. Durante la realización de los experimentos isotérmicos, se obtuvieron muestras de 20 µL, mediante el uso de micropipeta, a diferentes tiempos, cada una de las cuales fue depositada en un recipiente de 25 mL pre-llenado. Inmediatamente después de la deposición de la muestra se añadió 1 mL de la solución de fenantrolina a cada recipiente y se mantuvieron en la oscuridad hasta finalizar el experimento. Completado el tiempo del experimento, a los recipientes con muestra se les añadieron 0,25 mL de la solución de fenantrolina, y 1,25 mL de la solución de fenantrolina a los blancos. Luego, a todos los recipientes, se les añadieron 1,25 mL de la solución de

ácido acético – acetato de amonio. Inmediatamente después, cada solución fue trasvasiada sobre un recipiente de vidrio de fondo cuadrado de 1 pulgada de camino óptico HACH, y su absorbancia fue leída a 510 nm, utilizando el blanco correspondiente para cada medición.

- Experimentos a 55, 65 y 75°C: Se pre-llenaron 6 recipientes de vidrio tubulares de capacidad de 20 mL con 3,8 mL de agua desionizada, los que sirvieron para disminuir la temperatura de la muestra y evitar errores durante la extracción de la muestra a altas temperaturas por la utilización de micropipeta por desplazamiento de aire [117]. Adicionalmente, se pre-llenaron 14 recipientes de vidrio tubulares de 25 mL de capacidad: 6 de los recipientes fueron pre-llenados con 21,65 mL de agua desionizada y 0,6 mL de la solución de fluoruro de sodio, los que luego se utilizaron para la medición de hierro ferroso; 6 de los recipientes fueron pre-llenados con 21,75 mL de agua desionizada y 0,5 mL de la solución de hidroxilamina, los que luego fueron utilizados para la medición de hierro total; 1 recipiente fue pre-llenado con 22 mL de agua desionizada y 0,5 mL de la solución de hidroxilamina, el que posteriormente fue utilizado como blanco para la medición de hierro total; por último, 1 recipiente fue pre-llenado con 21,9 mL de agua desionizada y 0,6 mL de la solución de fluoruro de sodio, el que luego se usó como blanco en la medición de hierro ferroso. Durante la realización de estos experimentos, se extrajeron 0,2 mL de muestra con una pipeta de 1 mL de capacidad a diferentes tiempos de extracción, los cuales fueron depositados sobre los recipientes de vidrio de 15 mL pre-llenados, éstos se mantuvieron cerrados y en oscuridad hasta el final de cada experimento. Terminado el tiempo del experimento, se extrajeron 2 muestras de 0,25 mL de cada uno de los recipientes de vidrio de 15 mL previamente agitados. Cada muestra fue depositada sobre un recipiente de vidrio de 25 mL pre-llenado, para la medición de hierro ferroso y hierro total. El resto del procedimiento fue análogo al caso de experimentos isotérmicos a 25, 35 y 45°C.

Para experimentos no-isotérmicos, se pre-llenaron 9 recipientes de vidrio tubulares de 20 mL de capacidad con 7,2 mL de agua desionizada y 0,1 mL de ácido clorhídrico industrial al 32% en peso, esto último con el fin de mantener el pH de la muestra menor a 1 para evitar la formación de hidróxidos de hierro y la oxidación de ion ferroso. Adicionalmente, se pre-llenaron 20 recipientes de vidrio tubulares de 25 mL de capacidad: 9 se utilizaron para la medición de hierro ferroso, 9 para la medición de hierro total y 2 se utilizaron como blancos en las mediciones anteriormente señaladas, el contenido de estos recipientes fue análogo al de los experimentos isotérmicos a 25, 35 y 45°C. Durante la realización de los experimentos no-isotérmicos se extrajeron 0,2 mL de muestra mediante el uso de una pipeta de 1 mL de capacidad, los cuales se depositaron sobre los recipientes de vidrio de 20 mL de capacidad pre-llenados. Al finalizar los experimentos isotérmicos, los recipientes de 20 mL de capacidad fueron agitados y a cada uno se le extrajeron 2 muestras de 20 µL mediante el uso de una micropipeta. Estas muestras fueron depositadas sobre los recipientes de vidrio de 25 mL de capacidad pre-llenados para la medición de hierro ferroso y hierro total. El resto del procedimiento fue análogo al caso de experimentos isotérmicos a 25, 35 y 45°C.

Para la obtención de la concentración de hierro, ya sea total o ferroso, en la solución precursora se utilizó la ecuación (64).

$$C_{Fe} = F \cdot D \cdot A_{510} \quad (64)$$

### 3.3.5. Medición de Hierro por Titulación con Dicromato de Potasio

La medición de hierro por titulación con dicromato de potasio se basó en el estándar AWWA B407-98 [46] y en el estándar ISO 2597-1 [118].

#### 3.3.5.1. Reactivos y Soluciones

- Dicromato de potasio en grado analítico, obtenido de Merck.
- Ácido sulfúrico 95 – 97% en grado analítico, obtenido de Merck.
- Ácido orto-fosfórico 85% en grado analítico, obtenido de Merck.
- Ácido clorhídrico 37% en grado analítico, obtenido de Brenntag.
- Cloruro de mercurio(II) en grado analítico, obtenido de Merck.
- Cloruro de estaño(II) hidratado en grado analítico, obtenido de Merck.
- Difenilamina sulfonato de bario en grado analítico, obtenido de Merck.
- Agua desionizada.

Con los reactivos se prepararon las siguientes soluciones, en base al estándar AWWA B407-98 [46]:

- Solución de Dicromato de Potasio 0,1 N: Se disolvieron 4,902 g de dicromato de potasio en agua desionizada y se diluyó hasta 1 L en un matraz de aforo.
- Indicador de Difenilamina Sulfonato de Bario 3,2 g L<sup>-1</sup>: Se disolvieron 0,32 g de difenilamina sulfonato de bario en 100 mL de agua desionizada.
- Solución de Ácido Sulfúrico/Ácido Fosfórico: En un matraz de aforo de capacidad 1 L se añadieron 500 mL de agua desionizada y posteriormente 150 mL de ácido sulfúrico concentrado y 150 mL de ácido orto-fosfórico al 85% en masa. La mezcla se diluyó hasta completar 1 L de solución.
- Solución de Cloruro de Estaño(II) 100 g L<sup>-1</sup>: Se disolvieron 50 g de cloruro de estaño(II) monohidratado en 100 mL de una solución de ácido clorhídrico al 30% en volumen, la disolución fue asistida por un baño térmico. La mezcla fue enfriada y luego diluida hasta 500 mL en un matraz de aforo con agua desionizada. Fue almacenada en una botella de vidrio ámbar y renovada cada mes.

En base al estándar ISO 2597-1, se preparó la siguiente solución [118]:

- Solución de Cloruro de Mercurio(II) 50 g L<sup>-1</sup>: Se disolvieron 25 g de cloruro de mercurio(II) en 500 mL de agua desionizada.

#### 3.3.5.2. Instrumentación

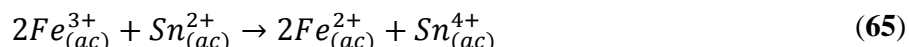
- Placa calefactora DIAB H280 Pro.
- Baño térmico DIAB OS20-S.
- Extractor de aire.
- Matraz Erlenmeyer de 250 mL

- Matraz Erlenmeyer de 500 mL.
- Matraz de aforo de 50 mL.
- Matraz de aforo de 100 mL.
- Matraz de aforo de 250 mL.
- Bureta de 10 mL de capacidad.
- Bureta de 100 mL de capacidad.
- Pipeta volumétrica de 20 mL.
- Pipeta volumétrica de 10 mL.
- Micropipeta de 100 – 1.000  $\mu\text{L}$  Socorex Acura 825.
- Gotarios.

### 3.3.5.3. Método Analítico

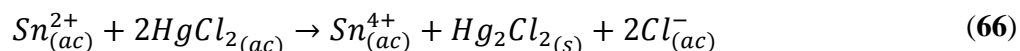
El método utilizado es una titulación REDOX, en la cual la solución de difenilamina sulfonato de bario es el indicador y la solución de dicromato de potasio es el agente oxidante. La dicromatometría ofrece la ventaja, por sobre otras técnicas de titulación REDOX como la permanganatometría, de trabajar con soluciones con cloruros, sin que éstos afecten a la medición [119].

La determinación de hierro por titulación mediante esta vía es un proceso multi-etapas. En una primera etapa, la solución es diluida y acidificada. Una segunda etapa corresponde a la reducción de hierro en estado férrico para su determinación por oxidación. Esta reducción se lleva a cabo con estaño(II) a alta temperatura, según la reacción (65) [118].

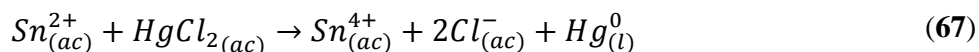


Durante el procedimiento experimental debe añadirse un pequeño exceso de cloruro de estaño, para asegurar la reducción completa del ion férrico [119].

El ion estaño(II) ( $Sn^{2+}$ ) no reaccionado altera la oxidación posterior del método, por lo que éste no debe permanecer en el sistema. Para su eliminación, en una tercera etapa, se lleva a cabo su oxidación selectiva con cloruro de mercurio(II), produciendo un precipitado, según la reacción (66) [120].

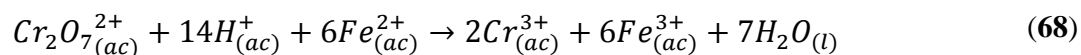


El precipitado, cloruro de mercurio(I), es de color blanco. La sobre-adición de cloruro de estaño durante la reducción provoca que la reacción (67) también ocurra, produciéndose así mercurio metálico, el que interfiere en la valoración por oxidación [119].



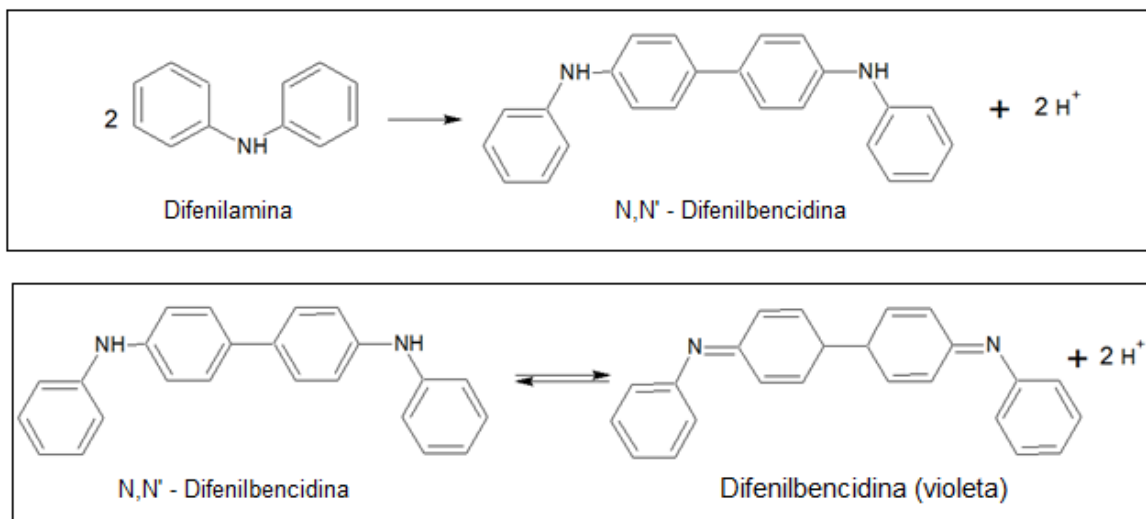
Habiendo obtenido un precipitado blanco, la muestra es nuevamente diluida y acidificada. La última etapa del proceso corresponde a la valoración en sí, donde se oxida el ion ferroso utilizando el ion dicromato como oxidante, según la reacción (68) [121].





Conforme se va añadiendo la solución de dicromato, la solución de análisis va adquiriendo un color verde, característico de la formación de ion cromo(III) [121].

La oxidación del indicador ocurre instantáneamente. Un esquema de las reacciones involucradas pueden verse en la Figura 19 [121].



**Figura 19: Reacciones de difenilamina durante la titulación de hierro con dicromato de potasio [121].**

Cuando la oxidación de ion ferroso ha ocurrido completamente, el indicador es oxidado, provocando un cambio de color: desde la solución verde, donde el indicador es incoloro, a violeta, señalando así el fin de la titulación, donde se obtiene la cantidad de hierro total presente en la muestra.

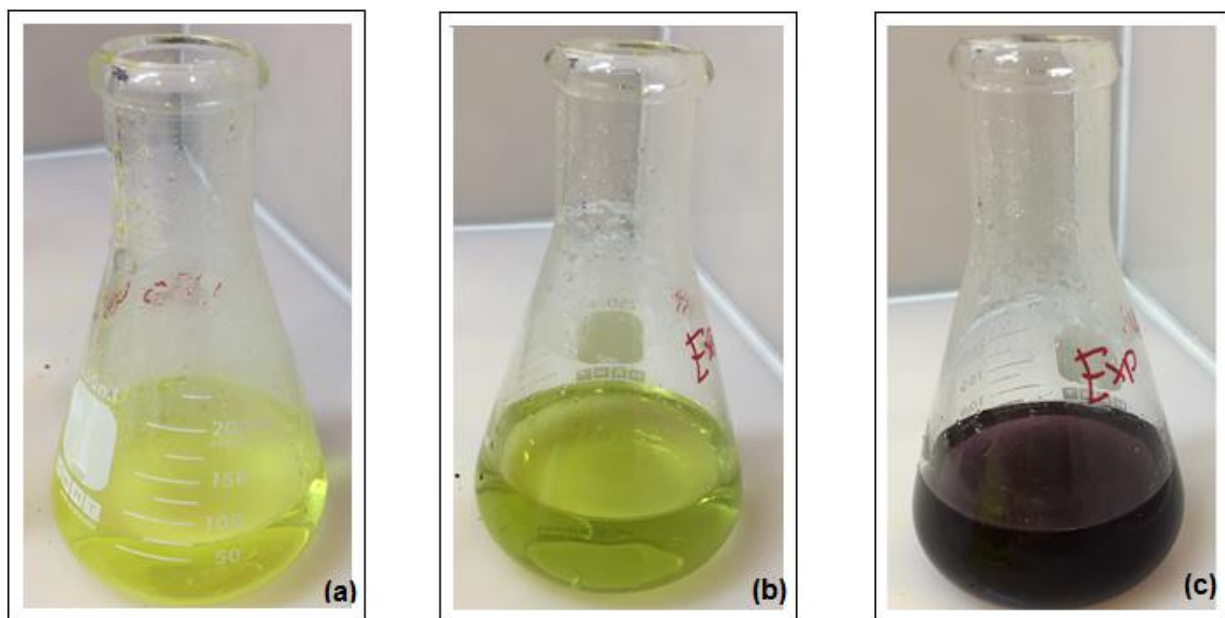
La titulación para la determinación de hierro en estado ferroso de la muestra es análoga, con la salvedad de que el hierro no pasa por la etapa de reducción con ion estañoso y, por consiguiente, no se necesita la adición de cloruro de mercurio(II) posterior a la muestra.

### 3.3.5.4. Procedimiento Experimental

#### 3.3.5.4.1. Hierro Ferroso

Para experimentos no-isotérmicos se intentó aplicar la metodología basada en el estándar AWWA B407-98 [46]. Debido a que esta metodología está pensada para soluciones con bajo contenido de hierro en estado ferroso, el intento de replicarla no fue fructífero, puesto que se dificultaba la visualización del viraje durante la titulación, por lo cual fue modificada. En experimentos no-isotérmicos se tomaron 20 mL de la solución a analizar y se diluyó con agua desionizada hasta

alcanzar 250 mL en un matraz de aforo. De esta solución se tomaron 50 mL, los cuales fueron transferidos a un matraz Erlenmeyer de capacidad de 500 mL, y se añadieron 15 mL de ácido sulfúrico al 95 – 97%. La mezcla se diluyó con agua desionizada hasta 150 mL y añadieron 15 mL de la solución de ácido sulfúrico y ácido fosfórico y 0,3 mL del indicador difenilamina de bario. Se llenó la bureta de 100 mL con la solución de dicromato de potasio 0,1N y se tituló la misma. El color de la solución varió desde amarillo a verde (por la presencia de ion crómico,  $Cr^{3+}$ ) y luego del viraje a violeta, como se muestra en la Figura 20.



**Figura 20: Estados de la solución en la determinación de hierro ferroso por titulación con dicromato de potasio (a) previo a la adición de dicromato de potasio (b) luego de la adición de dicromato de potasio y previo al viraje (c) luego del viraje.**

Para experimentos isotérmicos, se tomaron 20 mL de la muestra y fue traspasada a un matraz Erlenmeyer de 100 mL de capacidad. A la mezcla se le añadieron 3 mL de ácido sulfúrico a un 95 – 97% en peso y luego fue diluida hasta 80 mL con agua desionizada, posteriormente se añadieron 3 mL de la solución de ácido sulfúrico/ácido fosfórico y 6 gotas de la solución indicador de difenilamina sulfonato de bario  $3,2 \text{ g L}^{-1}$ . La bureta de 10 mL capacidad fue llenada con la solución de dicromato de potasio 0,1N y la mezcla fue titulada.

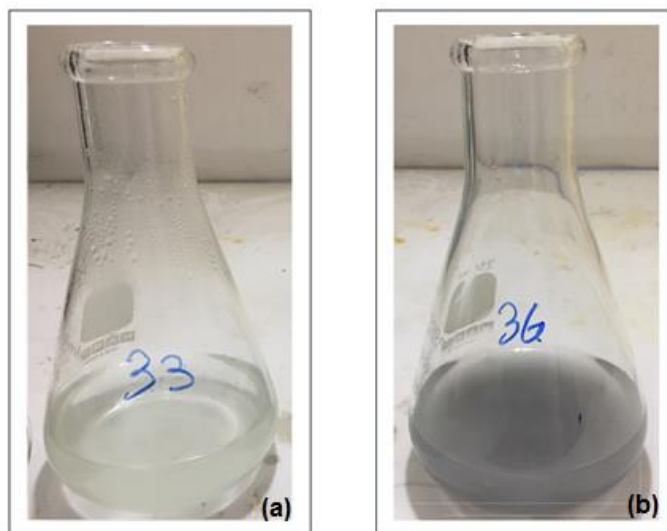
La concentración de hierro ferroso en la solución de análisis se calculó utilizando la ecuación (69).

$$C_{Fe} = \frac{D \cdot V_{K_2Cr_2O_7} \cdot N_{K_2Cr_2O_7} \cdot MA(Fe) \cdot 100}{V_m} \quad (69)$$

#### 3.3.5.4.2. Hierro Total

Para experimentos no-isotérmicos, se siguió el procedimiento establecido por el estándar AWWA B407-98 [46]. Se extrajeron 10 mL de la muestra a analizar, se pesaron en la balanza analítica y se transfirieron a un matraz de aforo de 250 mL de capacidad. Se diluyó la muestra con agua

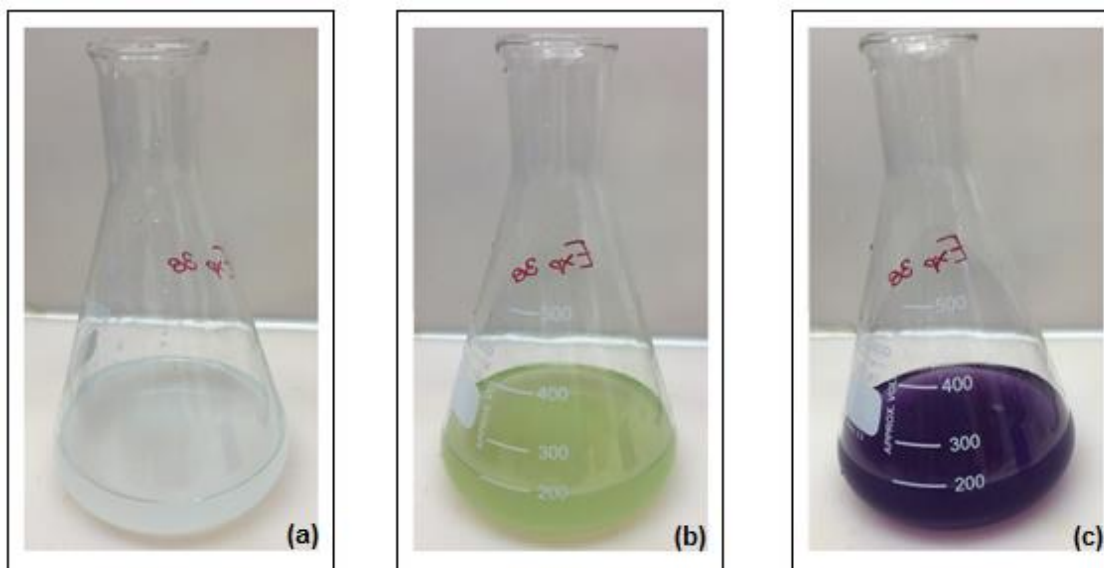
desionizada hasta alcanzar la marca del matraz y se invirtió 10 veces éste para homogeneizar la mezcla. Se extrajeron 50 mL de la mezcla con el uso de pipeta y se transfirieron a un matraz Erlenmeyer de 500 mL de capacidad. Se añadieron 15 mL de ácido sulfúrico al 95 – 97% en peso y 10 mL de ácido clorhídrico fumante, al 37% en peso. Se ubicó el matraz sobre una placa calefactora y se calentó hasta su punto de ebullición. Una vez alcanzada la temperatura, se añadió, con un gotario, la solución de cloruro de estaño(II), hasta que la solución se volvió transparente, diferente al color amarillo inicial de la muestra, cuidando no agregar más de una gota de la solución de cloruro de estaño en exceso. La mezcla se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se añadieron 10 mL de la solución de cloruro de mercurio(II), se observó la precipitación ocurrida: si el precipitado era blanco se continuó con el análisis, en caso contrario, cuando se obtuvo un precipitado negro, gris, o hubo ausencia del mismo, se descartó la muestra y se empezó nuevamente el análisis. Lo anterior puede verse en la Figura 21. La mezcla fue diluida hasta 150 mL con agua desionizada y posteriormente se añadieron 15 mL de la solución de ácido sulfúrico y ácido clorhídrico y 0,3 mL de la solución indicadora de difenilamina sulfonato de bario. Se llenó la bureta de 100 mL con la solución de dicromato de potasio 0,1N y se tituló hasta que la solución cambió de color a violeta, lo cual puede verse en la Figura 22.



**Figura 21: Color del precipitado formado tras la adición de cloruro de mercurio(II)**

**(a) precipitado blanco (b) precipitado oscuro por exceso de cloruro de mercurio(II).**

En experimentos isotérmicos, debido a su menor contenido de hierro, se tomaron 10 mL de la muestra a analizar, se pesaron en la balanza analítica y se transfirieron a un matraz de aforo de 50 mL de capacidad. Luego, se diluyó hasta la marca con agua destilada. El resto del procedimiento, incluyendo la dosificación de reactivos, fue análogo a lo anteriormente descrito.



**Figura 22: Estados de la solución durante la titulación de hierro total con dicromato de potasio (a) previo de la adición de dicromato de potasio (b) luego de la adición de dicromato de potasio y antes del viraje (c) posterior al viraje.**

### 3.3.6. Medición de Acidez Libre

La acidez libre en soluciones de metales hidrolizables se define como la acidez en exceso de las sales estequiométricamente balanceadas, o, equivalentemente, la acidez de la solución sin tomar en cuenta la contribución por la hidrólisis de los iones de metales. La medición de acidez libre es llevada a cabo por titulación alcalimétrica después de la remoción de los iones hidrolizables por un método adecuado como intercambio iónico, precipitación, extracción por solventes o supresión por formación de complejos de los iones metálicos [122].

El método se basó en el estándar AWWA B407-98 [46].

#### 3.3.6.1. Reactivos y Soluciones

- Fluoruro de potasio dihidratado en grado analítico, obtenido de Merck.
- Fenolftaleína en grado analítico, obtenida de Merck.
- Hidróxido de sodio 0,1 M Titrisol, obtenido de Merck.
- Ácido sulfúrico 0,5 M Titrisol, obtenido de Merck.
- Etanol obtenido de Merck.
- Agua desionizada y posteriormente destilada.

En base a los reactivos anteriormente presentados, y en base al estándar AWWA B407-98, se prepararon las siguientes soluciones [46]:

- Solución de fenolftaleína 5 g L<sup>-1</sup>: En un matraz de aforo de 100 mL se añadieron 30 mL de etanol y 30 mL de agua desionizada. Se agregaron 0,5 g de fenolftaleína y se neutralizó con

hidróxido de sodio. La mezcla fue diluida hasta la marca utilizando agua desionizada y destilada.

- Solución de hidróxido de sodio 0,05 N: En un matraz de aforo de 1 L de capacidad se añadieron 100 mL de hidróxido de sodio 0,1 M y se completó hasta la marca con agua desionizada y destilada.
- Solución de ácido sulfúrico 0,05 N: En un matraz de aforo de 1 L de capacidad se añadieron 50 mL de ácido sulfúrico 0,5 M y se completó hasta la marca con agua desionizada y destilada.

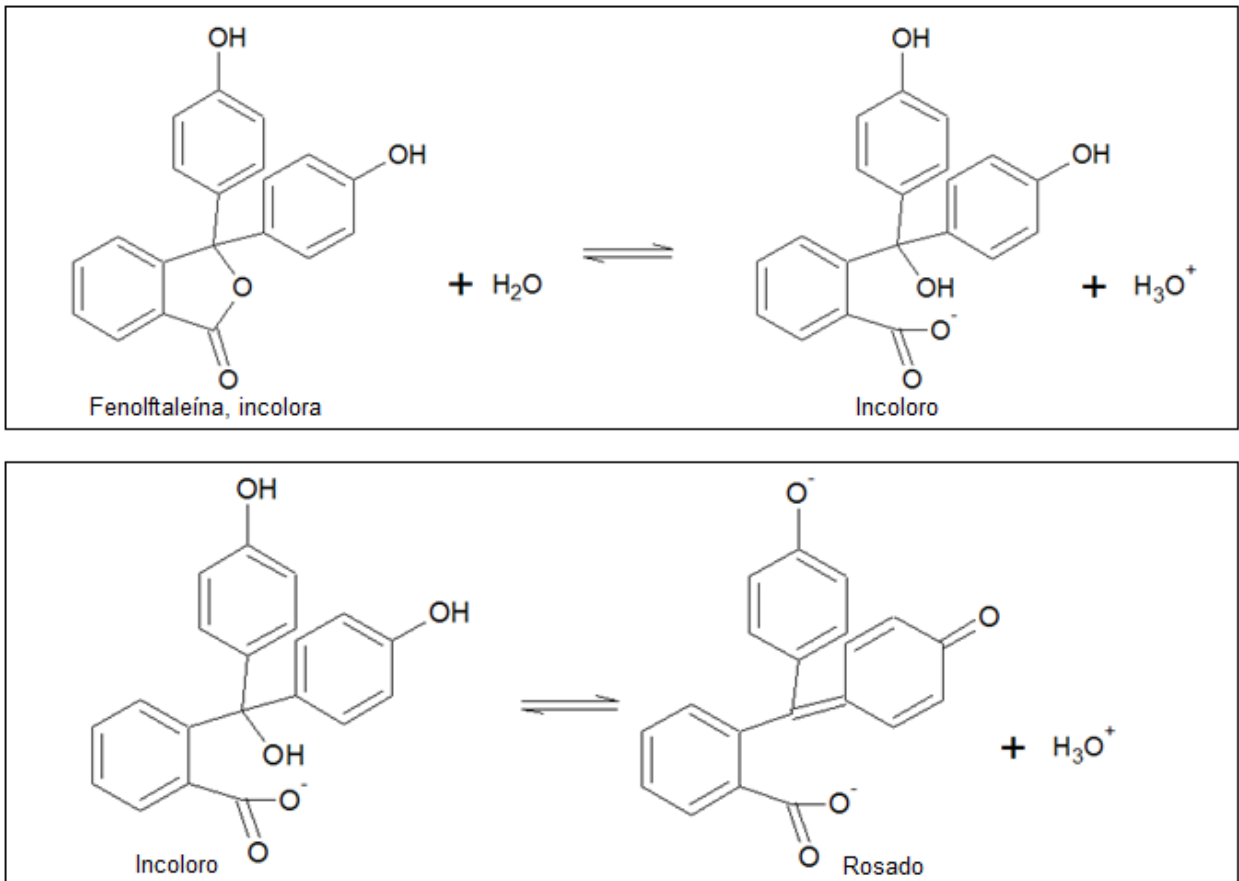
### **3.3.6.2. Instrumentación**

- Balanza analítica Radwag AS 220 R2.
- Medidor de sobremesa para pH/ORP/ISE/°C Hanna Instruments HI2216 acoplado a una termocupla y un electrodo de vidrio Hanna Instruments HI1131B.
- Agitador magnético Hanna Instruments HI190M.
- Matraz de aforo de 100 mL de capacidad.
- Matraz de aforo de 1 L de capacidad.
- Barra magnética de 14,5 mm de longitud.
- Bureta de 10 mL de capacidad.
- Espátula.
- Matraz Erlenmeyer de 250 mL de capacidad.
- Vaso precipitado de 250 mL de capacidad.

### **3.3.6.3. Método Analítico**

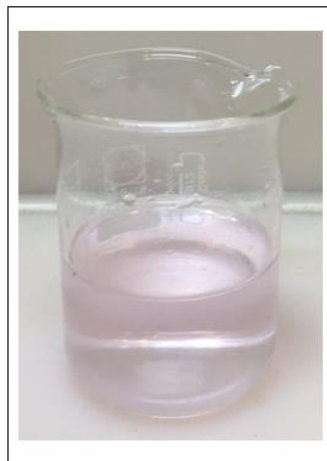
El método analítico se trata de una titulación ácido-base, utilizando fenolftaleína como indicador y fluoruro de potasio como agente complejante.

La fenolftaleína, que sirve como indicador, es un compuesto orgánico que cambia de color en el rango de pH de 8 a 9,6, debido a que ocurren las reacciones que se muestran en la Figura 23 [123].



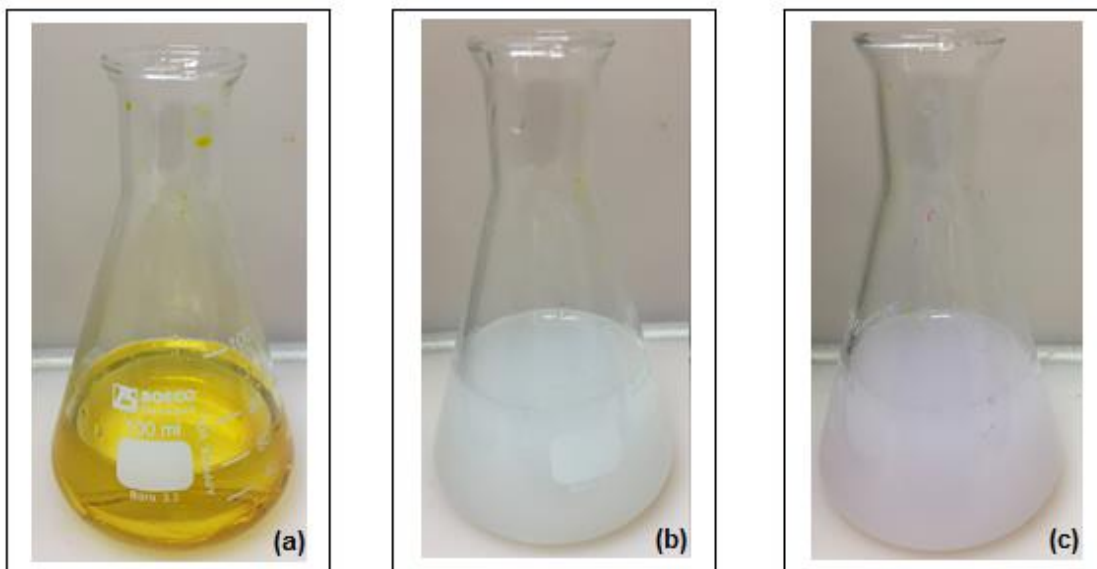
**Figura 23: Reacciones de fenolftaleína durante la titulación ácido-base [123].**

En el método analítico, primeramente se disuelve fluoruro de potasio en agua destilada y se añade la solución indicadora, la solución se ajusta con la solución de hidróxido de sodio o con la solución de ácido sulfúrico para dar una solución de color levemente rosado, el cual se muestra en la Figura 24.

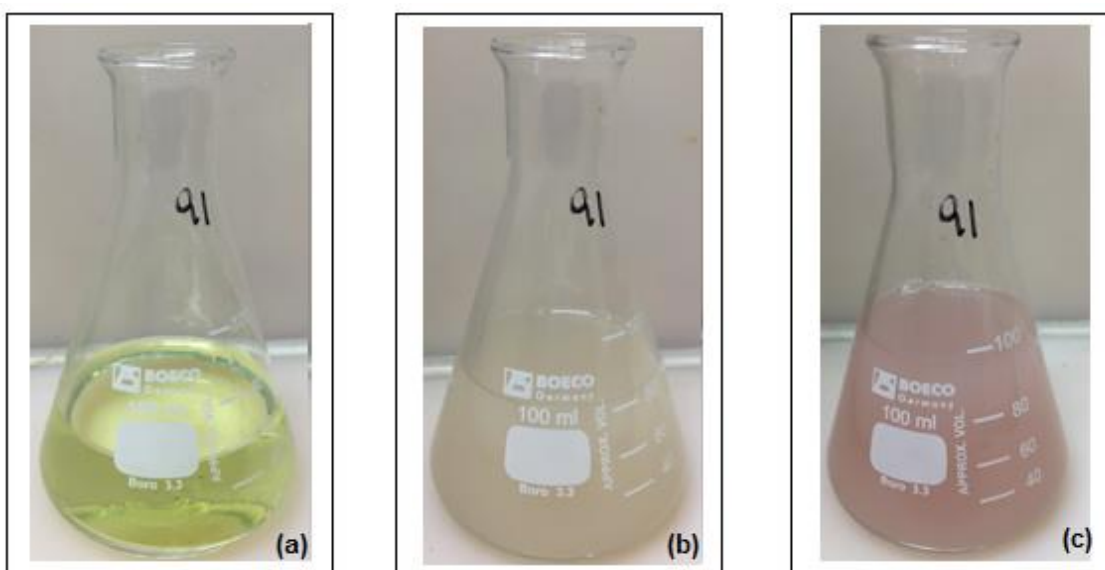


**Figura 24: Solución de fluoruro de potasio y solución indicadora de fenolftaleína con color ajustado.**

La solución se contacta con la muestra, volviéndose de color blanco debido al cambio en acidez producido. El hierro en solución es acomplejado por iones fluoruro presentes en la solución de fluoruro de potasio con fenolftaleína, previniendo la hidrólisis de ion férrico durante la titulación [124]. Posteriormente, la solución es titulada con hidróxido de sodio hasta lograr nuevamente el color levemente rosado, lo anterior puede verse en la Figura 25. En el caso de soluciones ricas en ion ferroso, se obtuvieron resultados de colores levemente diferentes, lo cual se muestra en la Figura 26.



**Figura 25:** Estados de la solución durante la titulación de acidez libre en una solución con bajo porcentaje de hierro(II) (a) previo a la adición de la solución de fluoruro de sodio (b) luego de la adición de la solución de fluoruro de sodio y antes del viraje (c) posterior al viraje.



**Figura 26:** Estados de la solución durante la titulación de acidez libre en una solución con alto porcentaje de hierro(II) (a) previo a la adición de la solución de fluoruro de sodio (b) luego de la adición de la solución de fluoruro de sodio y antes del viraje (c) posterior al viraje.

La adición posterior de hidróxido de sodio intensificó el color rosado-violáceo, como puede verse en la Figura 27.



**Figura 27: Color de las soluciones tras la adición de hidróxido de sodio luego del viraje (a) solución con bajo contenido de hierro ferroso (b) solución con alto contenido de hierro ferroso.**

#### 3.3.6.4. Procedimiento Experimental

Sobre un vaso precipitado de 100 mL de capacidad se pesaron 20 g de fluoruro de potasio y se disolvieron con 40 mL de agua desionizada y previamente hervida. Se añadieron 0,2 mL de la solución de fenolftaleína y se añadió solución de hidróxido de sodio o de ácido sulfúrico, gota por gota, hasta dar con una solución de color levemente rosado.

Sobre un matraz Erlenmeyer de 100 mL de capacidad se añadió 1 mL de la muestra de análisis y se registró su masa. Luego, se añadieron 50 mL de agua desionizada y destilada y 25 mL de la solución de fluoruro de potasio e hidróxido de sodio, obteniendo una solución blanquecina.

Se añadieron 0,2 mL de la solución de la solución de fenolftaleína. Se llenó con hidróxido de sodio 0,05 N la bureta de 10 mL de capacidad y se tituló con ésta, hasta lograr una solución de color levemente rosado.

La acidez libre se calculó según la ecuación (70).

$$w_{HCl}[\%] = \frac{V_{NaOH} \cdot N_{NaOH} \cdot MM(HCl) \cdot 100}{m_m} \quad (70)$$



### 3.3.7. Medición de Materia Insoluble

La materia insoluble se mide por gravimetría, basado en el estándar AWWA B407-98 [46]. Se pesó un filtro de disco de apertura de 0,45  $\mu\text{m}$ , previamente secado en una estufa a 105°C durante 30 minutos y enfriado en un desecador, y se puso éste sobre embudo Büchner ubicado sobre un matraz kitasato de 100 mL de capacidad conectado a una bomba de vacío Rocker 300. Se tomaron 25 mL de la muestra agitada los cuales fueron pesados en una balanza analítica Radwag AS 220 R2 y se registró su masa. La muestra fue diluida hasta aproximadamente 150 mL y se añadió repetidas veces sobre el embudo Büchner hasta completar su volumen. Posteriormente, se continuó agregando agua al filtro, hasta que el color del filtro estuviera libre de color amarillo; luego, el filtro se secó a 105°C por 1 hora, se enfrió en un desecador y se pesó en la balanza analítica.

El porcentaje de materia insoluble se calculó según la ecuación (71):

$$w_{mi}[\%] = \frac{m_r - m_f}{m_m} \cdot 100 \quad (71)$$

### 3.3.8. Análisis de Datos

De los experimentos se obtuvo una serie de datos de concentración de hierro en estado ferroso y hierro total a diferentes tiempos de reacción (por el método de o-fenantrolina), como así también datos de concentración de hierro ferroso y total al finalizar el experimento (por el método de titulación de dicromato de potasio). En base a ello se normalizaron las concentraciones de cada experimento, pues se consideró que al hacer esto se reduciría el error aleatorio producido por la adición del desecho siderúrgico al ácido clorhídrico. De esta forma, las fracciones másicas de hierro, en su estado ferroso y total, disueltas se calcularon según las ecuaciones (72) y (73).

$$\alpha_{Fe^{2+}}^i(t) = \frac{C_{Fe^{2+}}^i(t)}{C_{Fe^{2+}}^i(t_f)} \quad (72)$$

$$\alpha_{Fe_t}^i(t) = \frac{C_{Fe_t}^i(t)}{C_{Fe_t}^i(t_f)} \quad (73)$$

#### 3.3.8.1. Experimentos Isotérmicos

Para los experimentos isotérmicos a 25, 35 y 45°C fue necesaria la interpolación de los datos de fracción másica disuelta en base a hierro total debido a la diferencia de tiempos en los cuales se obtuvieron las muestras. Para ello se consideraron dos opciones: interpolación mediante *splines* o interpolación mediante un ajuste a un modelo matemático. Se escogió la última, pues la interpolación con *splines* es altamente sensible a errores experimentales, como se muestra en el Anexo 8.4.

Para la obtención de curvas cinéticas se utilizó el software MATLAB, el análisis se realizó como sigue:

1. Se eliminaron de forma manual datos *outliers*.

2. Se ordenaron los datos en pares a partir del tiempo de extracción, usando una función programada de MATLAB con este fin.
3. Si se tomaron dos o más datos a un mismo tiempo  $t$ , estos datos se promediaron, con otra función programada en MATLAB.
4. Se obtuvo una curva aproximada en forma de la ecuación racional

$$\alpha_{Fe_t}(t)^{app} = \frac{c_0 + c_1 t}{b_0 + b_1 t + b_2 t^2} \quad (74)$$

Se utilizó esta forma de la función debido a que, de las opciones existentes en la herramienta *Curve Fitting Tool* de MATLAB, ésta es la que se mostraba menos errática considerando el valor del coeficiente de correlación. Los coeficientes  $c_0, c_1, b_0, b_1$  y  $b_2$  fueron ajustados con la función *fit* provista por MATLAB.

El proceso anterior permitió calcular la concentración de hierro férrico en función del tiempo para cada uno de los experimentos y la fracción másica disuelta en base a hierro férrico:

$$C_{Fe^{3+}}^i(t) = \alpha_{Fe_t}(t)^{app} \cdot C_{Fe_t}^i(t_f) - C_{Fe^{2+}}^i(t) \quad (75)$$

$$\alpha_{Fe^{3+},i}(t) = \frac{C_{Fe^{3+}}^i(t)}{C_{Fe_t}^i(t_f) - C_{Fe^{2+}}^i(t_f)} \quad (76)$$

Para el análisis de datos posterior se supuso que la materia prima se encontraba compuesta sólo por dos minerales:  $FeO$  y  $Fe_3O_4$ , al ser éstas las especies con mayor abundancia, como puede verse en la sección 4.1.2. Por balance molar, la concentración de wustita y magnetita disuelta se puede calcular según las ecuaciones (77) y (78), y la fracción másica disuelta de cada uno de estos minerales se calculó según las ecuaciones (79) y (80), respectivamente.

$$C_{FeO}^i(t) = C_{Fe^{2+}}^i(t) - \frac{1}{2} C_{Fe^{3+}}^i(t) \quad (77)$$

$$C_{Fe_3O_4}^i(t) = \frac{3}{2} C_{Fe^{3+}}^i(t) \quad (78)$$

$$\alpha_{FeO}^i(t) = \frac{C_{FeO}^i(t)}{C_{Fe^{2+}}^i(t_f) - \frac{1}{2} C_{Fe^{3+}}^i(t_f)} \quad (79)$$

$$\alpha_{Fe_3O_4}^i(t) = \frac{C_{Fe_3O_4}^i(t)}{\frac{3}{2} C_{Fe^{3+}}^i(t_f)} \quad (80)$$

Para reunir todos los datos de los experimentos a las mismas condiciones operacionales, se siguió el esquema siguiente en el software MATLAB:

1. Se eliminaron de forma manual datos *outliers*.
2. Se ordenaron los datos en pares a partir del tiempo de extracción de la muestra.
3. Si se tomaron dos o más datos a un mismo tiempo  $t$ , estos datos se promediaron.

De esta forma, se contó con un set de datos de la forma  $(t, \alpha_{FeO}(t))$  y  $(t, \alpha_{Fe_3O_4}(t))$ , cada uno de los cuales fue aproximado a las ecuaciones cinéticas.

Previo a la aproximación, se realizaron simulaciones de las curvas descritas por las ecuaciones (33) a (46) y los datos experimentales, lo cual permitió establecer adivinanzas para el ajuste a los modelos teóricos.

Posteriormente, se programó un algoritmo en MATLAB de la siguiente forma:

1. En base a los tiempos experimentales, se programó una función que describe el lado derecho de las ecuaciones cinéticas (dependientes del tiempo).
2. Se programó una función que calcula el lado izquierdo de las funciones cinéticas utilizando los valores de fracción másica experimentales.
3. Se ajustaron los parámetros mediante el optimizador no lineal de mínimos cuadrados *fminsearch* entre los lados izquierdo y derecho de cada ecuación, minimizando el error cuadrático.
4. Se obtuvo el valor aproximado de la fracción másica disuelta, para cada uno de los minerales en consideración, mediante el optimizador *lsnonlin*, que permite la solución numérica a ecuaciones no lineales, proveyendo los datos experimentales como adivinanzas iniciales.
5. Con los resultados obtenidos en el paso anterior, se calculó el coeficiente de concordancia y el RMSE (expuestos en la sección 3.3.8.3), los cuales permitieron la comparación entre los diferentes modelos matemáticos
6. Los valores de las constantes de la ecuación cinética, las fracciones másicas calculadas y el valor de los indicadores estadísticos se guardaron en una matriz de celdas que presenta todas las aproximaciones para un set de experimentos hechos bajo iguales condiciones operacionales, para cada uno de los minerales.

Habiendo seleccionado los principales modelos que representan los datos experimentales, se utilizó la ecuación de Arrhenius, ecuación (47), para describir la variación de la constante cinética con la temperatura. Para ello, se linealizó ésta (ecuación (81)) y se calcularon la energía de activación y el coeficiente pre-exponencial mediante un ajuste lineal a una recta usando el software *Origin* con las constante de velocidad e inverso de la temperatura para cada mineral y modelo matemático seleccionado. Se utilizaron los indicadores de error cuadrático medio y coeficiente de correlación para establecer qué modelo representa mejor los datos experimentales.

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (81)$$

Mediante los resultados de titulación, se calculó el error relativo entre las técnicas de medición (ecuación (82)), tanto para el caso de hierro total como hierro(II), que sirvieron para establecer cuán concordantes fueron los resultados obtenidos con las dos técnicas.

$$Error\ relativo\ [\%] = \frac{C_{Fe}^{o-fen} - C_{Fe}^{K_2Cr_2O_7}}{C_{Fe}^{K_2Cr_2O_7}} \quad (82)$$

### 3.3.8.2. Experimentos No-Isotérmicos

Para experimentos no-isotérmicos se registró la temperatura como función del tiempo, la cual se aproximó a una curva del tipo senoide expresada según la ecuación (83).

$$T(t) = T_0 + \frac{d_0}{d_1 + d_2 \exp(-d_3 t)} \quad (83)$$

Conociendo los datos de variación de la constante cinética con la temperatura, se derivaron las ecuaciones seleccionadas en la sección anterior con respecto al tiempo y a temperatura constante, para que éstas queden representadas en forma de ecuaciones diferenciales, las cuales pueden ser resueltas para dar con una cinética de reacción en el caso no-isotérmico.

La resolución de las ecuaciones diferenciales se realizó numéricamente en el software MATLAB, mediante la función *ode45*, en el intervalo de 0 a 240 segundos, tiempo en el cual se obtuvieron los datos experimentales.

### 3.3.8.3. Indicadores Estadísticos

Para la cuantificación de la bondad de ajuste paramétrico existen diferentes indicadores estadísticos. En el desarrollo de la presente memoria se consideró el coeficiente de correlación y el error cuadrático medio para ajustes lineales. El coeficiente de correlación (ecuación (84)) expresa qué proporción de la variación de la respuesta puede ser explicada con el modelo ajustado [125]. La raíz del error cuadrático medio (RMSE) es la raíz cuadrada de la varianza de los residuales e indica la bondad de ajuste de forma absoluta, está representado por la ecuación (85) [126].

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - y_i)^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (84)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - y_i)^2} \quad (85)$$

Cuando se trabajó con ajustes no lineales se utilizó el coeficiente de concordancia ( $r_c$ ) y la raíz del error cuadrático medio (RMSE) como parámetros estadísticos de bondad de ajuste. El coeficiente de concordancia ( $r_c$ ) es análogo al coeficiente de correlación, da una medida de la concordancia entre los valores obtenidos y aquellos calculados, su forma para el caso de una población un sujeto con N observaciones se muestra en la ecuación (86) [127].

$$r_c = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N [(y_i - \hat{y}_i)^2]}{\sum_{i=1}^N [(y_i - \bar{y})^2] + \sum_{i=1}^N [(\hat{y}_i - \bar{y})^2] + N(\bar{y} - \bar{\hat{y}})^2} \quad (86)$$

En caso de experimentos repetidos varias veces con las mismas condiciones donde se busca la determinación de una única cantidad, especialmente relativos a la caracterización del producto del proceso de disolución, se asume la existencia de un error aleatorio con distribución probabilística del tipo normal, lo cual es usual en mediciones científicas [125], especialmente para casos de

volumetría [128]. Por ello, los indicadores estadísticos para analizar estos resultados corresponden a la media aritmética (ecuación (87)), la cual es la esperanza de una población cuando la distribución es del tipo normal [125], y la desviación estándar (ecuación (88)), la cual es una medida de la dispersión, o variabilidad, de los valores numéricos obtenidos [128].

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \quad (87)$$

$$\sigma^2 = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^N y_i - \bar{y}}}{N - 1} \quad (88)$$

## 4. Resultados y Discusión

### 4.1. Caracterización de la Materia Prima

#### 4.1.1. Análisis Elemental

El análisis elemental fue realizado de forma externa, por laboratorios SAX, mediante Fluorescencia de Rayos X, metodología que fue expuesta en la sección 3.1.1. Los resultados completos se exponen en el Anexo 8.5 y los principales elementos (u óxidos de elemento) constituyentes de la materia prima se muestran en la Tabla 16.

**Tabla 16: Parte de los resultados de análisis elemental por FRX, se muestran sólo aquellas especies por sobre 0,1% en masa.**

Elemento u Óxido	Porcentaje en Masa [%]
Co	0,254
Sm	0,112
Eu	0,256
Gd	0,403
MgO	8,949
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85,039
SO <sub>3</sub>	0,292
SiO <sub>2</sub>	3,101
CaO	0,220
MnO	0,872

Adicionalmente, y en base a los resultados de Difracción de Rayos X (sección 4.1.2), se obtuvo un análisis elemental que puede verse en la Tabla 17.

**Tabla 17: Análisis Elemental basado en Difracción de Rayos X.**

Elemento	Porcentaje en Masa [%]
Fe	71,109
Mg	3,167
O	25,724

Como puede verse en la Tabla 16, el principal elemento constituyente de la materia prima es hierro, seguido de una serie de elementos con concentración menor a un 10% en masa. Como se señaló en la sección 3.1.1, el análisis por Fluorescencia de Rayos X presenta un error de un 10%, por lo que los elementos constituyentes que no sean hierro son poco precisos.

Considerando los resultados expuestos en la Tabla 17, puede confirmarse que el hierro es el principal elemento constituyente de la materia prima. Sin embargo, el análisis por Difracción de Rayos X está limitado a la detección de sólo la porción cristalina de la muestra, como así también

por especies que se encuentren en mayor proporción que 1% en masa, por lo que pueden resultar erráticos para elementos que se encuentren como trazas.

Teniendo en consideración la información anteriormente expuesta, resulta de importancia destacar que los resultados son coincidentes con la cantidad de hierro y manganeso que se pueden encontrar en la cascarilla de laminación, como puede verse en la Tabla 1, confirmando la similitud entre la materia prima utilizada y la cascarilla de laminación, desde el punto de vista de análisis elemental. Las altas cantidades de magnesio, encontradas tanto por Fluorescencia de Rayos X como Difracción de Rayos X, se muestran anómalas para la cascarilla de laminación y pueden tener su origen dentro del proceso productivo del acero, por ejemplo, debido a una separación deficiente de escoria en la operación de conversión o en la etapa de afino del mismo.

#### 4.1.2. Análisis Mineralógico

El análisis mineralógico fue realizado de forma externa, por laboratorios SAX, mediante Difracción de Rayos X, metodología se expone en la sección 3.1.2. Los resultados se muestran en la Tabla 18.

**Tabla 18: Composición mineralógica de la materia prima por DRX.**

Mineral	Fración Másica
Maghemita ( $\gamma - Fe_2O_3$ )	8,86
Hematita ( $\alpha - Fe_2O_3$ )	5,17
Magnetita ( $Fe_3O_4$ )	22,85
Wustita ( $FeO$ )	53,85
$Fe_{0,3}Mg_{0,7}O$	9,27

De la Tabla 18 puede notarse que los minerales con hierro en estado ferroso (wustita y  $Fe_{0,3}Mg_{0,7}O$ ) son más abundantes que aquéllos que contienen hierro en estado férrico (hematita y maghemita), por lo que es esperable que el producto luego de la disolución con ácido clorhídrico tenga mayor contenido de hierro en estado ferroso por sobre el estado férrico, haciendo necesaria una etapa de oxidación posterior para lograr producir cloruro férrico. No obstante, la utilización de este material para la obtención de cloruro férrico se muestra como una mejora a los procesos que requieren hierro elemental como materia prima, pues se necesita menor cantidad de agente oxidante para lograr el producto en su calidad comercial.

En cuanto al tipo de minerales presentes en la materia prima se destaca la presencia de diferentes óxidos de hierro, lo cual muestra una correspondencia con la cascarilla de laminación, como se expuso en la sección 1.1.4, con la excepción de la presencia del compuesto  $Fe_{0,3}Mg_{0,7}O$ , el cual no figura dentro de la composición típica de la cascarilla de laminación. Además, proporcionalmente la cantidad de óxidos de hierro, en forma de Wustita:Magnetita:Hematita+Maghemita es aproximadamente 54:23:14, lo cual es diferente al caso de la oxidación durante el enfriamiento de hierro puro y también difiere del producto esperable para la oxidación de acero bajo los 800°C, como puede verse en la sección 2.2.2.

#### 4.1.3. Análisis Granulométrico

El análisis granulométrico se realizó según la metodología expuesta en la sección 3.1.3, y se hicieron 5 pruebas independientes, cuyos resultados pueden verse en el Anexo 7.6. Los resultados fueron analizados de forma independiente y de forma conjunta, mediante la suma directa de las masas retenidas en cada malla y su análisis como se expone en la sección 3.1.3.3. Los resultados del ajuste a las distribuciones de Gaudin-Schuhmann y Rosin-Rammler del análisis conjunto puede verse en la Tabla 19 y la representación gráfica de las distribuciones y los datos experimentales puede verse en la Figura 28.

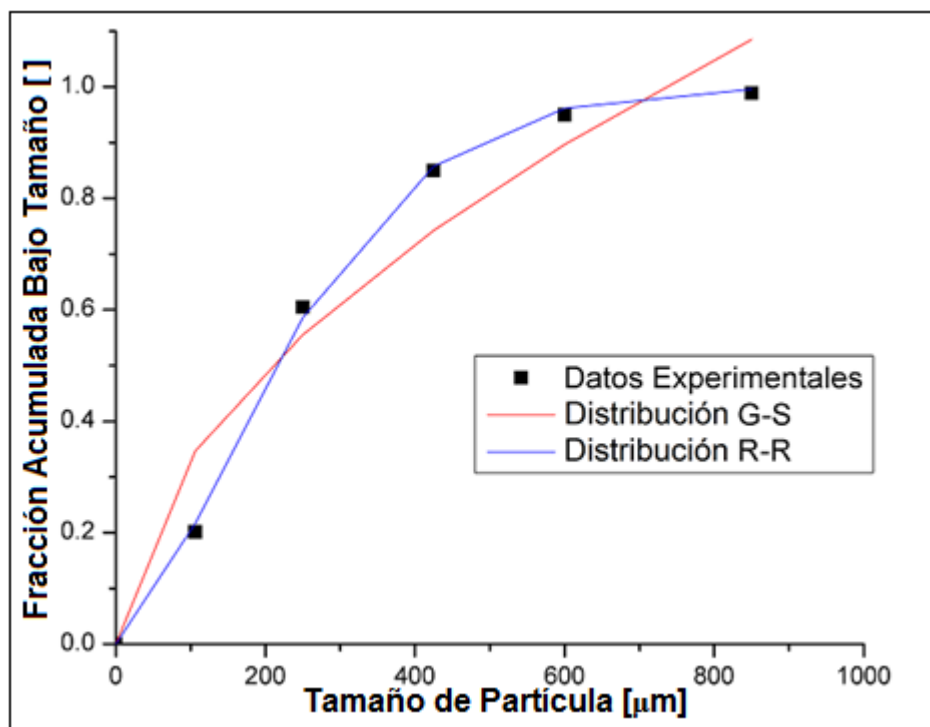


Figura 28: Datos experimentales y ajuste a distribuciones del conjunto de ensayos.

Tabla 19: Resultados de ajuste del conjunto de ensayos.

Distribución Gaudin-Schuhmann			
Parámetros	Valor	Indicadores	Valor
$K$ [μm]	732,52	$R^2$	0,97
$m_G$ [ ]	0,55	RMSE	0,09
Distribución Rosin-Rammler			
Parámetros	Valor	Indicadores	Valor
$x_0$ [μm]	272	$R^2$	1
$n_R$ [ ]	1,49	RMSE	0,01

De los resultados mostrados en la Tabla 19, puede verse que la distribución de Rosin-Rammler se ajusta mejor a los datos experimentales, pues tiene un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) más cercano a uno y un menor RMSE.

En cuanto al tamaño de las partículas, en la Figura 28 se muestra que alrededor de un 85% de las partículas pasan bajo la malla de 425 μm, por lo que la mayoría de las partículas son finas. Esto



puede asistir a los procesos posteriores, en particular la reacción heterogénea de disolución, pues a menor tamaño de partícula mayor es el área superficial, facilitando los procesos que dependen del área superficial.

#### 4.1.4. Aceites y Grasas en la Materia Prima

##### 4.1.4.1. Inspección de la Superficie

Mediante el uso de un microscopio Optika B-380, una cámara USB y el software Topview, se obtuvieron imágenes de la superficie de la materia prima y la longitud de algunos elementos con aumentos 4x y 100x. Los resultados se muestran desde la Figura 29 hasta Figura 31.

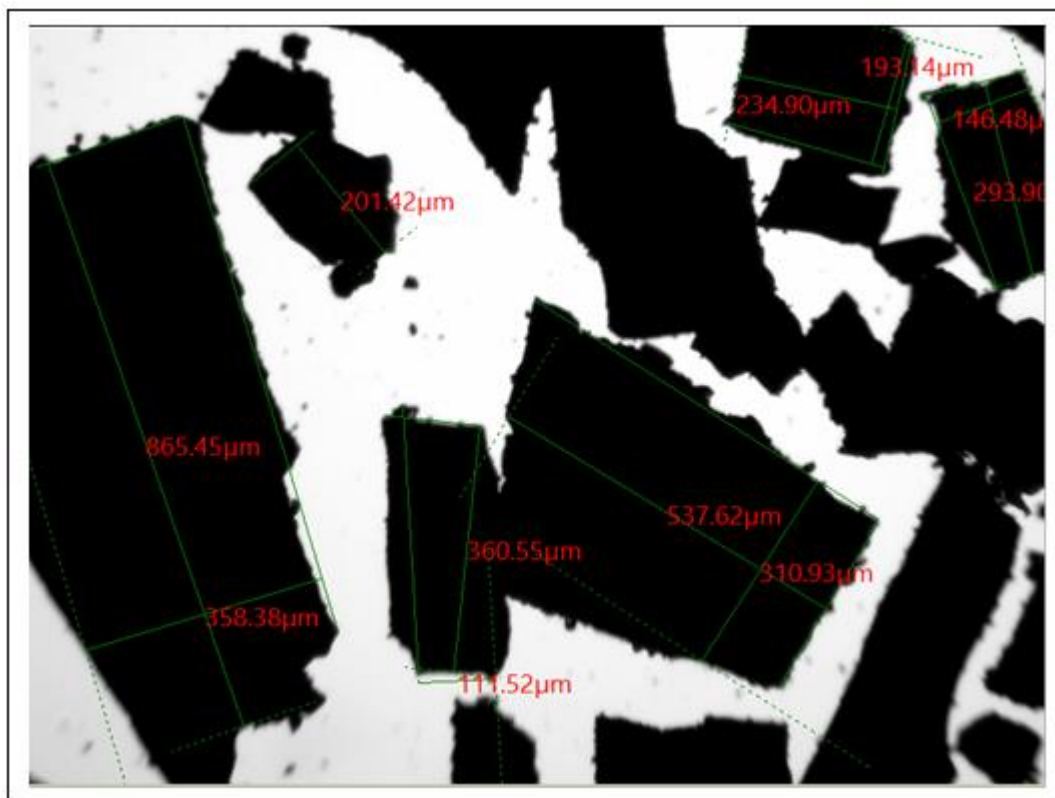


Figura 29: Fotografía de la superficie de la materia prima obtenida con lente 4x.

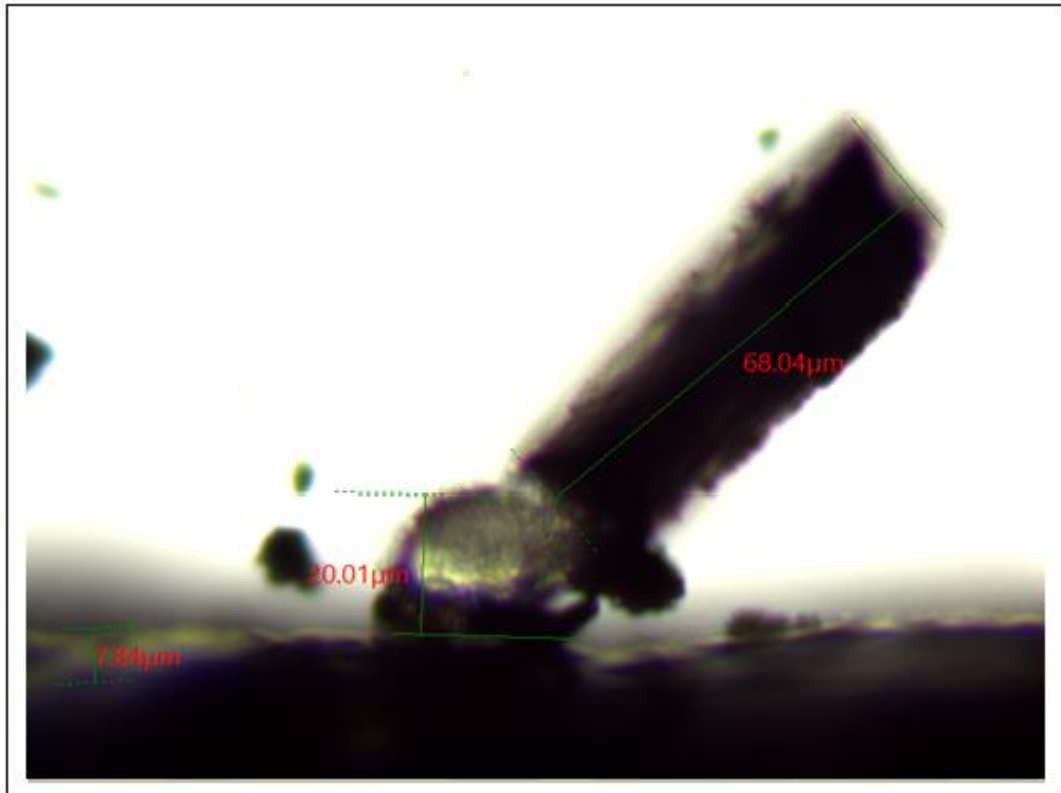
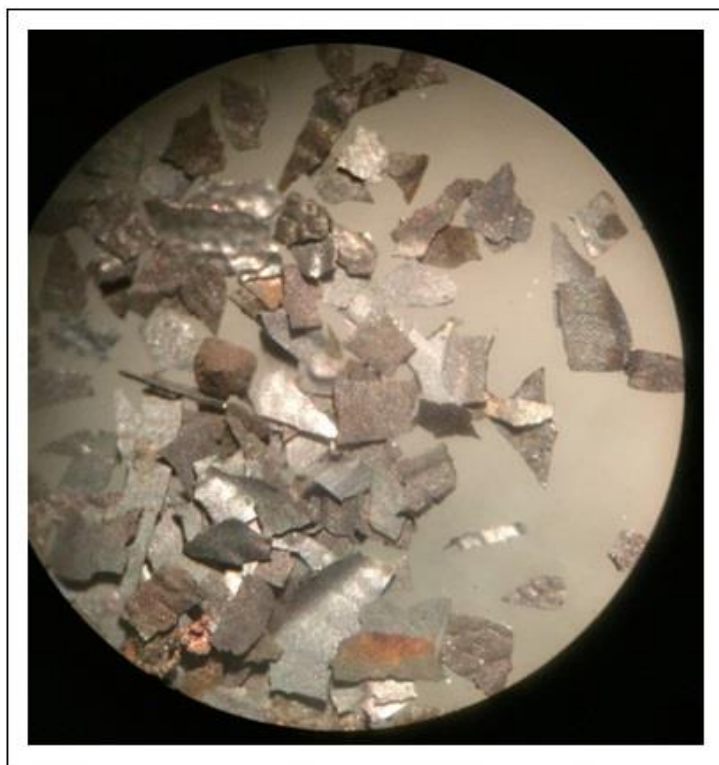


Figura 30: Fotografía de la superficie de la materia prima obtenida con lente 100x.

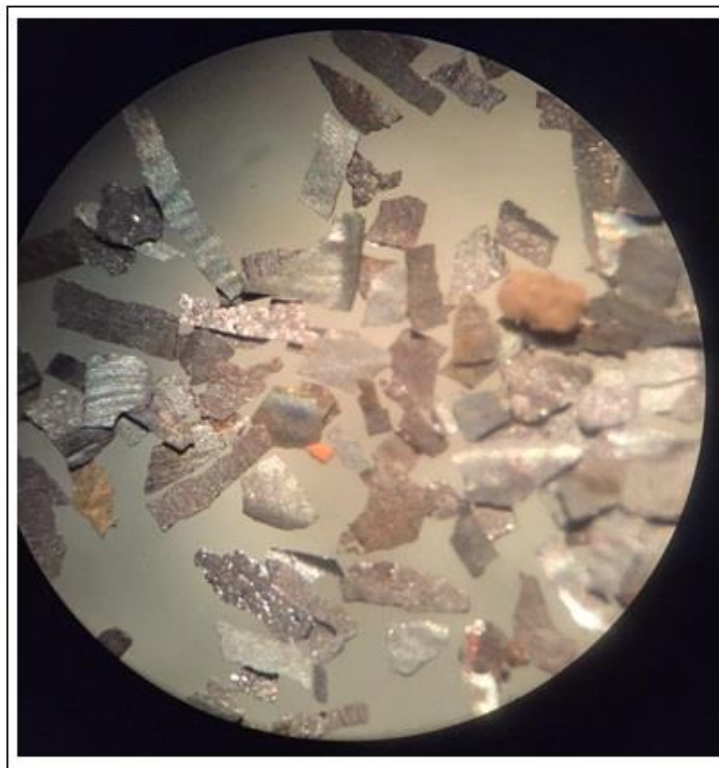


Figura 31: Fotografía de la superficie de la materia prima obtenida con lente 100x.

Adicionalmente, con una lupa mineralógica con aumento 4x, se obtuvieron la Figura 32 y la Figura 33.



**Figura 32: Fotografía de la superficie de la materia prima obtenida con lente 4x.**



**Figura 33: Fotografía de la superficie de la materia prima obtenida con lente 4x.**

En la Figura 29, Figura 32 y en la Figura 33 puede verse que la materia prima se constituye de partículas presumiblemente laminares con bordes irregulares. Al acercarse a los bordes de las partículas, lo que se muestra en la Figura 30 y la Figura 31, se puede notar la presencia de material semitransparente de bordes irregulares o redondeados, presumiblemente líquido, el que podría atribuirse a aceites y grasas en la materia prima, como se señaló en la sección 1.1.4.

#### 4.1.4.2. Mediciones por Extractor Soxhlet

Se realizaron mediciones de aceites y grasas en la materia prima, mediante la técnica de extracción Soxhlet, metodología que se expone en la sección 3.2.3. Los resultados del análisis pueden verse en la Tabla 20.

**Tabla 20: Porcentaje de aceites y grasas en la materia prima.**

<b>Numero de medición</b>	<b>Porcentaje en masa de aceites y grasas [%]</b>
1	2,08
2	1,63
3	2,24

De acuerdo a lo presentado en la Tabla 20, la materia prima contiene en promedio un 1,98% en masa de aceites y grasas en su composición, lo cual se presume que disminuye su velocidad de disolución, como se señaló en la sección 1.3. Pues, como se señaló en la sección 2.2.4, los óxidos de hierro son solubles en medio ácido, en particular son acelerados por la acción de agentes acomplejantes como ácido clorhídrico. Esto último, en adición a que muchos compuestos orgánicos funcionan como inhibidores de la corrosión [129], plantea la hipótesis de que el desecho siderúrgico no ha podido ser correctamente disuelto debido a la desaceleración del proceso por parte de los aceites y grasas de su superficie.

#### 4.1.5. Discusión Parcial

Considerando los antecedentes expuestos a lo largo de esta sección, se puede concluir que la materia prima utilizada para la producción de cloruro férrico tiene una cantidad de hierro y manganeso, mineralogía y cantidad de aceites y grasas similares a los de la cascarilla de laminación, por lo que se confirma la suposición inicial de similitud entre la cascarilla de laminación y el desecho siderúrgico utilizado como materia prima del proceso. No obstante, la materia prima presenta un contenido de magnesio similar a un 3% en peso, lo cual podría deberse a una separación deficiente de la escoria en el alto horno o en el proceso BOF.

En cuanto a la granulometría del material, éste se encuentra conformado por polvos finos, con un alrededor del 85% del material bajo la malla de 425  $\mu\text{m}$ , granulometría en la cual no es admisible la reutilización de la materia prima vía sinterizado, como se expone la sección 1.1.4. No obstante, el hecho de que el material tenga una granulometría fina puede asistir a la etapa de disolución, debido a que los materiales más finos poseen mayor área superficial y, por tanto, mayor área activa para la reacción de disolución, la cual ocurre en la superficie del mineral. Por otra parte, la granulometría de la materia prima se puede describir certeramente bajo la distribución de Rosin-

Rammler, obteniéndose un coeficiente de correlación de mayor a 0,99, indicando un excelente ajuste con los datos experimentales.

Los de aceites y grasas se notaron primeramente por inspección en microscopio, evidenciándose como un material de bordes redondeados semitransparentes, y su porcentaje en masa se cifró en un 1,98%, lo que coincide con la cascarilla de laminación. Debido a esto, se refuerza la hipótesis de que la materia prima no ha podido ser correctamente disuelta debido a la contaminación de aceites y grasas sobre su superficie, necesiándose una etapa de eliminación de éstos para lograr la disolución del desecho siderúrgico y de este modo producir cloruro férrico en solución.

## 4.2. Etapa de Eliminación de Aceites

En la etapa de eliminación de aceites se realizaron experimentos contactando la materia prima con surfactantes y se variaron 3 parámetros: tipo de surfactante, concentración de surfactante y tiempo de contacto. La metodología de los experimentos puede verse en la sección 3.2.1.2. El objetivo de estos experimentos fue establecer las condiciones operacionales que logran la máxima remoción de aceites y grasas utilizando la menor dosificación de surfactante y, simultáneamente, permitieran la descarga de los efluentes líquidos según el Decreto Supremo N°609/98. Este último consta de una serie de parámetros que deben cumplirse para la descarga de efluentes líquidos a alcantarillado, y se detectaron como puntos críticos para este proceso los parámetros que se exponen en la Tabla 21.

**Tabla 21: Algunos de los parámetros y su valor límite establecido por el Decreto Supremo N°609/98 [71].**

Parámetro	Límite Permitido
pH	5,5 – 9
Aceites y grasas [mg L <sup>-1</sup> ]	150
Hidrocarburos totales [mg L <sup>-1</sup> ]	20
Poder espumógeno [mm]	7
Sólidos suspendidos totales [mg L <sup>-1</sup> ]	300
Temperatura [°C]	35

La presente memoria de título se encarga de la medición de pH y sólidos en suspensión, quedando fuera otros parámetros aplicables mostrados en la Tabla 21, como la cantidad de aceites y grasas en la fase líquida, hidrocarburos totales y poder espumógeno.

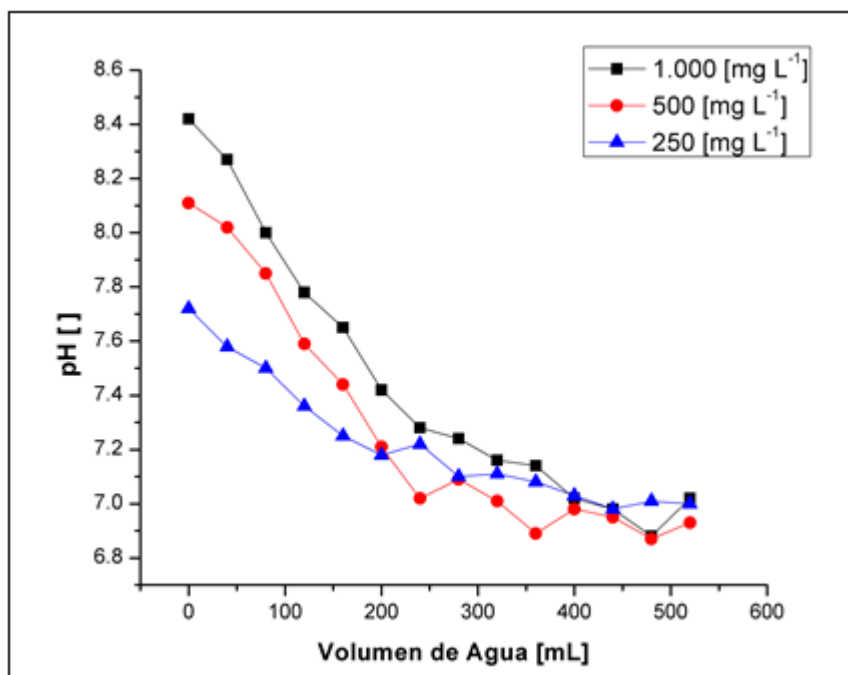
### 4.2.1. pH

El pH de la solución es una variable de importancia debido a que éste tiene un efecto sobre la estructura de los surfactantes (como se señaló en la sección 2.1.1.2), por lo tanto también en su desempeño en la remoción de aceites y grasas, y sobre la química de superficie de los óxidos de hierro al ser anfóteros (como fue señalado en la sección 2.2.3). A pesar de lo anterior, se decidió no modificar el pH de la solución debido a que éste podría indicar de forma indirecta la presencia de surfactantes en solución, sirviendo como parámetro de control del proceso, así como también para lograr un esclarecimiento acerca de si el RIL cumple las características exigidas por el Decreto Supremo N°609/98 sin la adición de modificadores de pH. Por lo tanto, en esta sección se expone

cómo varía el pH natural del sistema al modificar otras variables: concentración de surfactante, tiempo de contacto entre surfactante y residuo sólido y tipo de surfactante.

#### 4.2.1.1. Variación de Concentración de Surfactante

Experimentalmente se encontró que el pH del sistema cambia con la adición de surfactante. La variación de pH con la concentración de Lauril Éter Sulfato de Sodio con tiempo de contacto de 1 hora, el cual es un resultado representativo del comportamiento general de los sistemas de estudio, puede verse en la Figura 34, mientras que la variación del pH de la solución con los demás surfactantes puede verse en el Anexo 7.7.1.

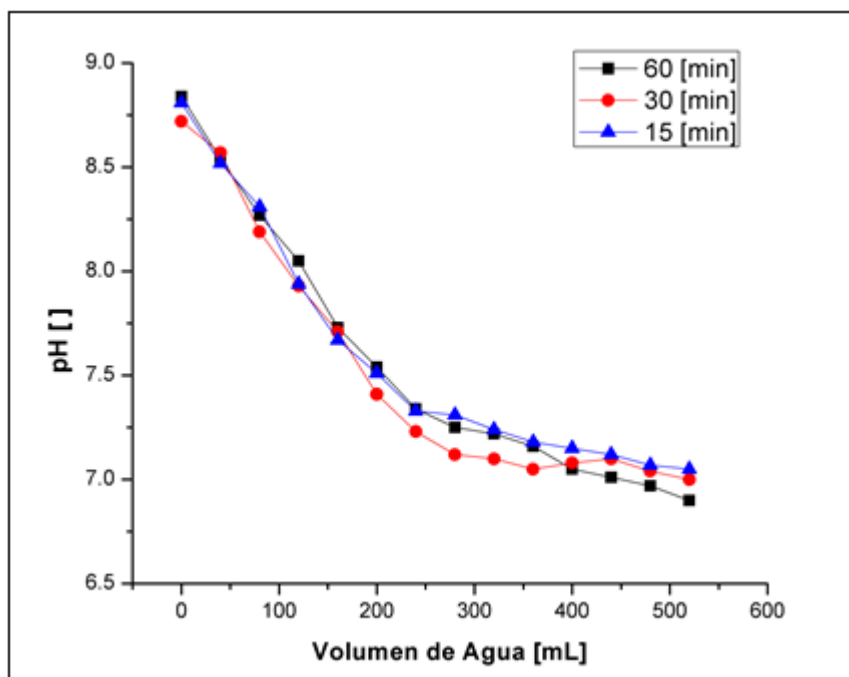


**Figura 34: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 1 hora.**

Como puede verse en la Figura 34, el pH de la solución aumenta con la concentración de surfactante en el sistema, por lo menos dentro de las primeras etapas de contacto con agua. Esto indica, entonces, que el pH podría indicar de manera cualitativa o cuantitativa la concentración de surfactante en solución, al menos durante las etapas iniciales de contacto con agua. Adicionalmente, para todas las concentraciones de surfactante probadas, el pH disminuyó al aumentar el número de etapas de contacto con agua, lo cual reafirma la hipótesis de una correlación entre el pH de la solución y la concentración de surfactante.

#### 4.2.1.2. Variación de Tiempo de Contacto

La variación del pH con el tiempo de contacto entre la solución de surfactante y el residuo sólido puede verse en el Anexo 7.7.2, y un resultado representativo puede verse en la Figura 35.

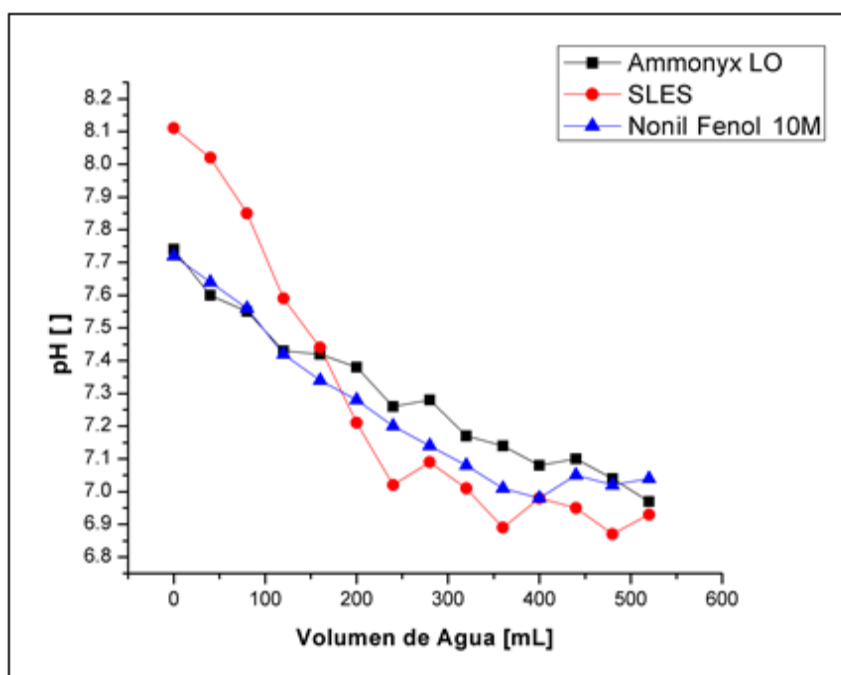


**Figura 35: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx LO® a diferentes tiempos de contacto y con una concentración de 1.000 mg L<sup>-1</sup>.**

Entre las curvas presentadas en la Figura 35, las cuales representan a un mismo tipo de surfactante a una concentración fija, el error relativo máximo entre los puntos de las curvas correspondió a un 5%, por lo que se puede considerar que el pH de la solución es insensible con respecto al tiempo de contacto entre el desecho siderúrgico y la solución de surfactante. Los pequeños errores relativos obtenidos pueden ser atribuidos a diferencias en la dosificación de los reactivos, o bien, a la heterogeneidad de la materia prima. La misma observación se extiende a los demás sistemas de estudio, cuyos resultados pueden verse en el Anexo 7.7.2.

#### **4.2.1.3. Variación del Tipo de Surfactante**

Los resultados de variación del pH como función del tipo de surfactante utilizado para la remoción de grasas y aceites pueden verse completamente en el Anexo 7.7.3. En este caso, los resultados obtenidos fueron discordantes entre sí, aunque existió una tendencia mayoritaria en el orden de sensibilidad del pH de los sistemas de estudio con el tipo de surfactante empleado, lo cual se muestra en la Figura 36.



**Figura 36: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de todos los surfactantes, con 60 minutos de tiempo de contacto y con una concentración de 500 mg L<sup>-1</sup>.**

Como puede verse en la Figura 36, la mayor alza de pH se da mayoritariamente empleando Lauril Éter Sulfato de Sodio como surfactante; aunque, en otros casos, la mayor alza se dio utilizando Ammonyx LO® como surfactante, lo cual puede verse en el Anexo 7.7.3. Estos resultados no muestran una correlación clara entre el tipo de surfactante empleado y el pH de la solución, por lo cual no se pueden generalizar los resultados. Lo anterior hace que la estimación de la concentración de surfactante presente en el sistema a partir del pH de la solución sea difícil, pues el pH del sistema parece depender de variables adicionales, o bien, la relación con cada uno de los surfactantes de estudio es no lineal. Por ello, se desaconseja el uso del pH como parámetro de control del proceso.

#### 4.2.1.4. Discusión Parcial de Resultados

En todos los experimentos la adición de la solución de surfactante provocó un cambio notorio en el pH del sistema, desplazándolo hacia un medio más alcalino. A medida que se aumentó el número de etapas de contacto del sólido con agua, removiendo la fase líquida tras cada etapa, el pH del sistema fue decayendo hasta alcanzar un pH similar a la neutralidad, lo cual es esperado para un sistema donde sólo hay agua en la fase líquida. Además, se observó que al variar la concentración de la solución de surfactante el pH de la solución aumentó, como se expuso en la sección 4.2.1.1. Juntando ambas observaciones experimentales, se planteó como hipótesis que el pH podría servir para la medición de forma implícita de la cantidad de surfactante remanente en el sistema, sirviendo así como un parámetro de control del proceso. No obstante, al variar el tipo de surfactante presente en el sistema, lo cual se presentó en la 4.2.1.3, se encontraron resultados contradictorios entre los sistemas de estudio, pues la sensibilidad del pH de la solución con la concentración de surfactante parece depender del tipo de surfactante, o bien, el análisis hecho se encuentra demasiado



simplificado. Por ello, se desaconseja el uso del pH como parámetro de control del proceso en la estimación de concentración de surfactante en la fase líquida.

Con respecto al Decreto Supremo N°609/98, se encontró que el pH de la solución cumple la normativa para todos los casos de estudio, independientemente del número de etapas de contacto con agua empleadas. Por lo tanto, y sólo considerando este criterio, el proceso puede ser llevado a cabo con cualquiera de las combinaciones de concentración de surfactante, tiempo de contacto y tipo de surfactante probados de forma experimental.

#### **4.2.2. Sólidos en Suspensión y Turbidez**

Puesto que la adición de surfactantes puede estabilizar a los sólidos coloidales en suspensión, efecto que fue expuesto en la sección 2.1.1.3, y que éste es un aspecto normado en el Decreto Supremo N°609/98, resulta relevante la medición de la cantidad de sólidos en suspensión de los sistemas de estudio. Los sólidos en suspensión pueden ser medidos directamente, según se señala en la sección 3.2.2.1, y también de forma implícita, considerando la turbidez de la fase líquida del sistema, la cual está en relación directa con los sólidos suspendidos del sistema, según se expone en la sección 3.2.2.2. La agencia de protección ambiental de Estados Unidos (USEPA) recomienda la medición de sólidos en suspensión a través de métodos gravimétricos y el proveedor del método de medición de sólidos en suspensión (HACH) señala que la estimación espectrofotométrica de sólidos en suspensión provee resultados cualitativos y que la medición de éstos depende de la matriz [130]. Por lo tanto, la medición indirecta de sólidos en suspensión, a través de la turbidez, ofrece la posibilidad de que los resultados no dependan de la matriz en la cual están suspendidos los sólidos y, adicionalmente, permite la medición de este parámetro en línea [131].

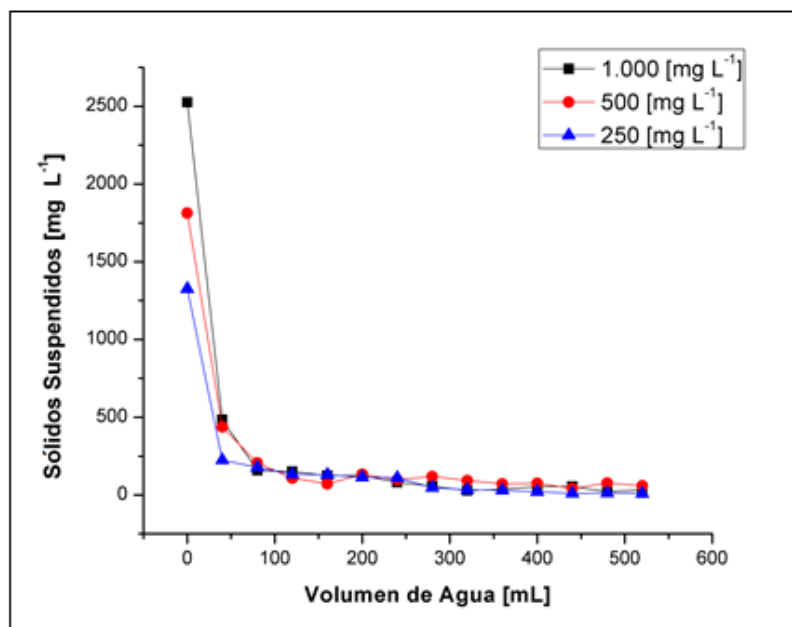
Desde el punto de vista del proceso global, se debe minimizar la cantidad de sólidos en suspensión de la fase líquida por dos motivos:

1. La existencia de sólidos en suspensión estabilizados en la fase líquida hace que éstos no puedan ser utilizados en la producción de cloruro férrico, pues la fase líquida será descartada. Por lo tanto, la estabilización de sólidos hace que haya una pérdida de materia prima potencialmente útil.
2. El Decreto Supremo N°609/98 establece un máximo para la concentración de sólidos en suspensión para la descarga de RILes a sistemas de alcantarillado. Por lo que, en caso de que éstos sean excedidos, se debe proceder con operaciones abatimiento de sólidos, para dar con los requerimientos del decreto. Esto último, entonces, implicaría mayores costos del proceso, por lo que se debe minimizar la cantidad de sólidos en suspensión.

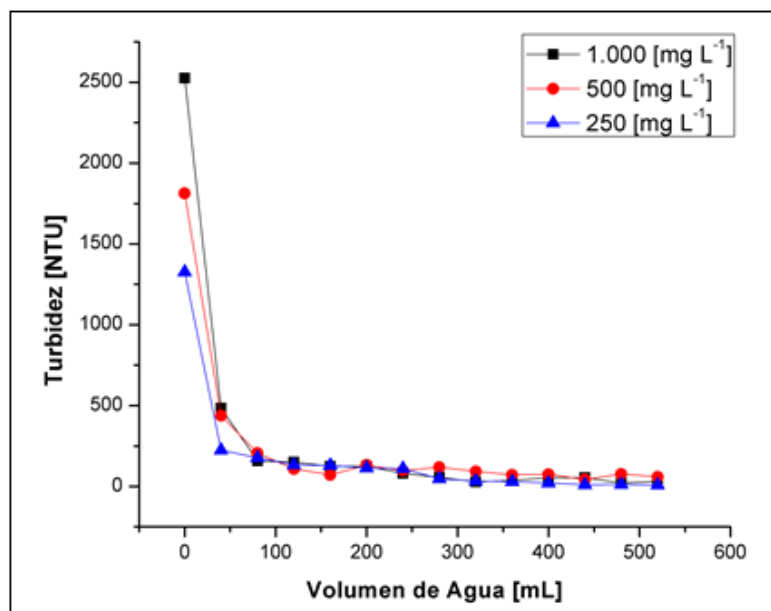
Considerando lo anteriormente expuesto, en esta sección se muestran los resultados variación de sólidos suspendidos y turbidez de la fase líquida frente a 3 parámetros: concentración de surfactante, tiempo de contacto entre sólido y la solución de surfactante y tipo de surfactante utilizado. Se busca la minimización de sólidos en suspensión y corroborar, o descartar, la relación entre turbidez y sólidos en suspensión para los sistemas de estudio.

##### **4.2.2.1. Variación de la Concentración de Surfactante**

La variación de los sólidos en suspensión y turbidez con respecto a la concentración de surfactante puede verse en el Anexo 7.8.1.1 y el Anexo 7.8.2.1, respectivamente, y resultados representativos del comportamiento general pueden verse en la Figura 37 y la Figura 38.



**Figura 37: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES), con 60 minutos de tiempo de contacto y a diferentes concentraciones de surfactante.**



**Figura 38: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 60 minutos.**

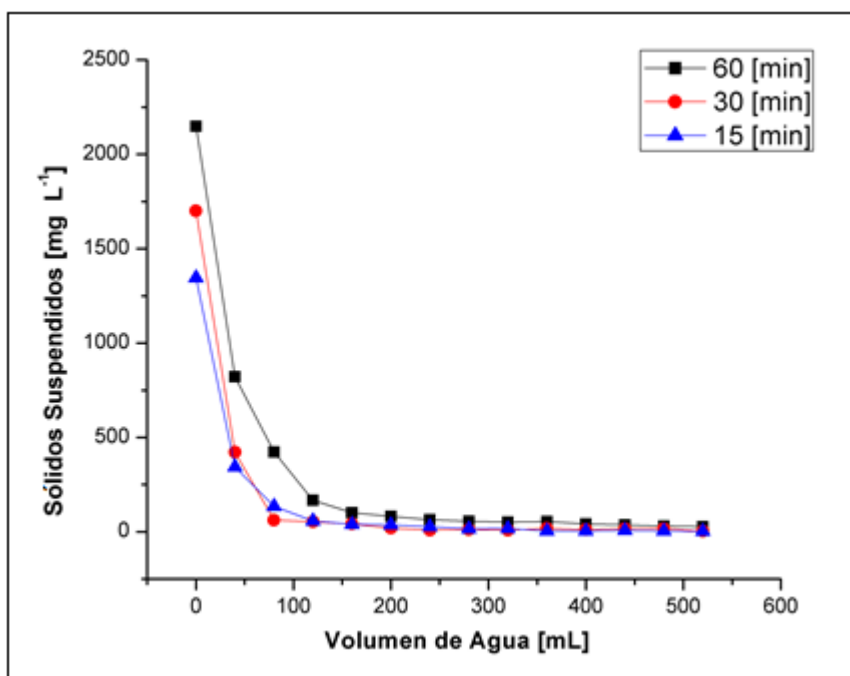
Como puede verse en la Figura 37, los sólidos suspendidos disminuyen de forma no lineal con el aumento del número de etapas de contacto con agua. Esto es un resultado esperado, pues la fase líquida es eliminada tras cada etapa de contacto de agua con el desecho siderúrgico, por lo cual

disminuye la cantidad de surfactante en solución con el número de etapas de contacto con agua y, por consiguiente, también disminuye la capacidad del sistema para estabilizar sólidos coloidales en la fase líquida. Por el mismo motivo, y como puede verse en la Figura 37, los sólidos en suspensión aumentan al aumentar la concentración de surfactante. Por ello, resulta deseable llevar a cabo el proceso a bajas concentraciones de surfactante para impedir las pérdidas de sólidos en la fase líquida y minimizar costos asociados a tratamiento de agua para la descarga de efluentes a alcantarillado.

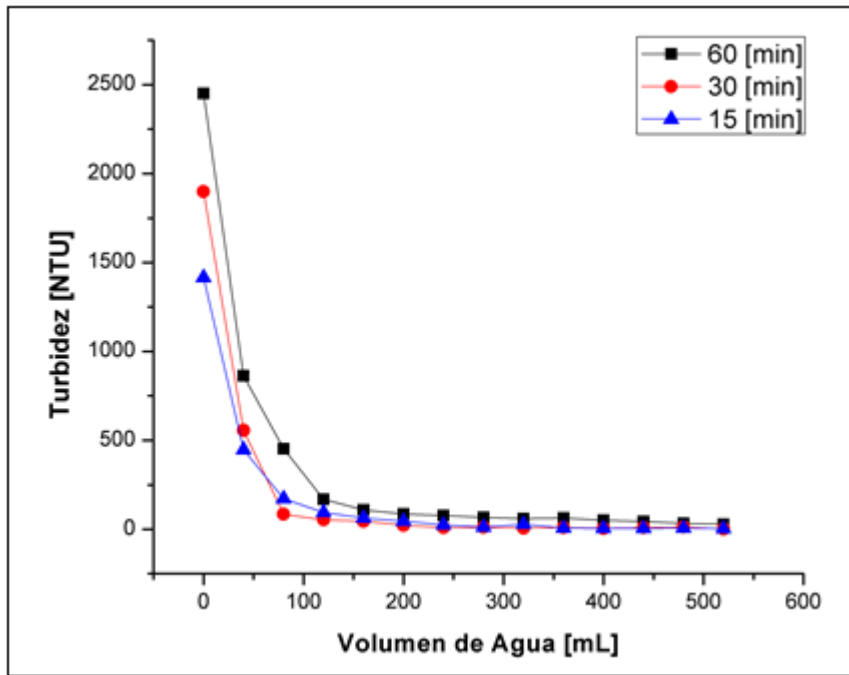
Por otra parte, al comparar la Figura 37 y la Figura 38, se puede notar que la turbidez es proporcional a la cantidad de sólidos en suspensión o, al menos, ambos parámetros se comportan de forma similar de forma cualitativa, tanto en forma como en magnitud, lo que muestra una correlación entre ambas propiedades en los sistemas de estudio.

#### 4.2.2.2. Variación del Tiempo de Contacto

Los resultados de turbidez y sólidos en suspensión de la fase líquida con respecto al tiempo de contacto entre la solución de surfactante y el residuo sólido pueden verse en el Anexo 7.8.1.2 y el Anexo 7.8.2.2, respectivamente. Un resultado representativo para los sólidos en suspensión y la turbidez en función del tiempo de contacto puede verse en la Figura 39 y la Figura 40.



**Figura 39: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M a una concentración de 1.000 mg L<sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.**



**Figura 40: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M a una concentración de  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$  y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.**

En la Figura 39 y la Figura 40 se muestra que tanto la turbidez como los sólidos en suspensión aumentan con el tiempo de contacto entre el residuo sólido y la solución de surfactante. Este aumento indica que la adsorción de surfactante a la superficie sólida no se encuentra en estado estacionario, este último no ocurre en el sistema para ninguna combinación de tipo de surfactante y concentración probadas de forma experimental.

Desde un punto de vista general, resulta favorable la operación del proceso con tiempos cortos, ya que se evita el exceso de sólidos en suspensión. Esta observación queda sujeta a la variación de otras propiedades del sistema con el tiempo de contacto.

Al comparar la turbidez y sólidos en suspensión, al igual que en otros casos, puede notarse que ambos parámetros parecen fuertemente relacionados exhibiendo un comportamiento similar en cuanto a la forma de las curvas en función de las etapas de contacto con agua.

#### **4.2.2.3. Variación del Tipo de Surfactante**

Los resultados de variación de los sólidos en suspensión y la turbidez de la fase líquida con el tipo de surfactante empleado pueden verse en el Anexo 7.8.1.3 y el Anexo 7.8.2.3, respectivamente. En términos generales, todos los sistemas de estudio se comportaron de forma similar, por lo que se muestra un resultado representativo en la Figura 41 y la Figura 42.

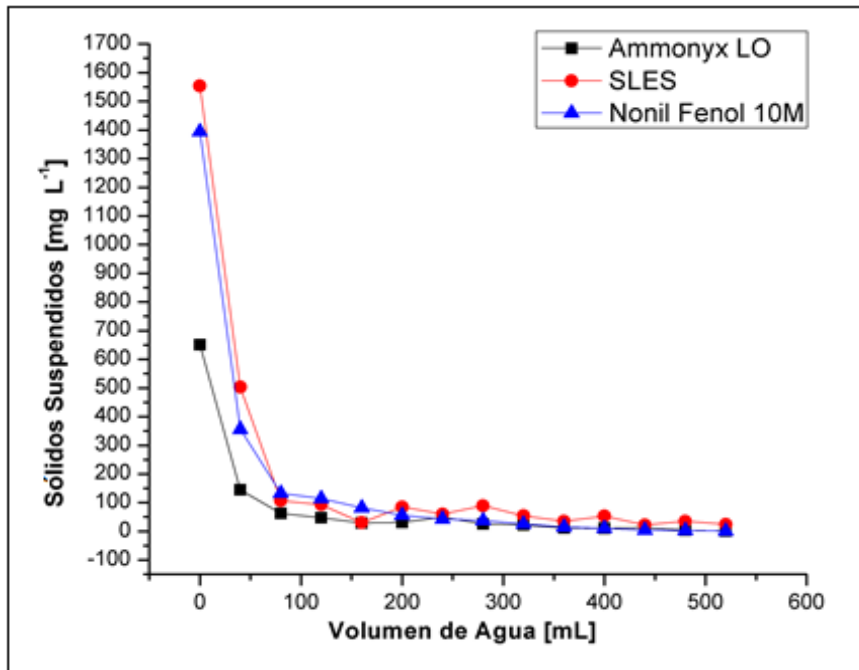


Figura 41: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 500 mg L<sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 60 minutos.

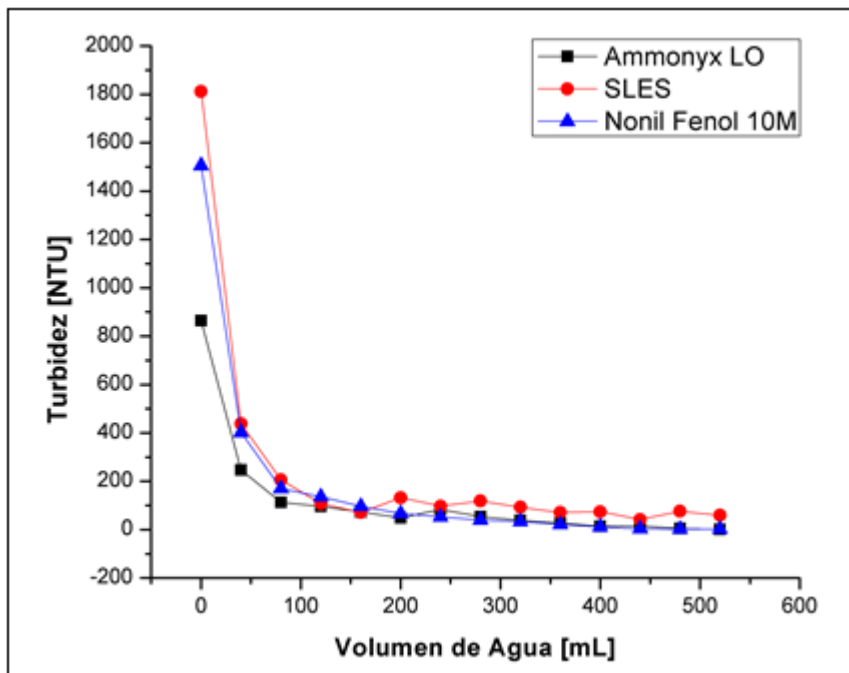


Figura 42: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 500 mg L<sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 60 minutos.

Como puede verse en la Figura 41, se puede establecer que el orden de estabilidad de sólidos suspendidos aumenta de la siguiente forma: Ammonyx LO® < Nonil Fenol 10M ≤ Lauril Éster Sulfato de Sodio. Para la interpretación del resultado obtenido deben hacerse varias consideraciones:

1. Para la evaluación de la afinidad entre un surfactante y una superficie sólida debe considerarse el punto de carga cero del mineral, lo que puede verse en la Tabla 7. No obstante, entre los óxidos listados en la Tabla 7, se encuentran sólo hematita, maghemita y magnetita, que en conjunto, y según la Tabla 18, corresponden sólo a un 36,9% en masa del residuo siderúrgico. En la literatura no se encontraron valores para el punto de carga cero de wustita, que es el principal componente del residuo sólido, por lo que en lo posterior se asume que este mineral se comporta similar, en cuanto a química de superficie, que los tres óxidos nombrados con anterioridad.
2. En los experimentos trabajó con un pH básico, como puede verse en el Anexo 7.7, por lo que los sólidos se pueden considerar con una carga superficial negativa, ya que el punto de carga cero de los óxidos de hierro es similar a 7, como se muestra en la Tabla 7.
3. Ammonyx LO® es un surfactante que es catiónico o no iónico, dependiendo del pH del sistema. Suponiendo que sus propiedades están establecidas principalmente por el comportamiento del óxido de lauramina, que es su principal componente activo (como se muestra en la Tabla 9), entonces se puede establecer que en el rango de pH de operación el surfactante se encontró principalmente en su forma no iónica, pues las soluciones de óxido de lauramina en forma micelar son prácticamente catiónicas cuando el pH es menor a 4 y casi totalmente no iónicas cuando el pH es superior a 7,5 [132].
4. En el caso de Ammonyx LO®, alrededor de un 33% en masa corresponde de forma efectiva a surfactante, por lo que, en comparación a los otros dos surfactantes probados, el porcentaje en masa activo de la solución de surfactante es menor.

Con las consideraciones anteriores se puede explicar el porqué de la menor cantidad de sólidos en suspensión de Ammonyx LO®, pues, por una parte se debería esperar que, si el surfactante se encontrara en su forma catiónica, hubiera una gran afinidad entre la superficie con carga negativa de los óxidos de hierro y el surfactante, pero al pH de trabajo esto no fue así; además, los componentes superficialmente activos de Ammonyx LO® se dosificaron en menor cantidad que los demás surfactantes, por lo que es esperable que la estabilización de sólidos sea menor, pues hay menos concentración de surfactante en el sistema.

Con respecto al desempeño de Lauril Éster Sulfato de Sodio y Nonil Fenol 10M, se deben hacer las siguientes consideraciones:

1. Según la estructura química de Lauril Éster Sulfato de Sodio, expuesta en la Figura 12, el surfactante en solución es aniónico y, por lo tanto, su adsorción en una superficie similarmente cargada debería ser con el grupo apolar en dirección a la fase acuosa, haciendo una barrera eléctrica que impide la agregación de las partículas, ya que las superficies están similarmente cargadas, estabilizando así los sólidos en suspensión.
2. Según la estructura química de Nonil Fenol 10M, mostrada en la Figura 13, la adsorción con óxidos de hierro cargados negativamente debería producirse con la cadena hidrofóbica del surfactante, pues la cadena hidrofílica de polioxietileno es un dipolo negativo de la

molécula. La cadena hidrofílica, entonces, se debería extender hacia la solución acuosa, produciendo una barrera estérica que impide la agregación de sólidos.

Tanto la adsorción de Lauril Éter Sulfato de Sodio como la de Nonil Fenol 10M es probablemente producida por la interacción no polar con la superficie de los óxidos de hierro, y, en ambos casos, son producidas barreras que impiden la agregación de partículas, formando suspensiones coloidales estables. Entonces, la estabilización, comparativamente, debería ser similar y las diferencias entre ellas ocurren por la fuerza relativa de dichas barreras, aspecto que no puede ser evaluado con la metodología utilizada en la presente memoria.

Considerando las características del sistema, y sólo desde el punto de vista de los sólidos en suspensión, es deseable escoger Ammonyx LO® como surfactante de trabajo, pues presenta menos estabilización de sólidos en suspensión que Lauril Éter Sulfato de Sodio y Nonil Fenol 10M.

Por último, y al igual que en las secciones precedentes, al observar la Figura 41 y la Figura 42 puede notarse una similitud en la forma de las curvas, por lo que la turbidez se perfila como un buen indicador implícito de los sólidos en suspensión, al menos cualitativamente.

#### 4.2.2.4. Discusión Parcial de Resultados

En las secciones anteriores se mostró que, desde el punto de vista de los sólidos en suspensión y la turbidez, es deseable trabajar a bajas concentraciones de surfactante, con tiempos cortos de contacto entre el sólido y la fase líquida con surfactante y utilizando el surfactante Ammonyx LO®, pues éste estabiliza menos a los sólidos en suspensión. No obstante, estas condiciones deben ser estar también sujetas a la efectividad en la remoción de aceites y grasas desde la superficie de los sólidos, aspecto que no se ha considerado hasta ahora en el análisis. Adicionalmente, resulta de relevancia el control del pH del proceso, pues las características de la superficie, que es anfótera, dependen del mismo y, por consiguiente, la estabilización de sólidos también depende del pH del sistema.

De acuerdo al Decreto Supremo N°609/98, el límite de sólidos en suspensión para la descarga de RILes en alcantarillado es 300 mg L<sup>-1</sup>. En el Anexo 7.8.3 se muestra la variación de los sólidos en suspensión de los diferentes experimentos considerando la descarga de RILes a un estanque común, previo a su descarga a alcantarillado. Así, puede establecerse un volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes mínimo para el cumplimiento del Decreto Supremo N°609/98, lo que se muestra la Tabla 22.

**Tabla 22: Volumen de agua (en mL) utilizado para la remoción de surfactante necesario para el cumplimiento del Decreto Supremo N°609/98 relativo a sólidos en suspensión.**

Tipo de Surfactante	Concentración de Surfactante [mg L <sup>-1</sup> ]	Tiempo de Contacto [min]		
		60	30	15
Ammonyx LO®	1.000	400	280	160
	500	80	40	40
	250	0	0	0
Lauril Éter Sulfato de Sodio	1.000	400	320	280
	500	320	200	200
	250	200	160	160

**Tabla 22(cont.): Volumen de agua (en mL) utilizado para la remoción de surfactante necesario para el cumplimiento del Decreto Supremo N°609/98 relativo a sólidos en suspensión.**

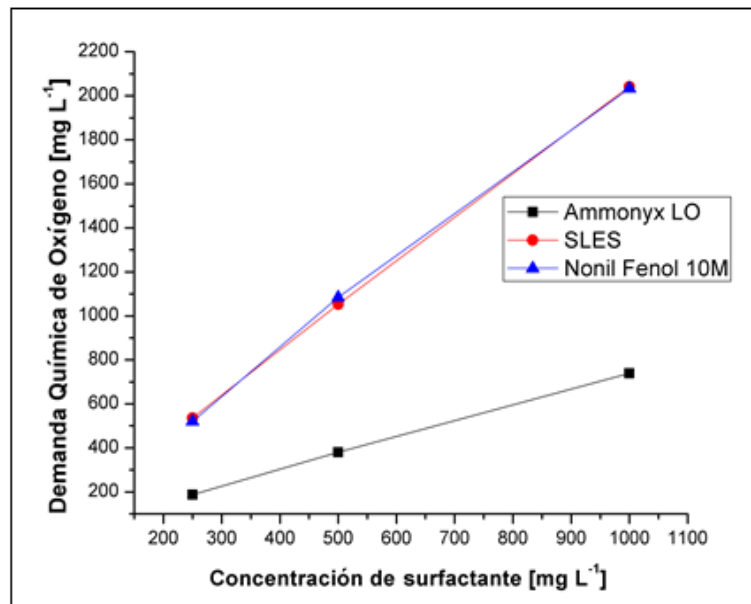
Tipo de Surfactante	Concentración de Surfactante [mg L <sup>-1</sup> ]	Tiempo de Contacto [min]		
		60	30	15
Nonil Fenol 10M	1.000	520	280	240
	500	280	160	120
	250	200	120	120

De acuerdo a la Tabla 22, y respetando la concentración de sólidos utilizada en los experimentos, el RIL puede ser descargado de forma directa al alcantarillado sólo con la utilización de Ammonyx LO® con una concentración de 250 mg L<sup>-1</sup>, mientras que las demás alternativas no cumplen con la normativa sin más etapas de contacto con agua, las cuales deben contemplarse sólo si se demuestra la existencia de surfactante remanente en la fase sólida.

Por último, se estableció que la turbidez está en correlación con los sólidos en suspensión, por lo que ésta puede ser utilizada como una variable del proceso para determinar de forma implícita la cantidad de sólidos en suspensión del sistema, permitiendo así la estimación en línea de la cantidad de sólidos en suspensión en la fase líquida, como también la obtención de medidas que no dependan de la matriz de agua utilizada en el proceso.

#### 4.2.3. Demanda Química de Oxígeno

Como se señaló en la sección 3.2.2.3, la demanda química de oxígeno (DQO) es una medida de la cantidad de materia oxidable de un material. Puesto que el método analítico oxida la materia orgánica, se utilizó este parámetro para la cuantificación, de forma indirecta, de la cantidad de surfactante presente en la fase líquida de los experimentos. Primeramente, se midió la DQO de las soluciones de surfactantes utilizadas, lo cual se presenta en la Figura 43.



**Figura 43: DQO como función de la concentración de la solución de surfactante.**

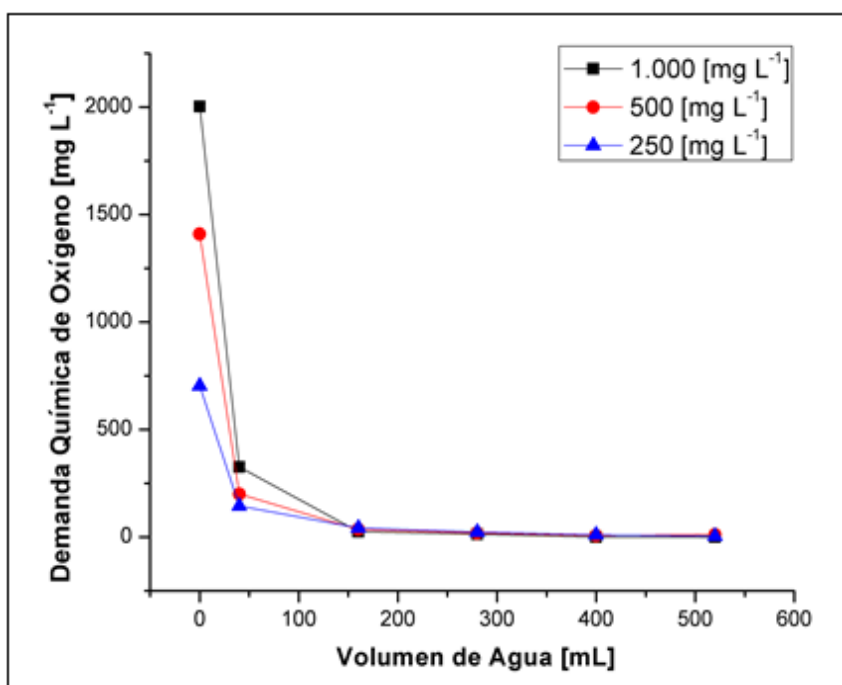


Como se muestra en la Figura 43, las soluciones de Nonil Fenol 10M y Lauril Éter Sulfato de Sodio tienen mayor DQO que las soluciones de Ammonyx LO®, lo que es esperado pues Ammonyx LO® tiene menor cantidad de material superficialmente activo que los demás surfactantes, lo cual se expone en la Tabla 9.

En esta sección se muestra la dependencia de la DQO con la concentración de surfactante, el tiempo de contacto entre el surfactante y el desecho siderúrgico y el tipo de surfactante utilizado. Se busca establecer cuántas etapas de contacto con agua son necesarias para que la fase líquida esté libre de surfactante, ya que los surfactantes en general actúan como inhibidores de la corrosión en metales u óxidos de metales, es decir, impiden su disolución [133].

#### 4.3.4.1. Variación de la Concentración de Surfactante

Los resultados de variación de la DQO en la fase líquida con la concentración de surfactante empleado pueden verse en el Anexo 7.9.1. Todos los sistemas de estudio se comportaron de forma similar, por lo que se muestra un resultado representativo en la Figura 44.



**Figura 44: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Nonil Fenol 10M a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 15 minutos.**

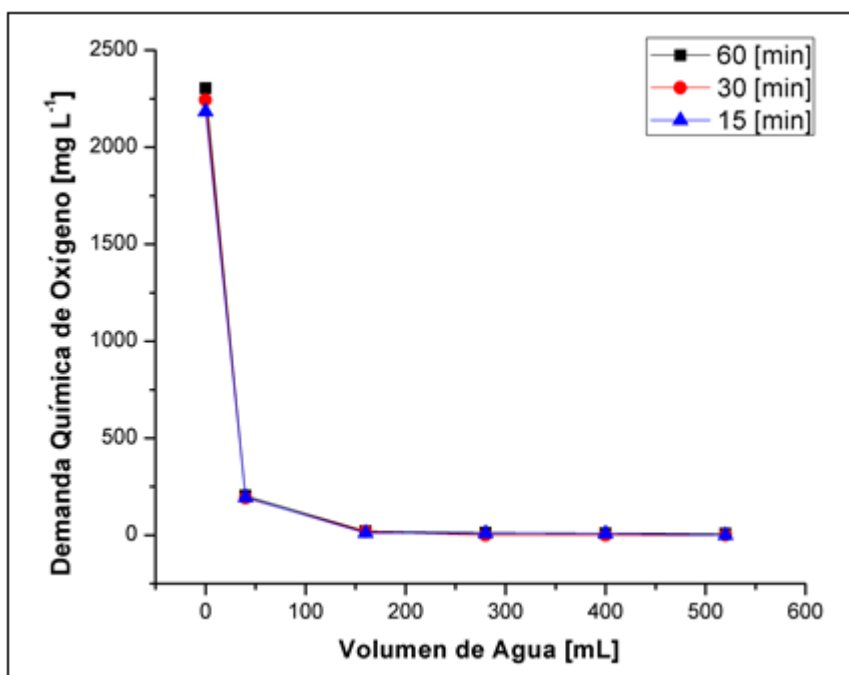
Como puede verse en la Figura 44, la demanda química de oxígeno, es decir, la cantidad de material oxidable del sistema, disminuye de forma exponencial con el número de etapas de contacto con agua. La concentración de surfactante hace que la DQO se eleve inicialmente, pues, como se muestra en la Figura 43, la DQO de la solución crece con la concentración de surfactante en solución. A medida que ocurren las sucesivas etapas de contacto con agua el surfactante es

eliminado del sistema, haciendo que las curvas de concentración de surfactante se aproximen y tiendan a valor 0. Esto último es un resultado esperado, pues la fase líquida de los experimentos, rica en surfactante, es eliminada tras cada etapa de contacto con agua, removiendo así el surfactante presente en el sistema.

Los valores de DQO de la fase líquida son similares, en cuanto a magnitud, a aquéllos reportados en la Figura 43 en el punto donde el volumen de agua utilizada es 0, es decir, donde la fase líquida está compuesta principalmente por la solución de surfactante. Las pequeñas variaciones pueden ser atribuidas a los sólidos en suspensión susceptibles a oxidación y a aceites y grasas solubilizados a nivel micelar.

#### 4.3.4.2. Variación del Tiempo de Contacto

Los resultados de variación de la DQO de la fase líquida con el tiempo de contacto entre la solución de surfactante y el residuo siderúrgico pueden verse en el Anexo 7.9.2. En términos generales, todos los sistemas de estudio presentaron variaciones similares con el tiempo de concentración, por lo que se muestra sólo un resultado representativo en la Figura 45.



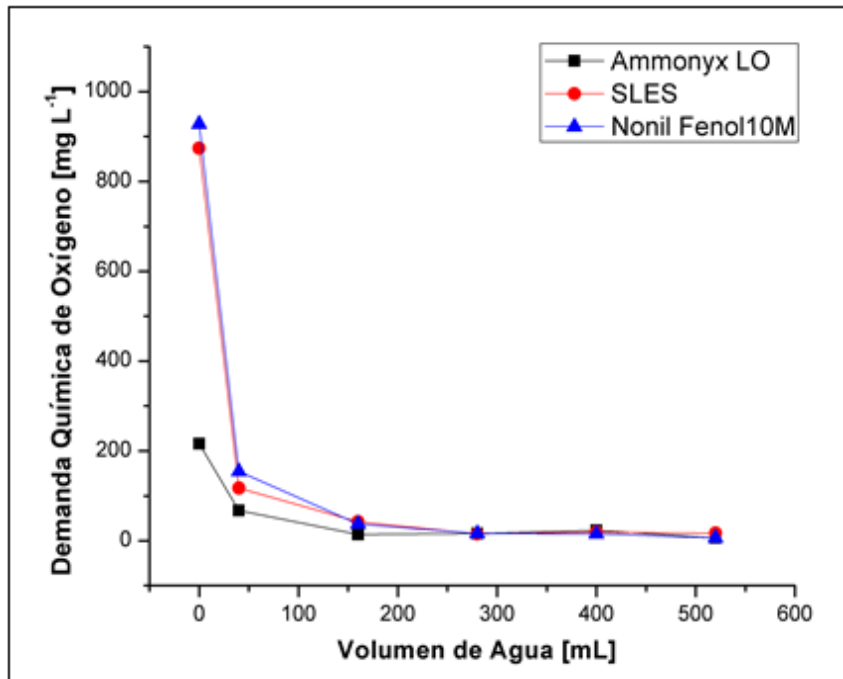
**Figura 45: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a una concentración de 1.000 mg L<sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.**

En la Figura 45 se muestra que las curvas de diferentes tiempos de contacto son similares en forma y magnitud, existiendo, en algunos casos, algunas diferencias, las cuales podrían ser atribuidas a aceites y grasas solubilizadas y a sólidos en suspensión (característica que se mostró que depende del tiempo de contacto), ya que los sólidos están compuestos de óxidos de hierro, los cuales, salvo

el caso de maghemita y hematita, son oxidables, pues en estas especies el hierro se encuentra en su estado ferroso.

#### 4.3.4.3. Variación del Tipo de Surfactante

Los resultados de la dependencia de la DQO de la fase líquida con el tipo de surfactante utilizado pueden verse en el 7.9.3, un resultado representativo de los sistemas puede verse en la Figura 46.



**Figura 46: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 250 mg L<sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 60 minutos.**

Como puede verse en la Figura 46, los resultados obtenidos al variar el tipo de surfactante, a una igual concentración y tiempo de contacto, son coincidentes con la Figura 43, mostrando que Ammonyx LO® posee una menor DQO que Lauril Éter Sulfato de Sodio y Nonil Fenol 10M, pues los componentes activos de Ammonyx LO® se encuentra en menor proporción que los de los 2 surfactantes anteriormente nombrados.

#### 4.3.4.4. Discusión Parcial de Resultados

En las secciones precedentes se muestra que la DQO de la fase acuosa varía de forma directa con la cantidad de surfactante añadido, que ésta es prácticamente independiente del tiempo de contacto entre el desecho siderúrgico y la solución de surfactante y es menor para el caso de Ammonyx LO® en comparación al resto de surfactantes de estudio. Los resultados obtenidos tras el contacto con el residuo siderúrgico, donde la fase líquida en contacto con el desecho tiene sólo surfactante, son similares en magnitud a aquéllos de las soluciones de surfactante sin haber estado en contacto con el desecho siderúrgico, lo cual tiene las siguientes implicancias:

1. La contribución de sólidos en suspensión y aceites y grasas a la DQO es despreciable, por lo que ésta no es un buen indicador de aceites y grasas solubilizados en este tipo de sistemas, al menos a las condiciones experimentales utilizadas.
2. Se muestra una fuerte correlación entre la DQO y la concentración de surfactante, al menos cuando no ha habido etapas de contacto con agua. Lo anterior indica que la DQO es un buen indicador indirecto de la cantidad de surfactante remanente en solución para los sistemas de trabajo.

En cuanto al número de etapas necesarias para asegurar la remoción del surfactante del sistema, para evitar la disminución de la eficiencia de etapas posteriores, se obtuvo que el volumen de agua necesario para lograr la disminución del 95% de la DQO desde su valor inicial, para todos los casos de estudio, correspondió a 160 mL, salvo pocas excepciones donde correspondió a 200 mL.

A pesar de los resultados obtenidos, los surfactantes tienden a adsorberse en las interfases del sistema y, dado que las muestras para analizar DQO fueron obtenidas desde el seno de fluido y bajo agitación, se requiere mayor investigación en cuanto a la relación entre DQO y concentración de surfactantes, particularmente en los casos en los cuales la concentración de surfactante es menor que la CMC, ya que bajo ésta no existen micelas en el seno del fluido.

#### **4.2.4. Aceites y Grasas**

Como se señaló en la sección 1.3, se presume que los aceites y grasas en la superficie del residuo siderúrgico son los responsables de la lenta disolución de los óxidos de hierro en ácido clorhídrico. Por ello, su eliminación y cuantificación resultan de importancia, lo cual se realizó según la metodología establecida en la sección 3.2.3. Los resultados obtenidos bajo las diferentes condiciones experimentales se muestran en las secciones posteriores.

##### **4.2.4.1. Variación de la Concentración de Surfactante**

Los resultados obtenidos en cuanto a aceites y grasas residuales en la fase sólida tras la etapa de eliminación de aceites y grasas, variando la concentración de surfactante, pueden verse en la Figura 47, en la Figura 48 y la Figura 49.

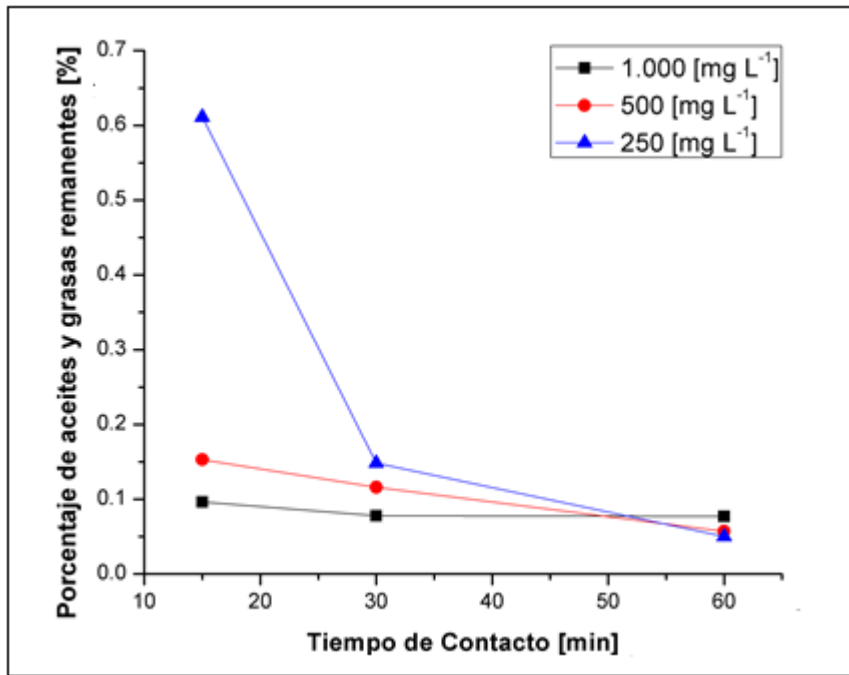


Figura 47: Porcentaje de aceites y grasas remanentes en la fase sólida como función del tiempo de contacto entre el desecho siderúrgico y la solución de Ammonyx LO® a diferentes concentraciones.

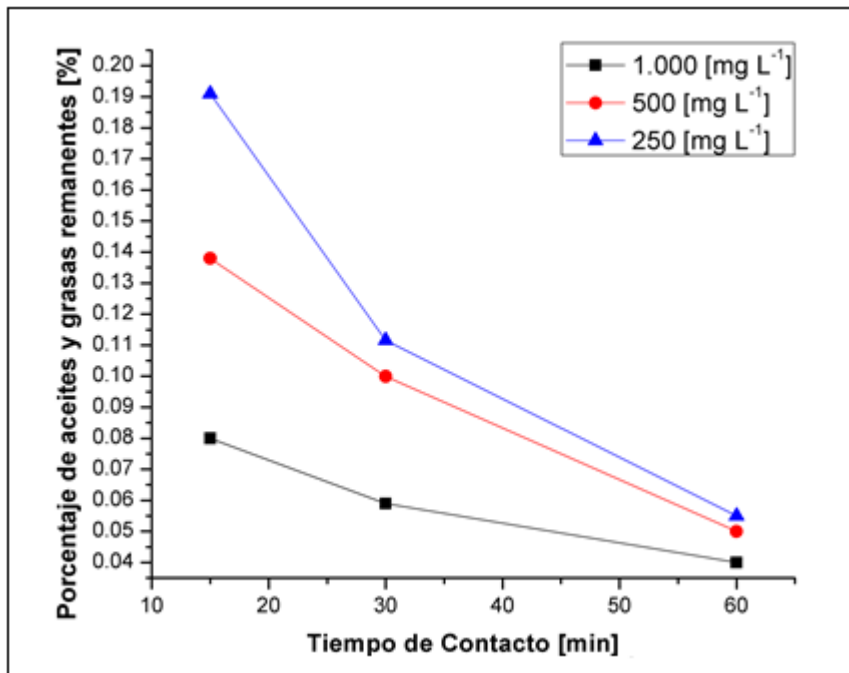
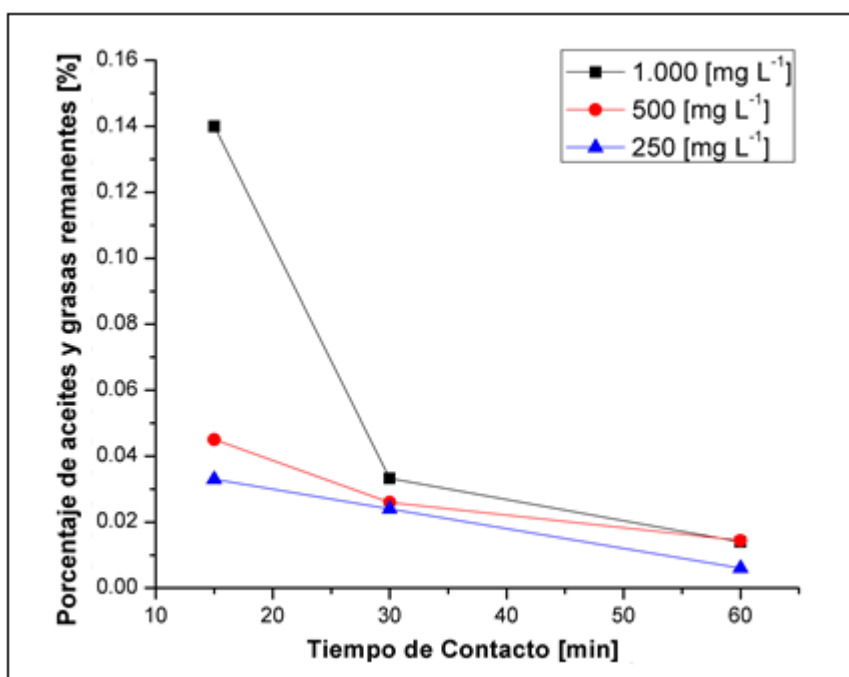


Figura 48: Porcentaje de aceites y grasas remanentes en la fase sólida como función del tiempo de contacto entre el desecho siderúrgico y la solución de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a diferentes concentraciones.



**Figura 49: Porcentaje de aceites y grasas remanentes en la fase sólida como función del tiempo de contacto entre el desecho siderúrgico y la solución de Nonil Fenol 10M a diferentes concentraciones.**

Como puede verse en la Figura 47, el aumentar el tiempo de contacto entre el desecho siderúrgico y la solución Ammonyx LO®, para cualquier concentración de surfactante, resulta en una disminución de aceites y grasas remanentes en el sólido. Este resultado es coincidente con lo esperado para un proceso que no está en equilibrio; más aún, al analizar los puntos obtenidos a 60 minutos se puede notar que éstos se asemejan en magnitud (con una diferencia máxima del 0,027%), lo cual apoya la hipótesis de que el proceso se acerca a un equilibrio.

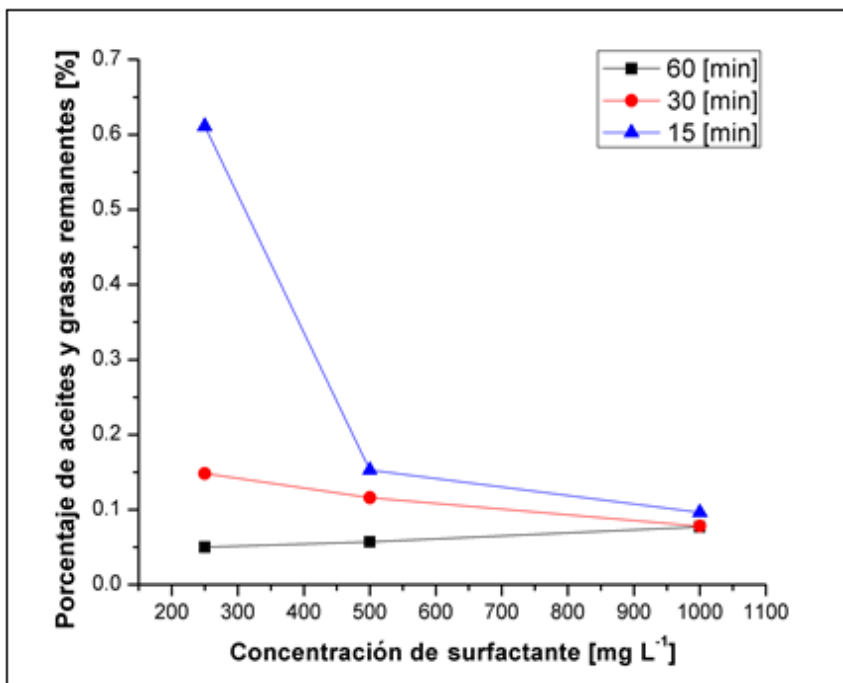
Con respecto a la Figura 48, el aumento del tiempo de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de Lauril Éter Sulfato de Sodio, para cualquier concentración de surfactante, provoca una disminución en la cantidad de aceites y grasas remanentes en el sólido. Al igual que el caso anterior, los resultados son coincidentes con lo esperado para un proceso que se acerca al equilibrio, ya que las diferencias entre cada una de las curvas de concentración se hacen cada vez menores con el tiempo de contacto.

En cuanto a la Figura 49, y al igual que los casos anteriores, el aumento del tiempo de contacto logra una mayor remoción de aceites y grasas de la superficie del sólido. No obstante, en la Figura 49 se nota una diferencia con las anteriores, pues las curvas de mayor concentración logran una remoción de aceites y grasas menor que las curvas de menor concentración, a diferencia de los 2 surfactantes iónicos presentados en esta sección. Esto puede deberse a una deficiencia en la remoción de surfactante de la superficie sólida, puesto que la remoción de surfactantes no iónicos desde superficies por medio de lavado con agua es difícil, y la extracción Soxhlet no permite la cuantificación específica de aceites y grasas, por lo que el surfactante presente en la superficie, en caso de ser soluble en éter dietílico, podría alterar la medición. Por último, es también importante señalar en este punto que el número HBL de Nonil Fenol 10M es menor que el de Ammonyx LO®

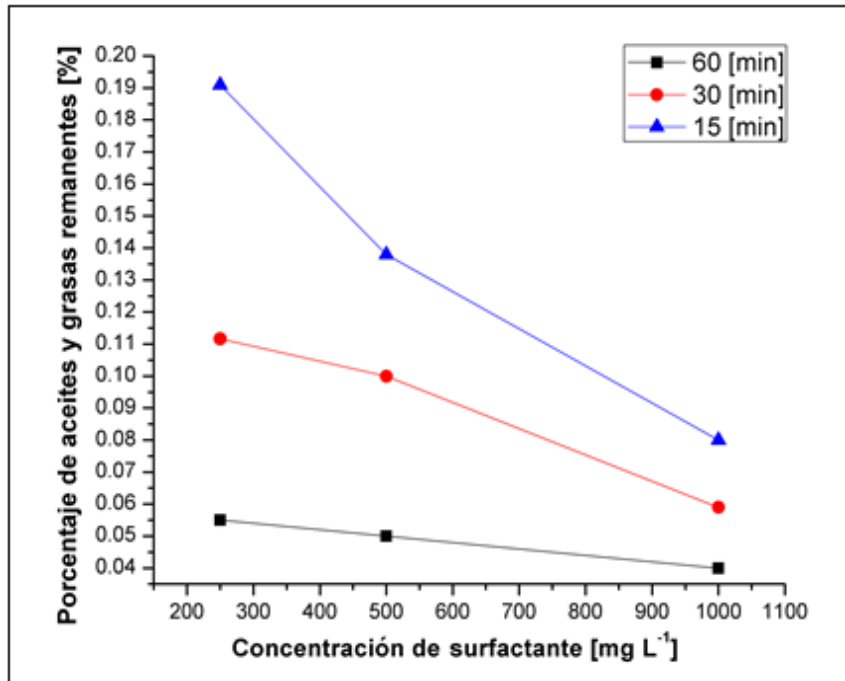
y Lauril Éter Sulfato de Sodio, lo cual expone que este surfactante es menos hidrofílico y que, por tanto, su remoción a través de la fase acuosa requiere mayor consumo de agua.

#### 4.2.4.2. Variación del Tiempo de Contacto

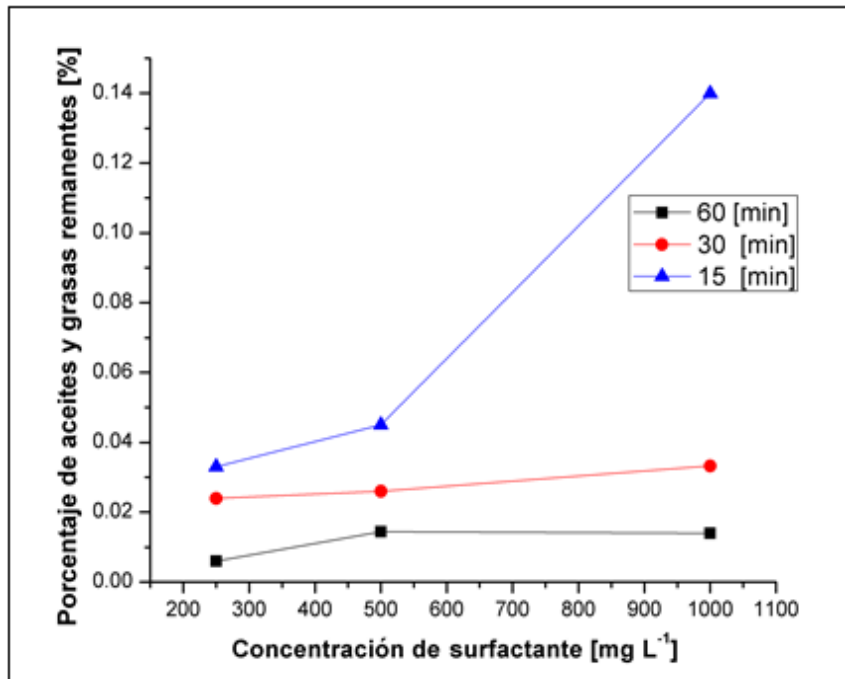
Los resultados de remoción de grasas y aceites tras la etapa de eliminación de aceites variando el tiempo de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante pueden verse en la Figura 50, en la Figura 51 y la Figura 52.



**Figura 50: Porcentaje de aceites y grasas remanentes en la fase sólida como función de la concentración de Ammonyx LO® para diferentes tiempos de contacto entre el desecho siderúrgico y la solución de surfactante.**



**Figura 51: Porcentaje de aceites y grasas remanentes en la fase sólida como función de la concentración de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) para diferentes tiempos de contacto entre el desecho siderúrgico y la solución de surfactante.**



**Figura 52: Porcentaje de aceites y grasas remanentes en la fase sólida como función de la concentración de Nonil Fenol 10M para diferentes tiempos de contacto entre el desecho siderúrgico y la solución de surfactante.**



En la Figura 50 puede verse que para tiempos de contacto de 15 y 30 minutos, el aumento de la concentración de surfactante resulta en un decrecimiento en la cantidad de aceites y grasas remanentes en el residuo siderúrgico; lo anterior es un resultado esperado pues, al aumentar la concentración de surfactante en solución aumenta el número de micelas y, por tanto, la capacidad de solubilización de aceites y grasas del sistema. Es importante notar que para tiempo de contacto de 60 minutos lo anterior no es cumplido, notándose un ligero aumento en la cantidad de aceites y grasas remanentes con el aumento de la concentración, este aumento corresponde a un máximo de un 0,027% en peso. Puesto que las diferencias obtenidas son pequeñas, y dado que el método analítico es gravimétrico y no específico, se puede considerar que esta tendencia no es necesariamente representativa.

En la Figura 51 se puede notar que para tiempos de 15 y 30 minutos el aumento de la concentración de surfactante resulta en una disminución de la cantidad de aceites y grasas residuales en el residuo siderúrgico, lo que es un resultado esperado. En cuanto a la curva que representa 60 minutos de tiempo de contacto se observa un ligero aumento (0,015%) en la cantidad de sólidos y grasas remanentes al aumentar la concentración de surfactante en solución de 250 a 500 mg L<sup>-1</sup> y luego una posterior disminución leve (0,01%) en la cantidad de sólidos y grasas remanentes en al aumentar la concentración de surfactante de 500 a 1.000 mg L<sup>-1</sup>. Al igual que en el caso de Ammonyx LO®, estas pequeñas diferencias no son concluyentes en cuanto al desempeño de Lauril Éter Sulfato de Sodio en la remoción de aceites y grasas y podrían ser atribuidas a errores experimentales.

Con respecto a la Figura 52, y contrario a los otros 2 surfactantes utilizados para la eliminación de aceites y grasas, se observa un aumento en la cantidad de aceites y grasas remanentes en el sólido tras el contacto con surfactantes con el tiempo de contacto. Dadas las grandes diferencias, en particular en el caso de 15 minutos de tiempo de contacto, y que esto es extensivo a las 3 curvas mostradas, se plantea que los resultados obtenidos pueden ser explicados de dos formas:

1. Como se señaló en la sección 4.2.4.1, la remoción de surfactantes no iónicos desde superficies sólidas es difícil y requiere varias etapas de contacto con agua y, adicionado a que el método de medición no es específico, ya que permite la medición de cualquier compuesto soluble en éter dietílico, una posibilidad es que exista surfactante remanente en la superficie sólida y que éste altere la medición de aceites y grasas.
2. Existe re-deposición del material orgánico sobre la superficie de los sólidos.

Cualquiera sea el motivo, los resultados obtenidos indican que se debe preferir una concentración baja de Nonil Fenol 10M para la eliminación de aceites y grasas, ya que esto permite una buena remoción de éstas, adicionado a la disminución de agua utilizada para la remoción del surfactante a través de la fase líquida.

#### **4.2.4.3. Variación del Tipo de Surfactante**

Los resultados obtenidos al variar el tipo de surfactante, a un tiempo de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante a una concentración de surfactante fija se muestra en la Figura 53, en la Figura 54 y la Figura 55.

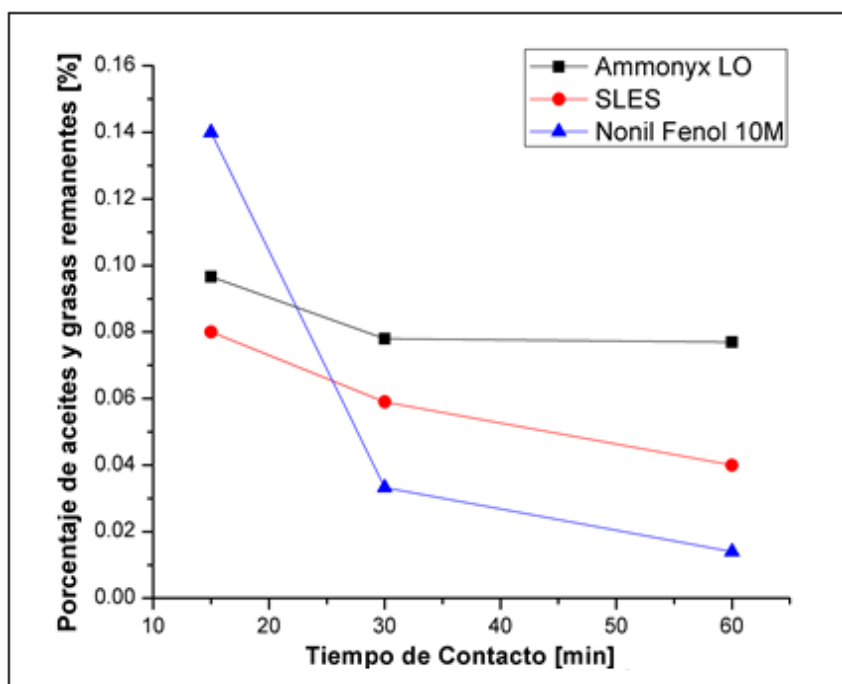


Figura 53: Porcentaje de aceites y grasas remanentes en la fase sólida como función del tiempo de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante, para todos los surfactantes a una concentración de  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$ .

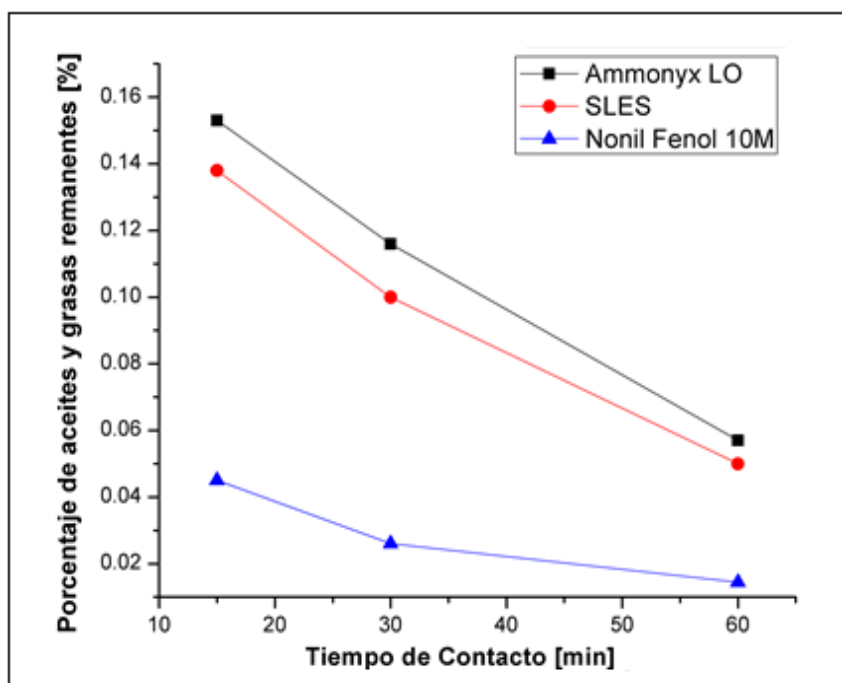
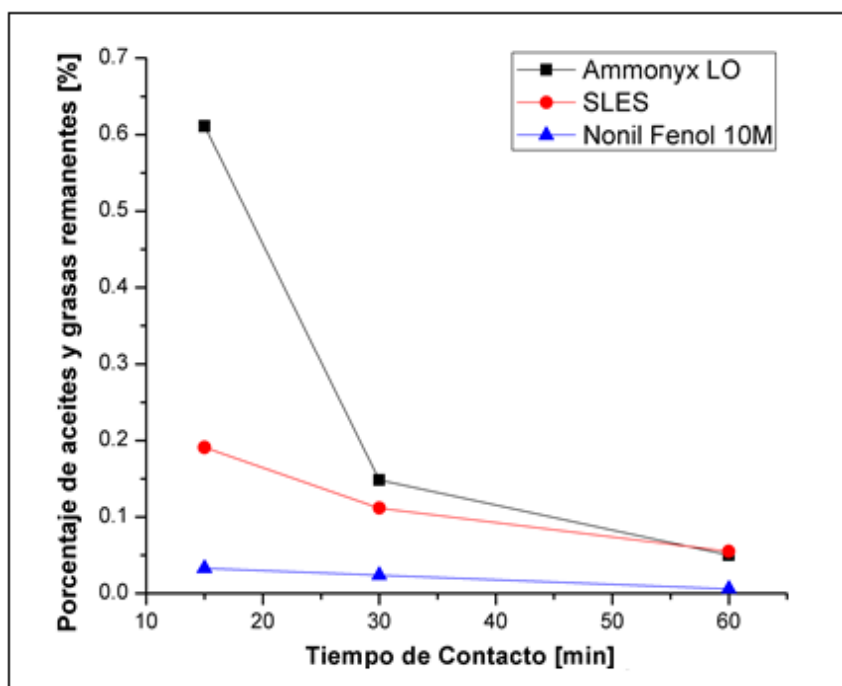


Figura 54: Porcentaje de aceites y grasas remanentes en la fase sólida como función del tiempo de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante, para todos los surfactantes a una concentración de  $500 \text{ mg L}^{-1}$ .



**Figura 55: Porcentaje de aceites y grasas remanentes en la fase sólida como función del tiempo de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante, para todos los surfactantes a una concentración de 250 mg L<sup>-1</sup>.**

Como puede verse en la Figura 50, en la Figura 51 y la Figura 52, Nonil Fenol 10M logra mejor remoción de aceites y grasas de los sólidos para casi cualquier configuración de concentración y tiempo de contacto, ya que las curvas de este surfactante están más abajo en los gráficos que las mismas de los otros dos surfactantes estudiados, lo que indica que hay menor cantidad de grasa remanente en el sólido tras en tratamiento. La única excepción a la regla es el caso del punto de 1.000 mg L<sup>-1</sup> de concentración y 15 minutos de tiempo de contacto, el que, como fue discutido en las secciones precedentes puede estar sobreestimado por el método de medición.

El hecho de que Nonil Fenol 10M logre mayor eficacia en la remoción de aceites y grasas desde la superficie del desecho siderúrgico indica que es más afín con éstas. Según el número HBL de Nonil Fenol 10M (presentado en la Tabla 11), y considerando la Tabla 5, éste se considera un emulsificante de aceite en agua, lo que explicaría la mayor remoción de grasas debido a su estabilización en la fase acuosa; esto también indica que los aceites y grasas presentes en el sólido son mayormente apolares o levemente polares. Considerando que según el parámetro de empaquetamiento, en el caso de Nonil Fenol 10M presentado en la Tabla 11, las micelas producidas por todos los surfactantes considerados son esféricas, entonces la relación área/volumen disminuye con el radio de la micela. Aceptando que los aceites y grasas presentes en el desecho siderúrgico son del tipo apolar o levemente polar, éstos se solubilizan en las porciones más internas de la micela, como se señaló en la sección 2.1.1.4, por lo que un mayor radio de micela permite una mejor eficiencia en la solubilización, lo cual se logra, del conjunto de surfactantes probados, con Nonil Fenol 10M.

#### 4.2.4.4. Discusión Parcial de Resultados

Considerando los resultados en relación a aceites y grasas presentados, se muestra que Nonil Fenol 10M es el surfactante más efectivo en la remoción del tipo de grasa presente en el residuo siderúrgico, ello para todo tiempo y concentración, con excepción de sólo un experimento cuyos resultados pueden haber sido alterados por el método analítico utilizado. Considerando la CMC de las soluciones de surfactantes, expuestas en la Tabla 9, Tabla 10 y Tabla 11, se puede esperar que, el orden de desempeño fuera Ammonyx LO®>Nonil Fenol 10M>Lauril Éter Sulfato de Sodio, ya que la solubilización depende del número de micelas, y que éste depende de la concentración de surfactante por sobre la CMC, por lo que el surfactante de menor CMC es aquél que debería tener mayor número de micelas en fase acuosa. La relación anterior no se cumple, lo cual puede explicarse debido a que los aceites y grasas del residuo sólido se solubilizan preferentemente en el núcleo micelar, por ello, a mayor volumen del grupo hidrofóbico en el núcleo micelar, mayor poder de solubilización y, en ese sentido, el orden de creciente de poder de solubilización debería ocurrir como: Nonil Fenol 10M> Lauril Éter Sulfato de Sodio = Ammonyx LO®, lo cual es parcialmente cumplido. Aceptando la hipótesis anterior, un surfactante con un grupo hidrofóbico mayor que el de Nonil Fenol 10M debería presentar mayor afinidad frente al tipo de aceites y grasas producido y, por tanto, podría cumplir los requerimientos de eliminación con menor concentración de surfactante, pues al aumentar el grupo hidrofóbico disminuye la CMC.

El variar la concentración de surfactante tiene un doble efecto: por una parte, la cinética de solubilización parece ocurrir más rápidamente, pero hay probabilidad de que el surfactante no sea completamente eliminado del sistema con las etapas de contacto con agua, perjudicando así el posterior proceso de disolución del residuo siderúrgico. Por ello, se sugiere trabajar a bajas concentraciones de surfactante, pues no sólo se evita el riesgo de falta de eliminación del surfactante desde la superficie sólida, sino que también disminuye el poder espumógeno del RIL resultante, aspecto que está normado por el Decreto Supremo N°609/98.

En cuanto el tiempo de solubilización, los resultados muestran que tras alrededor de 1 hora de contacto entre la solución de surfactante y el residuo siderúrgico se comienza a llegar lentamente a un equilibrio químico. Por ello, se recomienda operar a largos tiempos de contacto para asegurar la correcta eliminación de aceites y grasas del desecho siderúrgico.

Entonces, se concluye que, desde el punto de aceites y grasas, se recomienda la utilización de Nonil Fenol 10 M con una concentración de 250 mg L<sup>-1</sup> y un tiempo de contacto de 1 hora, pues se obtuvieron los mejores resultados a nivel global con dichas condiciones operacionales, logrando disminuir la cantidad de aceites y grasas desde un 2% en peso hasta un 0,006% en peso.

Adicionalmente, se recalca que existen otros factores no explorados en la presente memoria, como lo son el aumento de la cantidad de electrolito en la solución, lo cual puede decrecer la CMC y aumentar el poder de solubilización; el aumento de la temperatura, lo que disminuye la CMC de surfactantes no iónicos y la aumenta para surfactantes iónicos; y la modificación de la estructura del surfactante, donde se recomienda investigar la familia de fenoles polioxietilenados con cadena hidrofóbica más larga.

#### 4.2.5. Discusión Parcial

En las secciones precedentes se variaron 3 parámetros (concentración de surfactante, tiempo de contacto entre la solución de surfactante y el residuo sólido y tipo de surfactante) y se evaluó el impacto de estas variables en 5 parámetros operacionales: pH, sólidos en suspensión, turbidez, DQO y aceites y grasas presentes en la fase sólida. Los datos obtenidos relativos a aceites y grasas en la fase sólida indican que el mejor desempeño global en la eliminación de aceites y grasas se obtiene usando Nonil Fenol 10M a una concentración de 250 mg L<sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 1 hora. Bajo esta configuración, para tratar 15 g de desecho siderúrgico, son necesarias 5 etapas de contacto con agua (equivalente a 200 mL de agua) para cumplir con los requerimientos del Decreto Supremo N°609/98 en cuanto a pH y sólidos en suspensión totales; además, al utilizar dicha cantidad de etapas de contacto con agua se minimiza la materia orgánica presente en la fase líquida, como se señaló en la sección 4.3.4.4. Resulta importante hacer hincapié en que los resultados obtenidos representan sólo parte de la investigación del proceso, pues existen variables que no fueron consideradas, entre ellas se pueden nombrar la influencia de la velocidad de agitación de cada etapa, la razón entre las masas de las fases sólida y líquida, la ampliación de la batería de surfactantes estudiados, la temperatura, la adición de electrolitos a la solución, entre otros.

Aunque se encontró una configuración que minimiza la cantidad de aceites y grasas en el fase sólida de forma global, es necesario destacar que existen otras configuraciones que logran similar cantidad de remoción de aceites y grasas, todas utilizando Nonil Fenol 10M como surfactante en la eliminación de aceites y grasas, lo cual indica una gran afinidad del solubilizado con el surfactante. Por ello, es importante que los resultados obtenidos en la presente memoria, en la etapa de eliminación de aceites, sean re-evaluados incluyendo el aspecto económico, considerando también la energía consumida producto de la agitación, el agua utilizada durante la eliminación de aceites y el precio del surfactante, con el fin de establecer la combinación de parámetros operacionales óptimos para llevar a cabo el proceso. De forma general se puede esperar que la remoción de grasas desde el residuo siderúrgico aumente con el aumento de la concentración de surfactante (disminuyendo así el tiempo necesario para la remoción de grasa), o bien, con el aumento del tiempo de contacto (disminuyendo la concentración de surfactante para una eficiencia constante). De este modo se establece un trade-off entre el tiempo de contacto y la concentración de surfactante que plantea un problema de optimización.

Nonil Fenol 10M no es una molécula que se bioacumule, y por tanto, no es de riesgo mayor en bajas concentraciones; sin embargo, tras biodegradarse produce nonil fenoles con menor número de grupos de etoxietilenos [134], por lo que debe evitarse su biodegradación. Se recomienda buscar alternativas de recuperación del surfactante, como lo son la extracción por solventes o la flotación [135].

Es relevante destacar que, si bien el RIL del proceso cumple los requerimientos del Decreto Supremo N°609/98 en cuanto a pH y sólidos en suspensión totales, existen otros parámetros críticos asociados a los RILes del proceso, que se muestran en la Tabla 21, que deben ser cuidadosamente monitoreados con el fin de garantizar el cumplimiento de la norma y la correcta disposición del RIL.

Con miras al proceso a escala mayor, se destacan las siguientes consideraciones que deben hacerse para llevar a cabo eficientemente el proceso:

1. La materia prima debe ser pasada a través de un harnero de tamaño de apertura grueso antes de su ingreso a la etapa de eliminación de aceites y grasas. Esto se justifica en que la materia prima venía contaminada con materiales diferentes de gran tamaño (como alambres, por ejemplo) y, a escala laboratorio, fue limpiada de forma manual.
2. Dada la granulometría fina de la materia prima, se observó que ésta, al ser trasvasijada, producía levantamiento de polvos. Al pasar a mayor escala, este levantamiento de polvos finos se convertirá en un problema no menor. Por ello, se recomienda desarrollar el proceso de trasvasije/clasificación por tamaños en ambiente húmedo, en un espacio correctamente aireado y que los trabajadores involucrados en el proceso utilicen mascarilla con retención de polvos.
3. El contacto de Nonil Fenol 10M con la piel no produce problemas a menos que éste sea prolongado, por lo que los trabajadores involucrados con este proceso deben vestir indumentaria impermeable y guantes de nitrilo para evitar problemas a la piel. El contacto con los ojos, por su parte, produce irritaciones leves, por lo que en los trabajadores deben contar con antiparras de protección y con lavaojos para minimizar el riesgo de problemas mayores [134].
4. El material del reactor debe ser resistente a la abrasión, debido a que este fenómeno ocurre al agitar material particulado.
5. Como parámetros de control del proceso, se desaconseja el uso del pH como parámetro de guía, pues depende de una serie de factores que hacen que su interpretación sea compleja, entre ellos, la cantidad de aceites y grasas presentes, el tipo y concentración de surfactantes en el fase acuosa, la cantidad de sólidos presentes en la mezcla, el tipo de sólidos presentes, entre otros. Se recomienda utilizar un lector de turbidez para estimar la cantidad de sólidos en suspensión y de la DQO como parámetro para estimar la cantidad de surfactante remanente en la fase líquida.
6. Como control de calidad del proceso, se recomienda seguir la metodología de extracción Soxhlet presentada en la sección 3.2.3, pero utilizando una cantidad de muestra mucho mayor que aquella utilizada a nivel laboratorio, con el fin de minimizar los errores de instrumentación de la técnica gravimétrica.
7. Además, se recomienda el desarrollo de una técnica de control de la cantidad de surfactante en la fase sólida, con el fin de evaluar de manera fehaciente la cantidad de aceites y grasas extraídos desde la superficie del residuo siderúrgico.
8. Debe haber una etapa de separación sólido/líquido incorporada tras cada etapa de contacto del residuo siderúrgico con surfactante o con agua. A nivel laboratorio, se utilizó para ello un filtro de 12 – 15  $\mu\text{m}$ .
9. El proceso debe contar con un estanque que sea de una capacidad de al menos 5 veces mayor que el reactor, pues los RILes del proceso deben ser mezclados antes de poder ser descargados al sistema de alcantarillado, para poder cumplir los requerimientos del Decreto Supremo N°609/98.
10. Se debe considerar la necesidad de una etapa de secado del material antes de la etapa siguiente, de disolución. En caso de que sea innecesaria, entonces se debe también estimar la cantidad de agua retenida por el material sólido para su consideración en el balance masa global de la producción.

En conjunto a todo lo anteriormente señalado, es importante la exploración a nivel laboratorio de diferentes variables del proceso que no fueron consideradas en el estudio y que podrían llevar a una optimización del proceso:

1. Velocidad de agitación de cada etapa de contacto sólido/líquido: A nivel laboratorio en el presente estudio se buscó que la agitación fuera tal que mantuviera las partículas sólidas bien dispersas para asistir el proceso de solubilización, así es como se fijaron las velocidades de la Tabla 13. Como se trata de un proceso heterogéneo, es esperable que la velocidad de agitación tenga alguna influencia sobre la velocidad del proceso, pues asiste la transferencia de masa por convección.
2. Estructura química del surfactante. En el estudio se encontró que Nonil Fenol 10M tiene una mejor performance que 2 surfactantes iónicos de estructura similar. Sin embargo, aún falta investigar si el desempeño en remoción de grasas aún puede ser mejorado. Se recomienda la investigación dentro de la familia de nonil fenoles polioxietilenados aquéllos con cadena hidrofóbica más larga o menor cantidad de unidades de grupos oxietilenados, ya que éstos deberían poseer menor CMC y ello debería contribuir a bajar la concentración de surfactante para producir una eficiencia similar.
3. Adición de electrolitos: La adición de electrolitos contribuye a disminuir la CMC del sistema, como se señala en la sección 2.1.1.1.2, y ello podría disminuir la concentración de surfactante necesaria para lograr un desempeño similar.
4. Temperatura: Como se expuso en la sección 2.1.1.1.2, el aumento de la temperatura provoca una disminución en la CMC en sistemas de surfactantes no iónicos. Es por ello que este factor puede aumentar la eficiencia en cuanto a remoción de grasas y aceites desde la superficie del residuo siderúrgico.

Es importante recalcar que se logró un estudio de la primera etapa del proceso productivo propuesto en la Figura 4, indicando, hasta ahora, que es técnicamente posible realizarlo y se señalaron las directrices para una investigación más profunda o una posible puesta en marcha, llegando a un punto donde se puede proceder con la etapa de ingeniería conceptual o mayor desarrollo de la investigación, retroalimentándose ambas etapas de la concepción del proyecto. Si el tratamiento fisicoquímico realizado al desecho siderúrgico fue suficiente para lograr la disolución del residuo siderúrgico para la producción de cloruro férrico es una característica que es evaluada en la siguiente etapa, de disolución.

Por último, es necesario establecer que las limitantes detectadas en la metodología establecida en el presente documento son principalmente dos: por una parte, se muestra que la medición de aceites y grasas a través de extracción Soxhlet no es específico, habiendo posibles errores en la medición producto de la potencial existencia de surfactante en el sólido que no fue medido; por otra parte, se utilizó una cantidad de muestra muy pequeña para el análisis en el equipo de extracción Soxhlet, existiendo posibles errores durante la medición gravimétrica por efectos de humedad ambiental o errores intrínsecos de la balanza, por lo que para posteriores mediciones se recomienda usar una mayor cantidad de material de medición.

### 4.3. Etapa de Disolución

En esta etapa de investigación se realizaron experimentos contactando el residuo siderúrgico tratado con Nonil Fenol 10M a  $250 \text{ mg L}^{-1}$  por 1 hora con ácido clorhídrico en grado técnico al 32% en peso, la conformación de los experimentos fue modificada para estudios de disolución isotérmica y no-isotérmica, lo cual se especifica en la sección 3.3.2. La metodología de los experimentos puede verse explícitamente en la sección 3.3.3. El objetivo de los experimentos fue el estudio cinético de disolución de la materia prima tras el tratamiento de eliminación de aceites, variando parámetros característicos de reacciones heterogéneas: tamaño de partícula, velocidad de agitación y temperatura de experimentos isotérmicos [83]; y, en base a la información anterior, construir un modelo cinético de disolución no-isotérmica.

#### 4.3.1. Experimentos Isotérmicos

##### 4.3.1.1. Variación del Tamaño de Partícula

Se realizó una variación del tamaño de las partículas que componen el desecho siderúrgico en el rango de 106 a  $425 \mu\text{m}$ , con una temperatura de  $25^\circ\text{C}$  y velocidad de agitación de 300 rpm. Una aproximación racional de la variación de la concentración de hierro(II) y hierro total con el tiempo de reacción, para mayor facilidad de visualización, se muestra en la en la Figura 56 y la Figura 57.

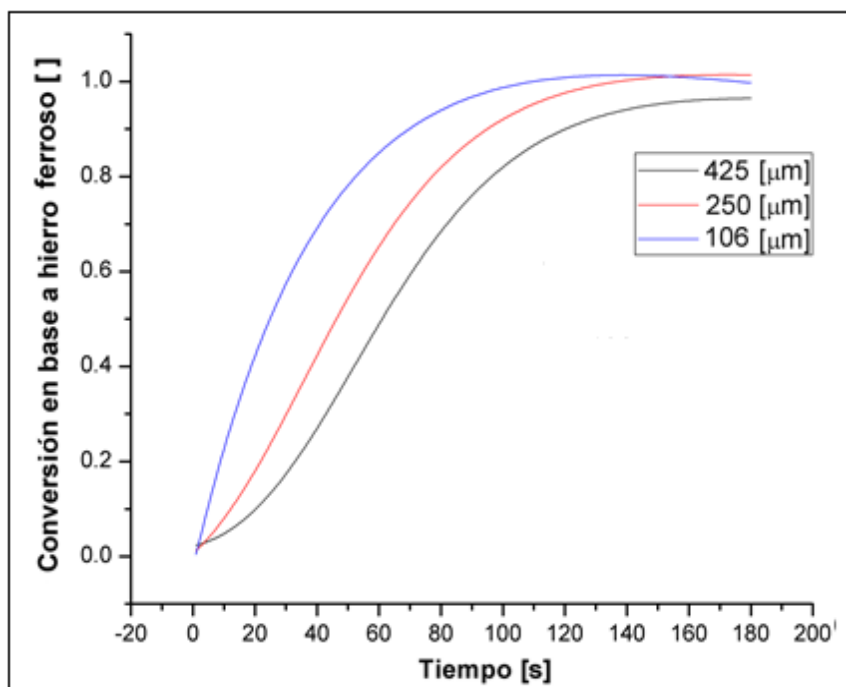
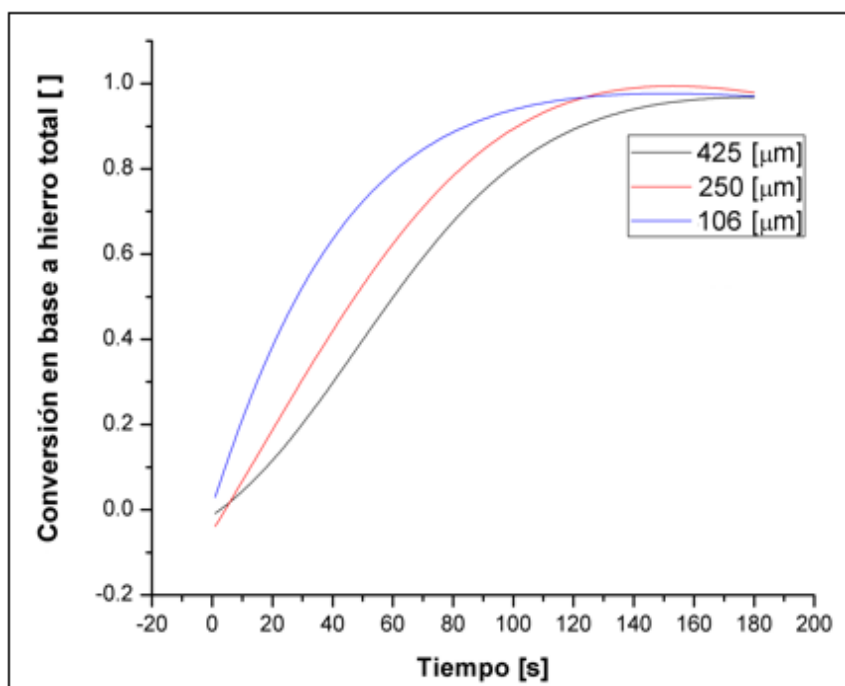


Figura 56: Variación de la conversión en base a hierro ferroso en el tiempo con el tamaño de partícula.



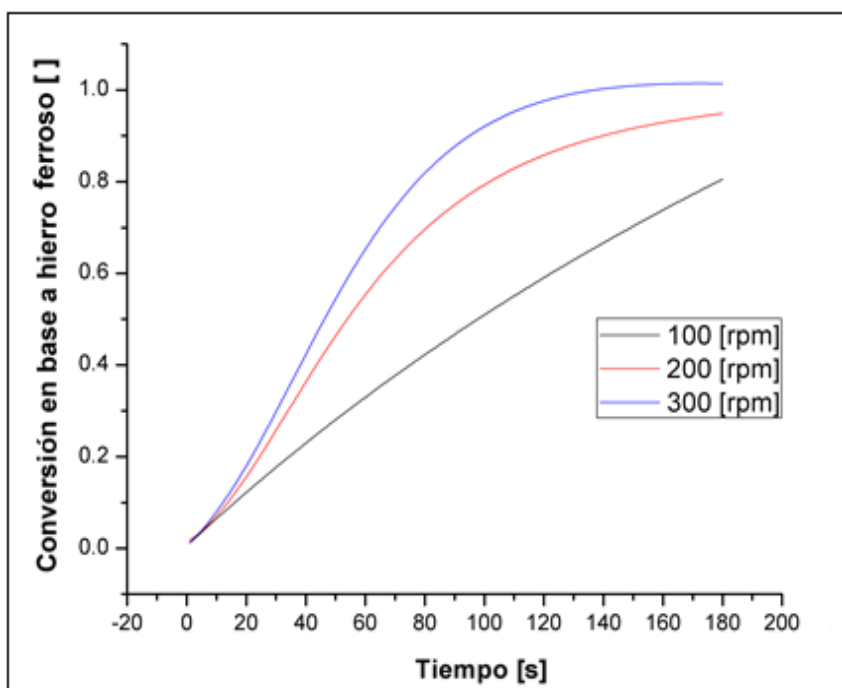


**Figura 57: Variación de la conversión en base a hierro total en el tiempo con el tamaño de partícula.**

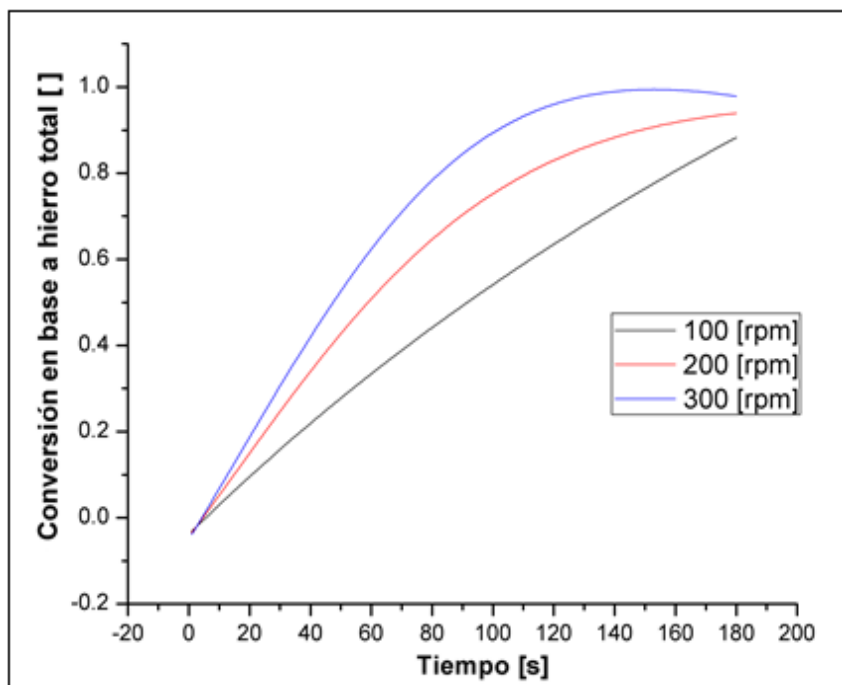
Como puede verse en la Figura 56 y la Figura 57, la disminución del tamaño de partícula tiene un efecto acelerador sobre la velocidad de disolución del desecho siderúrgico, lo cual es esperable pues el fenómeno de disolución ocurre en la superficie de las partículas y, al disminuir el tamaño de partícula, aumenta el área activa de reacción. De cualquier modo, el efecto sobre la cinética de reacción es leve en el rango de parámetros de operación experimentado, por lo cual se puede descartar que la reacción esté controlada por difusión bajo las condiciones de estudio.

#### **4.3.1.2. Variación de la Velocidad de Agitación**

En los experimentos de disolución se realizó una variación de la velocidad de agitación en el rango de 100 a 300 rpm, a 25°C y partículas entre las mallas de 250 y 425 μm. Adicionalmente, se hicieron experimentos con velocidad de agitación de 400 rpm, manteniendo las demás condiciones, los cuales mostraron un comportamiento similar que a 300 rpm y se omitieron. Una aproximación racional de la variación de la concentración de hierro(II) y hierro total en solución puede verse en la Figura 58 y la Figura 59.



**Figura 58: Variación de la conversión en base a hierro ferroso en el tiempo con la velocidad de agitación.**



**Figura 59: Variación de la conversión en base a hierro total en el tiempo con la velocidad de agitación.**

A partir de los resultados mostrados en la Figura 58 y la Figura 59, se puede notar que la velocidad de agitación tiene un gran efecto sobre la cinética de disolución en el intervalo de 100 a 200 rpm y

un efecto moderado en el intervalo de 200 a 300 rpm, mientras que se reportó un efecto pequeño sobre la velocidad de reacción en el intervalo de 300 a 400 rpm. Esta información indica que para bajas velocidades de agitación la transferencia de masa parece ser la etapa controlante del proceso, mientras que para mayores velocidades existe un cambio en la etapa controlante de la reacción.

#### 4.3.1.3. Variación de la Temperatura

De acuerdo a lo establecido en las secciones precedentes, se realizaron pruebas de disolución en ambiente isotérmico según la metodología establecida en la sección 3.3.3, con una velocidad de agitación de 300 rpm, partículas entre las mallas de 425 y 250  $\mu\text{m}$  y variando la temperatura en el rango de 25 – 75°C. Una aproximación, racional o potencial, de los resultados obtenidos, en relación a la concentración de hierro(II) y hierro total en solución como función del tiempo, muestra en la Figura 60 y en la Figura 61.

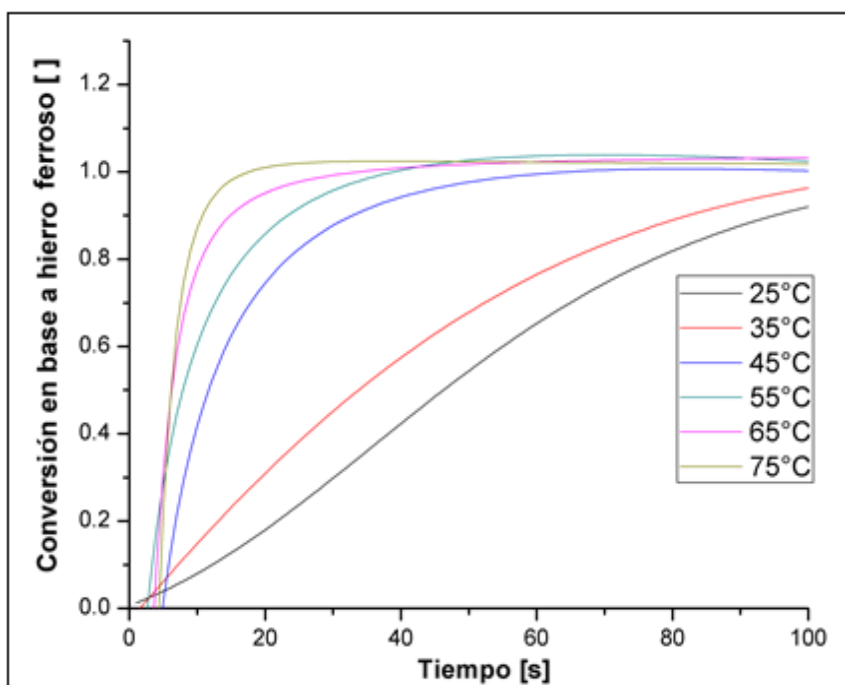
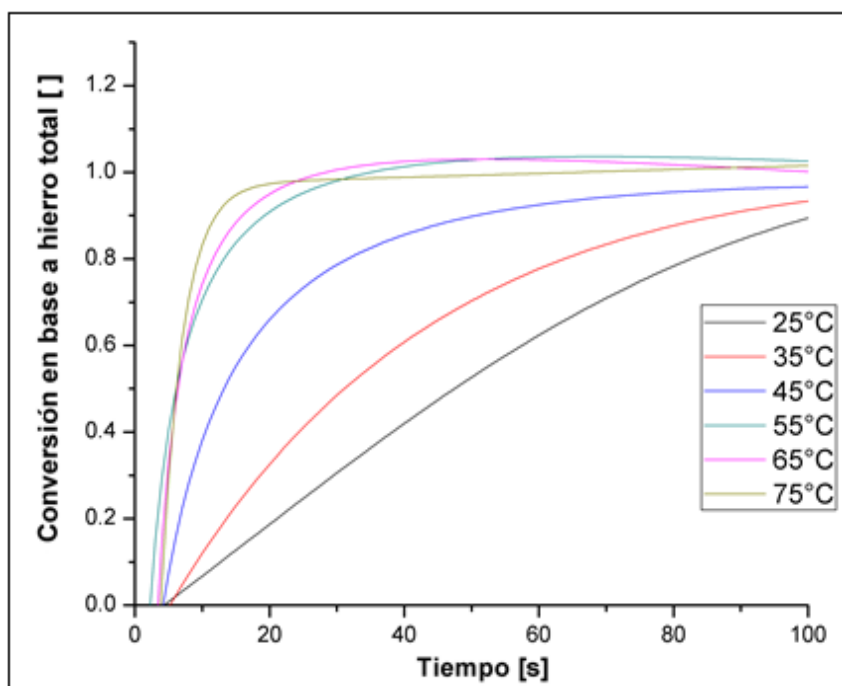


Figura 60: Variación en la conversión en base a hierro ferroso en el tiempo con la temperatura.



**Figura 61: Variación en la conversión en base a hierro total en el tiempo con la temperatura.**

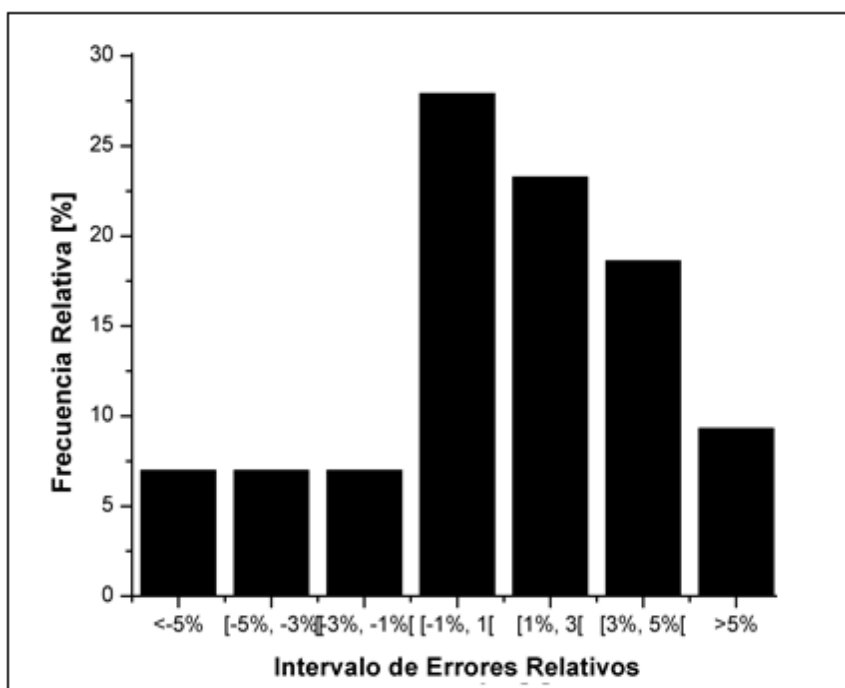
Como puede verse en la Figura 60 y en la Figura 61, la temperatura tiene un marcado efecto sobre la cinética de la reacción de disolución a las condiciones de operación establecidas, lo cual indica que la reacción química es la etapa controlante del proceso bajo dichas condiciones experimentales. Por lo tanto, la ecuación de Arrhenius es una alternativa válida para realizar el ajuste de la constante cinética obtenida a diferentes temperaturas.

La rápida cinética de la reacción obtenida muestra que el tratamiento fisicoquímico aplicado resulta efectivo para la disolución del desecho siderúrgico, pues la reacción, a 25°C, tiene un tiempo de reacción aproximado de 140 segundos.

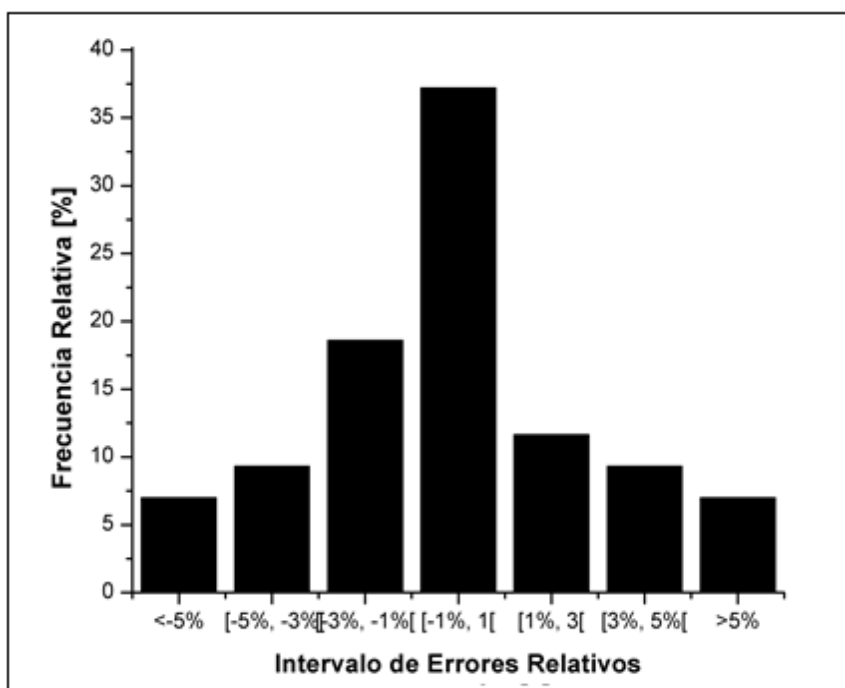
Como esta etapa constó de más de 40 experimentos independientes, se utilizaron los datos obtenidos al final de los experimentos por el método analítico de o-fenantrolina (sección 3.3.4) con los datos obtenidos por titulación con dicromato de potasio (sección 3.3.5), asumiendo una conversión completa al terminar el tiempo de control de la reacción. Los resultados muestran en la Tabla 23, la Figura 62 y la Figura 63.

**Tabla 23: Promedio de errores relativos y desviación estándar de los mismos al comparar la medición de hierro ferroso y hierro total mediante la técnica de o-fenantrolina y titulación con dicromato de potasio.**

<b>Especie</b>	<b>Promedio de Errores Relativos</b>	<b>Desviación Estándar</b>
Fe(II)	1,43%	2,64%
Hierro total	-0,26%	2,75%



**Figura 62:** Gráfico de barras de la frecuencia relativa de los errores relativos entre la medición de concentración hierro(II) con el método de la o-fenantrolina al final de cada experimento y con el método de titulación con dicromato de potasio.



**Figura 63:** Gráfico de barras de la frecuencia relativa de los errores relativos entre la medición de concentración hierro total con el método de la o-fenantrolina al final de cada experimento y con el método de titulación con dicromato de potasio.

En la Tabla 23 puede verse una baja discordancia entre las concentraciones medidas por la técnica de o-fenantrolina y titulación con dicromato de potasio, por lo que se comprueba que las mediciones de concentración fueron acertadas, aun cuando las muestras presentaron mayor dilución al aplicar la técnica de o-fenantrolina en comparación a la técnica de titulación con dicromato de potasio. De acuerdo a lo presentado en la Figura 62, la técnica de medición con o-fenantrolina tendió a una leve sobreestimación de la cantidad de hierro en estado ferroso en solución en comparación a la titulación con dicromato de potasio, la cual puede estar directamente relacionada con la oxidación aérea de las muestras, debido a la dilución de las muestras para la aplicación del método de o-fenantrolina. Con respecto a la Figura 63, se muestra que el error relativo entre las técnicas de medición es cercano al 0% para la medición de hierro total, independientemente de la mayor dilución para la aplicación del método de o-fenantrolina.

#### **4.3.1.3.1. Obtención de Parámetros Cinéticos y Elección de Modelos**

Los resultados de los experimentos isotérmicos realizados con condiciones de 300 rpm de velocidad de agitación, partículas entre las mallas de 425 y 250  $\mu\text{m}$  y temperatura en el rango de 25 – 75°C fueron ajustados a las ecuaciones (33) a (46) según la metodología establecida en la sección 3.3.8.1. Para realizar el ajuste de parámetros con MATLAB, el algoritmo de optimización numérica requiere la provisión de una adivinanza inicial. La adivinanza inicial de parámetros de cada uno de los modelos fue buscada por prueba y error por contraste con los datos de los experimentos realizados a 25°C. Las adivinanzas iniciales provistas y una variación de las mismas se muestran en el Anexo 7.10.1.

Una vez establecidas las adivinanzas iniciales de los modelos matemáticos de estudio, los parámetros cinéticos de éstos fueron encontrados, para cada temperatura y tipo de mineral en consideración, mediante la función *fminsearch*, la cual permite la optimización no lineal irrestricta entregando una adivinanza inicial, teniendo como función objetivo el error cuadrático entre los datos experimentales y los datos calculados. Luego, se obtuvo una curva de fracción disuelta en el tiempo ( $\alpha(t)$ ), para cada uno de los minerales y modelos considerados, mediante el uso de la función *lsqnonlin*, la que permite una optimización no lineal restringida a valores entre 0 y 1, entregando como adivinanzas iniciales los datos experimentales. Con ello se calcularon los parámetros de bondad de ajuste para modelos no lineales, es decir, el coeficiente de concordancia y el RMSE. En base a los datos estadísticos calculados se escogieron los 6 modelos matemáticos que mejor representaron la situación experimental a 25°C, y se realizó un análisis global de bondad de ajuste en términos del valor del RMSE para cada temperatura y para cada mineral considerado, lo cual puede verse en el 7.10.2. Con este análisis se determinó que los 3 modelos que mejor representan tanto la disolución de magnetita como de wustita corresponden a aquéllos representados por las ecuaciones (33), (37) y (46), pues tienen un menor RMSE conjunto para todas las temperaturas. Los modelos seleccionados fueron concordantes para los dos minerales bajo consideración.

#### **4.3.1.3.2. Ajuste de Parámetros Cinéticos con respecto a la Temperatura**

Las constantes cinéticas obtenidas, para las 2 especies minerales consideradas y para cada temperatura, fueron ajustadas con la ecuación de Arrhenius linealizada (ecuación (81)), los

resultados obtenidos se muestran en la Figura 64 y la Tabla 24, para el caso del mineral  $FeO$ , y en la Figura 65 y la Tabla 25, para el caso del mineral  $Fe_3O_4$ . El modelo de la ecuación (46) constó con un parámetro adicional, el cual fue ajustado de forma empírica de forma polinómica, empleando el inverso de la temperatura como variable independiente, los resultados de este ajuste se muestran en la Figura 66 y en la Tabla 26.

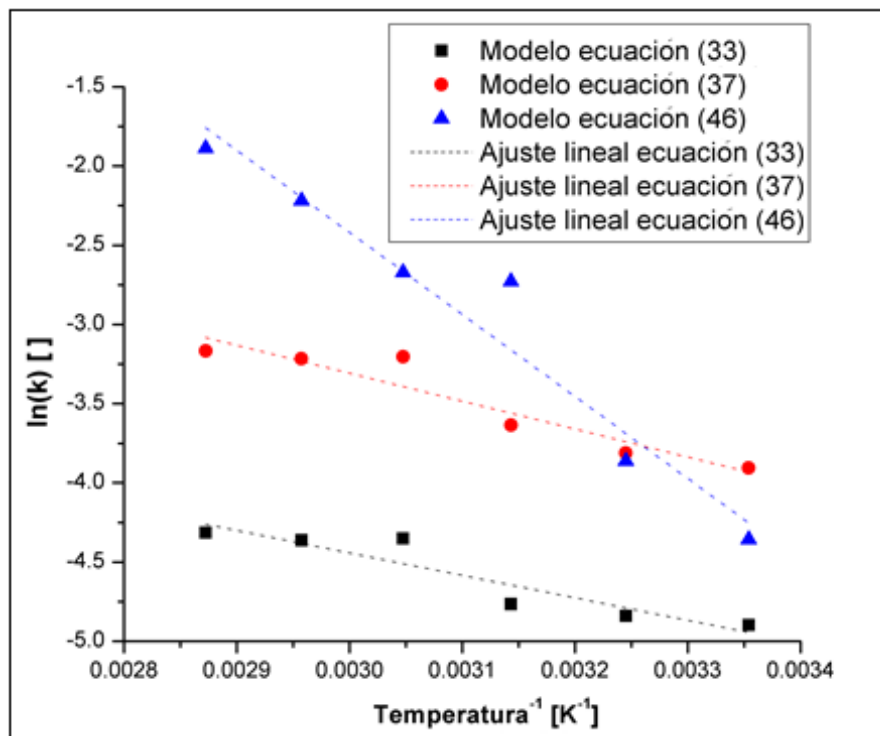


Figura 64: Resultados de Ajuste de los datos experimentales del mineral FeO a la ecuación (81).

Tabla 24: Energía de activación, factor pre-exponencial y coeficiente de determinación para los mejores 3 modelos matemáticos de estudio, en el caso del mineral FeO.

Ecuación del Modelo	Energía de Activación ( $E_a$ ) [ $J mol^{-1}$ ]	Factor Pre-Exponencial ( $A$ ) [ $s^{-1}$ ]	Constante cinética a $50^{\circ}C$ [ $min^{-1}$ ]	Coefficiente de Determinación ( $R^2$ ) [ ]
(33)	11.779	0,83	0,62	0,81
(37)	14.656	7,25	1,87	0,88
(46)	43.044	495.102,46	3,27	0,95

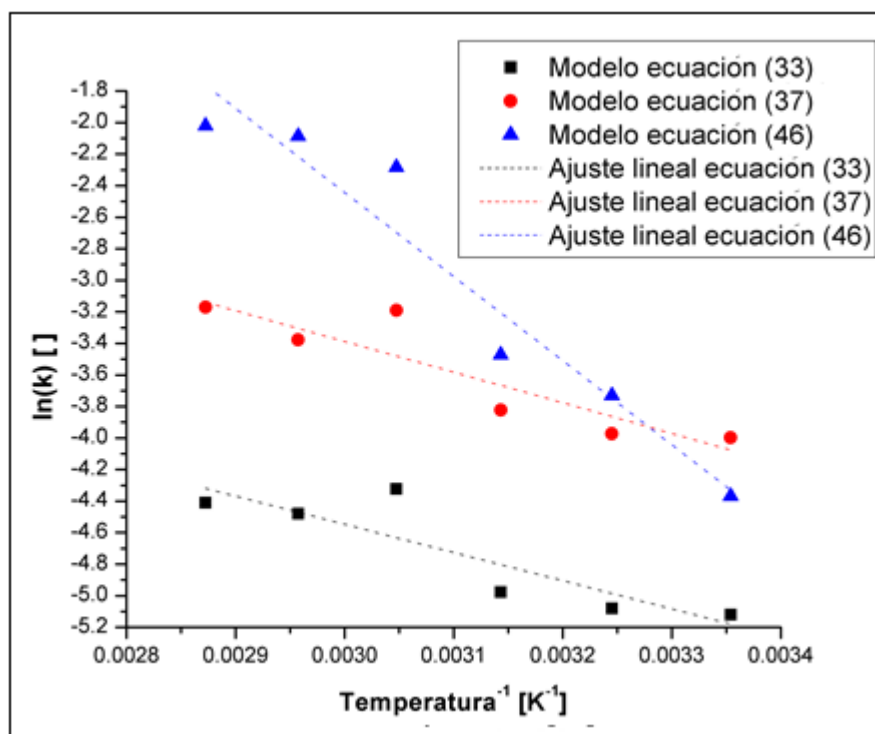
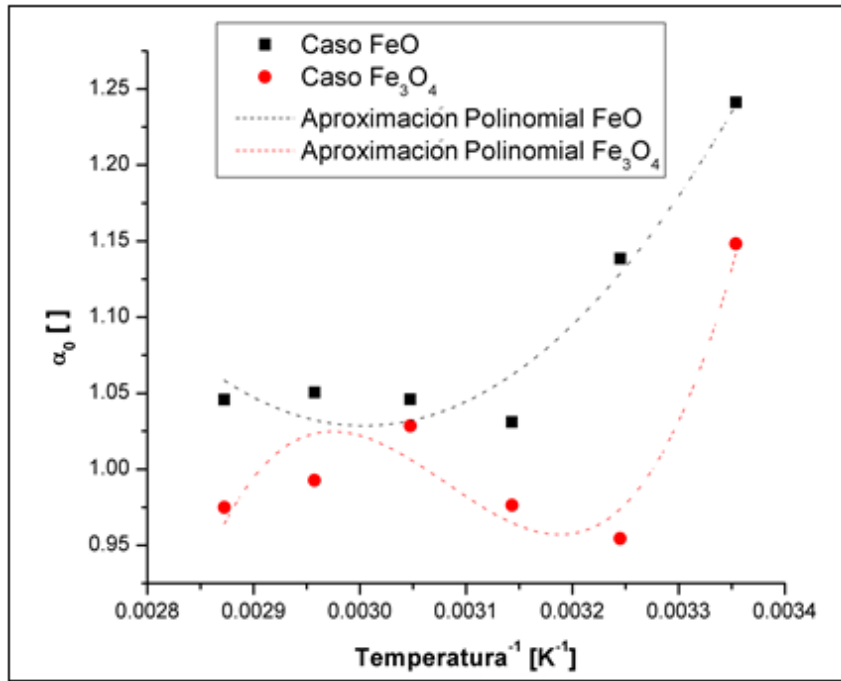


Figura 65: Resultados de Ajuste de los datos experimentales del mineral  $Fe_3O_4$  a la ecuación (81).

Tabla 25: Energía de activación, factor pre-exponencial y coeficiente de determinación para los mejores 3 modelos matemáticos de estudio, en el caso del mineral  $Fe_3O_4$ .

Ecuación del Modelo	Energía de Activación ( $E_a$ ) [ $J mol^{-1}$ ]	Factor Pre-Exponencial ( $A$ ) [ $s^{-1}$ ]	Constante Cinética a $25^\circ C$ [ $min^{-1}$ ]	Coefficiente de Determinación ( $R^2$ ) [ ]
(33)	14.846	2,25	0,33	0,78
(37)	16.175	11,57	1,02	0,85
(46)	44.289	757.228,24	0,79	0,93





**Figura 66: Resultados de ajuste polinómico del parámetro  $\alpha_0$ , de la ecuación (46), con el inverso de la temperatura para cada especie mineral en consideración.**

**Tabla 26: Coeficiente de determinación para el ajuste polinómico del parámetro  $\alpha_0$ , de la ecuación (46), con el inverso de la temperatura para cada especie mineral en consideración.**

Especie Mineral	Coeficiente de Determinación ( $R^2$ ) [ ]
<i>FeO</i>	0,91
<i>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></i>	0,82

De acuerdo a los resultados reportados en la Tabla 24 y en la Tabla 25, el ajuste lineal resulta acertado para los modelos representados por las ecuaciones (37) y (46), presentando un coeficiente de determinación mayor a 0,85 en ambas especies minerales consideradas, ajustándose mejor el segundo; esto se condice con las observaciones hechas por Gololobova et al. [85], quienes señalan que la ecuación (46) logra describir mejor el comportamiento de la disolución a tiempos largos de reacción. La ecuación (46), a diferencia de los otros dos modelos matemáticos estudiados, presenta un segundo coeficiente ajustable ( $\alpha_0$ ), cuyo ajuste para el caso de los dos minerales considerados se presentó en la Tabla 26, en la cual puede verse que el ajuste es adecuado para el caso de wustita y que resulta aceptable para el caso de magnetita. En la Figura 66 puede notarse que, para el caso de magnetita, el coeficiente  $\alpha_0$  no tiene una tendencia clara con respecto a su relación con la temperatura. Esto puede ser debido a errores experimentales, o bien, a que el coeficiente  $\alpha_0$  no dependa de la temperatura de la forma en que se ajustó.

En cuanto a la energía de activación para la disolución de magnetita calculada, mostrada de forma explícita en la Tabla 25, se puede notar que los valores obtenidos son discordantes entre los modelos matemáticos de estudio. En el caso de los modelos representados por las ecuaciones (33) y (37), se reporta una energía de activación de 14 – 16 kJ mol<sup>-1</sup>, y para el caso del modelo

representado por la ecuación (46), este valor asciende a 44 kJ mol<sup>-1</sup>. Estos valores no son coincidentes con los valores presentados por la literatura, reportados en la sección 2.2.4.2.1, los cuales están en el orden de 80 kJ mol<sup>-1</sup>. De cualquier modo, en la literatura sólo se encontraron valores de la energía de activación para disolución con bajo contenido de ácido clorhídrico en solución, y en la presente memoria se utilizó ácido clorhídrico concentrado como agente de disolución (32% en peso, u 11 M). Puesto que los iones cloruro en solución producen el complejamiento de ion férrico y ferroso, como se presentó en la sección 2.2.4.2, la concentración de cloruro en solución incide en la velocidad de disolución, catalizándola. Esto último es confirmado por los estudios de Valverde [90], quien encontró un aumento exponencial en la velocidad de disolución con la concentración de iones cloruro en solución. Los catalizadores operan disminuyendo la energía de activación de las reacciones, y, por lo tanto, este fenómeno puede explicar las bajas energías de activación obtenidas en comparación a la literatura.

Los parámetros pre-exponenciales y constantes cinéticas obtenidas, para todos los casos, son mayores que los valores presentados por la literatura, los cuales están en el orden de 10<sup>-3</sup> a 10<sup>-5</sup> para la disolución de magnetita y wustita. Lo anterior puede tener causa en la catálisis hecha por la alta concentración de iones cloruro en solución, como se señaló anteriormente, o bien, debido al supuesto de que existen sólo dos minerales en el residuo siderúrgico utilizado.

### 4.3.2. Experimentos No-Isotérmicos

#### 4.3.2.1. Cinética de Experimentos No Isotérmicos

Los modelos de las ecuaciones (33), (37) y (46) fueron derivados a temperatura constante, expresiones que se muestran en las ecuaciones (89), (90) y (91), respectivamente.

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{T=cte} = \frac{k}{2\alpha} \quad (89)$$

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{T=cte} = k(1 - \alpha) \quad (90)$$

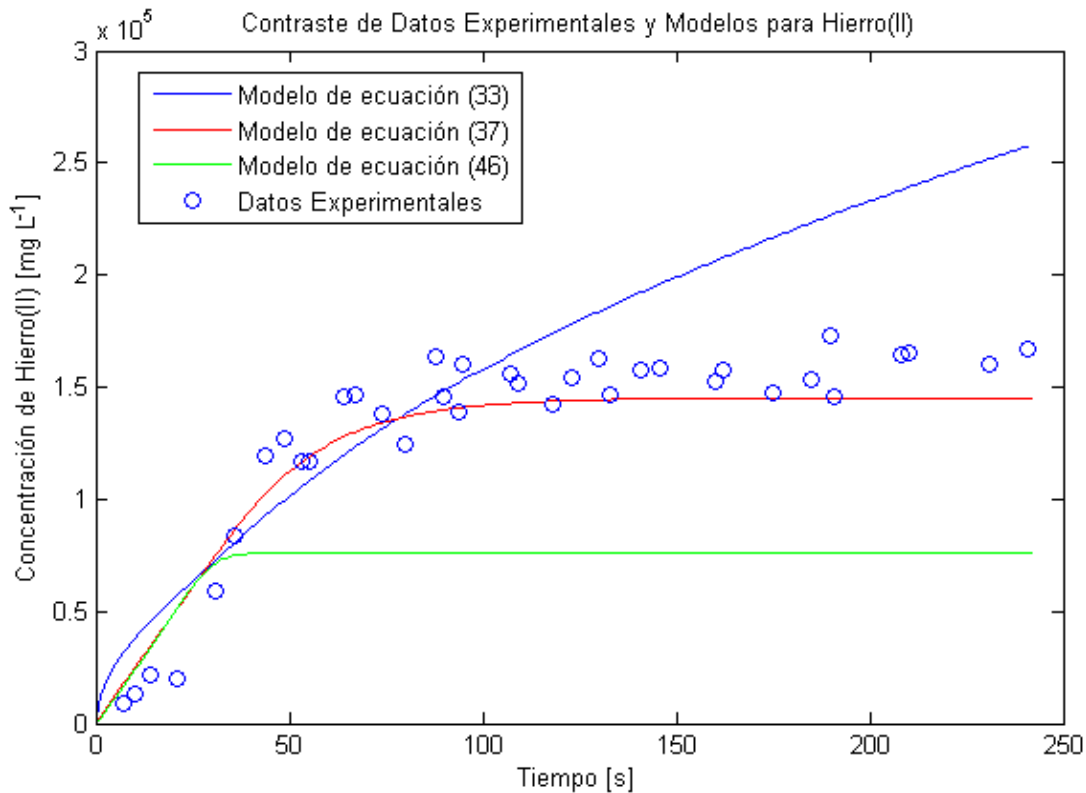
$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{T=cte} = \alpha_0 \cdot k \cdot \exp(-kt) \quad (91)$$

Luego, las ecuaciones (89), (90) y (91) fueron resueltas en el software MATLAB, para cada uno de los minerales y modelos considerados, de forma numérica mediante la función *ode45*, proveyendo una temperatura variable en el tiempo, ajustada según la ecuación (92). Este ajuste está de acuerdo a los datos experimentales obtenidos ( $r_c = 0,99$ ) y los detalles del mismo pueden verse en el Anexo 7.11.

$$T(t)[K] = 295,9 + \frac{54,4}{1,038 + 28,18 \exp(-0,1237 \cdot t)} \quad (92)$$

Con la obtención de resultados, y según como se presentó en la sección 3.3.8.2, se compararon éstos a la cantidad de hierro total y hierro(II) en el tiempo para experimentos no isotérmicos

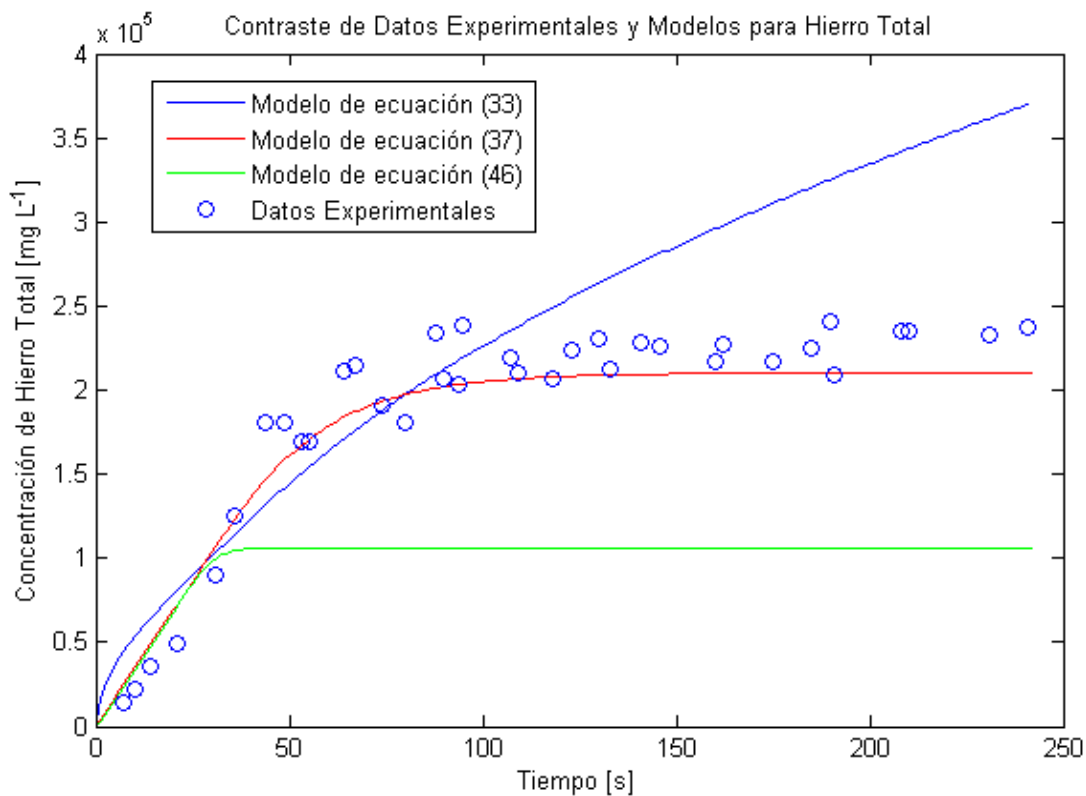
independientes. Los resultados para el caso de hierro(II) se muestran en la Figura 67 y la Tabla 27, mientras que para el caso de hierro total se muestran en la Figura 68 y la Tabla 28.



**Figura 67:** Comparación entre los resultados de los modelos en su forma no-isotérmica y los datos experimentales para el caso de hierro(II).

**Tabla 27:** Parámetros de bondad de ajuste de los modelos en su forma no-isotérmica para el caso de hierro(II).

Ecuación del Modelo	Coefficiente de Concordancia ( $r_c$ ) [ ]	RMSE [mg L <sup>-1</sup> ]
(33)	0,73	42.572
(37)	0,94	14.430
(46)	0,2	67.820



**Figura 68:** Comparación entre los resultados de los modelos en su forma no-isotérmica y los datos experimentales para el caso de hierro total.

**Tabla 28:** Parámetros de bondad de ajuste de los modelos en su forma no-isotérmica para el caso de hierro total.

Ecuación del Modelo	Coefficiente de Concordancia ( $r_c$ ) [ ]	RMSE [ $\text{mg L}^{-1}$ ]
(33)	0,72	60.828
(37)	0,95	18.717
(46)	0,19	99.947

Como puede verse en la Tabla 27 y en la Tabla 28, el modelo que mejor representa la cinética del proceso de disolución del desecho siderúrgico es aquél representado por la ecuación (37), pues tiene menor RMSE y mayor coeficiente de concordancia, mostrando una buena correlación entre los datos experimentales independientes y la simulación realizada con los datos de los experimentos isotérmicos. A pesar de que el modelo representado por la ecuación (46) presentó un mejor ajuste a los modelos de disolución isotérmica, éste falló al trasladar el análisis isotérmico a una situación no isotérmica, lo cual puede ser atribuido a la metodología de análisis de datos, pues, en el análisis hecho se presenta la temperatura como un parámetro independiente de la reacción, situación que no es real debido a que el cambio de la temperatura en el tiempo es producido por la reacción química.

Como puede verse en la Figura 67 y en la Figura 68, aunque se muestra una gran concordancia entre los datos experimentales y los datos calculados según el modelo representado por la ecuación (37), algunos datos experimentales cerca del final de la reacción parecen ser mayores que aquéllos

reportados por el modelo. Esto tiene su origen en que la densidad de la solución es dependiente de la temperatura, y, por tanto, también su volumen y concentración dependen de la temperatura. Esto es relevante cuando el volumen de muestreo es pequeño, y por lo tanto, para lograr mejores resultados, este efecto debe ser incluido en la simulación.

#### 4.3.2.2. Formación de Precipitado

Tras la realización de los experimentos no-isotérmicos y la titulación con dicromato de potasio de los mismos y luego de que la solución hubiera alcanzado la temperatura ambiente se observó la precipitación de cristales semitransparentes en el producto. Estos cristales fueron lavados con éter dietílico, pues se notó que eran solubles en agua, y fueron enviados a laboratorios SAX, con el fin de realizar un análisis mineralógico a través de Difracción de Rayos X cualitativo, los resultados se muestran en la Tabla 29.

**Tabla 29: Especies minerales del precipitado obtenido tras la disolución identificadas por Difracción de Rayos X.**

<b>Mineral</b>	<b>Fórmula Química</b>
Dicloruro de hierro(II) dihidratado	$FeCl_2(H_2O)_2$
Dicloruro de hierro(II) tetrahidratado	$FeCl_2(H_2O)_4$

Como puede verse en la Tabla 29, el precipitado encontrado se trata de cloruro ferroso, cuya solubilidad se ve disminuida por la presencia de ácido clorhídrico libre y de cloruro férrico, así como también por el descenso de temperatura de la solución [136].

La existencia de una fase sólida precipitada es un fenómeno que no se había considerado en la concepción del proceso productivo y, por tanto, aporta una variable adicional. Se debe evaluar si la presencia de tal precipitado resulta en un decrecimiento en la eficiencia de la etapa posterior, de oxidación, y, en caso de que esto sea así, se debe establecer una temperatura mínima bajo la cual el precipitado no es formado, o bien, se puede proceder con etapas de disolución y oxidación de forma intercalada. En cualquiera de los dos casos presentados, se debe llevar a cabo un estudio de factibilidad técnico-económica de las alternativas.

#### 4.3.3. Caracterización del Producto Líquido

La caracterización del producto líquido obtenido de la disolución con ácido clorhídrico del desecho tratado con surfactante se realizó de acuerdo a lo establecido por el estándar AWWA B407-98, cuya metodología se expone en las secciones 3.3.5, 3.3.6 y 3.3.7. Los resultados pueden verse en las Figura 69 – 73 y un resumen de los mismos, en conjunto a los parámetros establecidos por el estándar AWWA B407-98, puede verse en la Tabla 30.

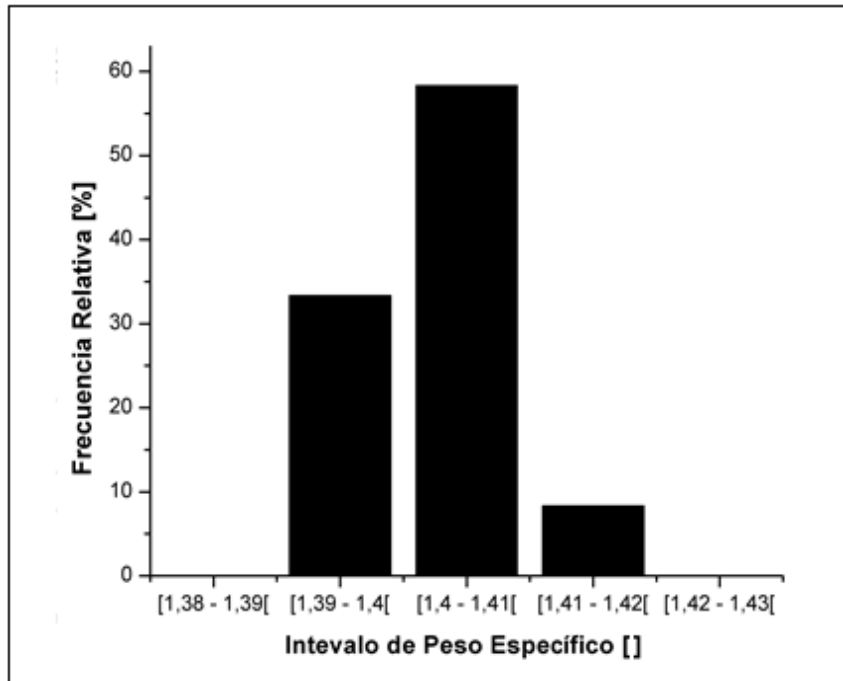


Figura 69: Gráfico de barras de la frecuencia relativa de los pesos específicos del producto obtenido.

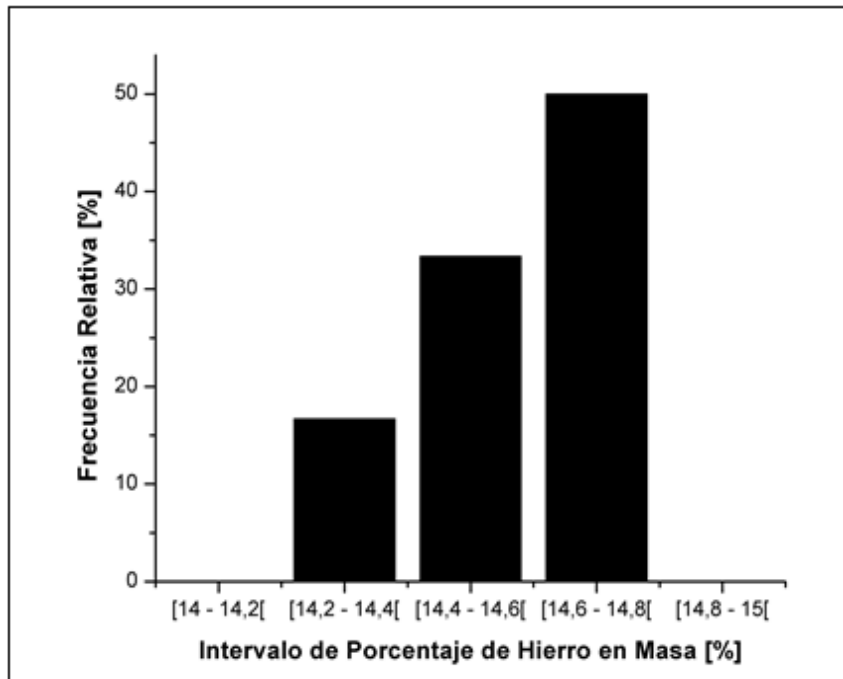
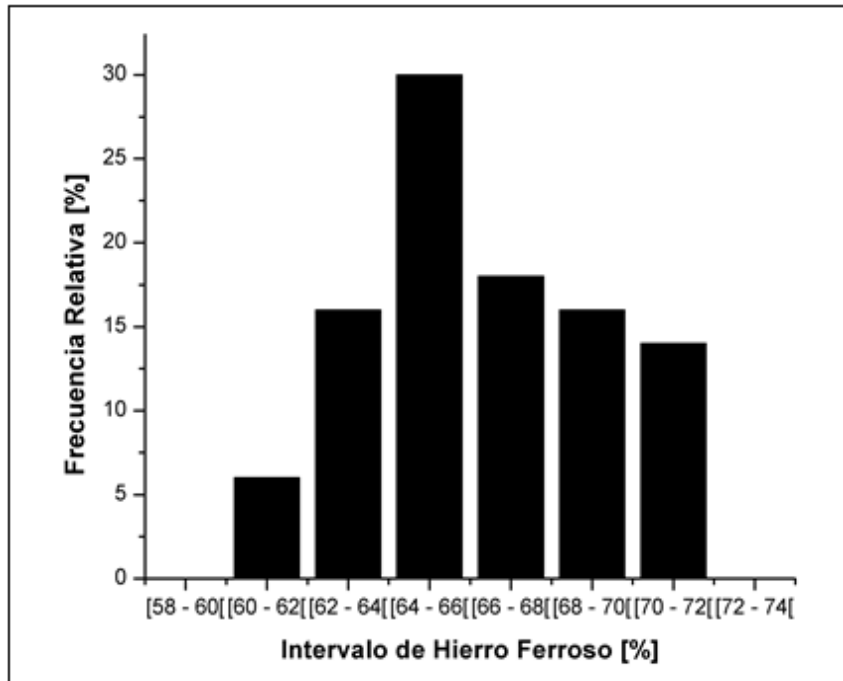
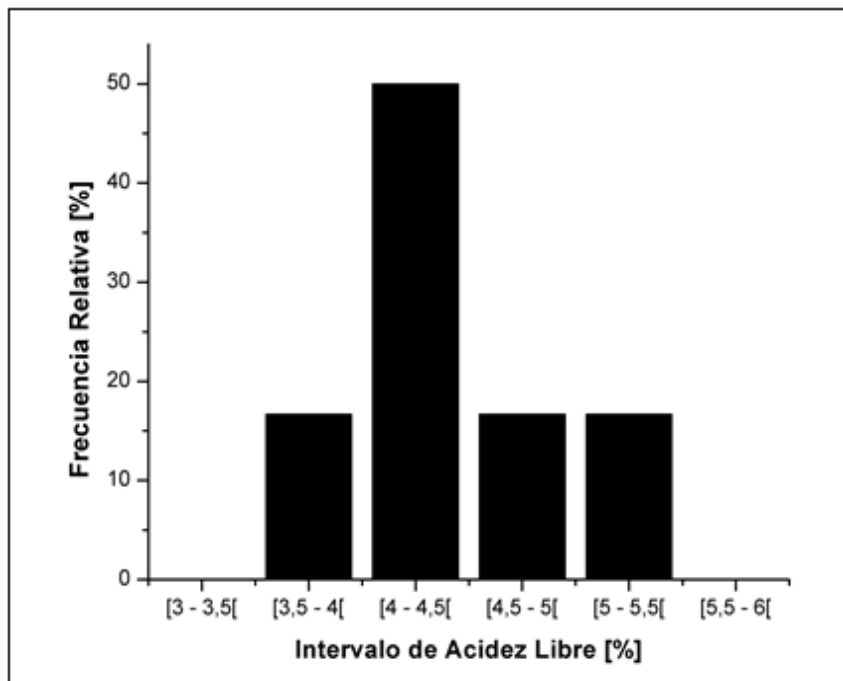


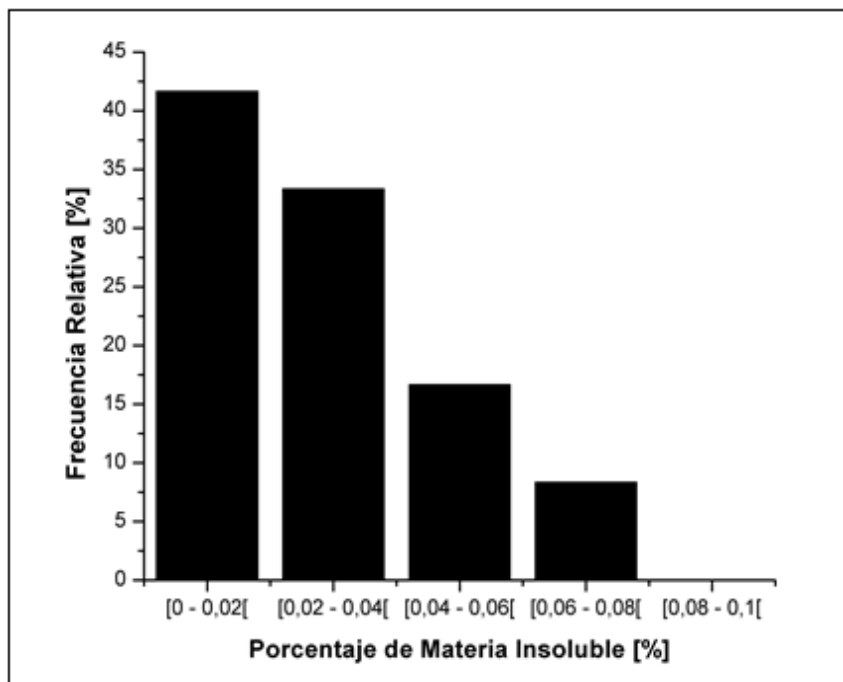
Figura 70: Gráfico de barras de la frecuencia relativa de los porcentajes de hierro en masa del producto obtenido.



**Figura 71:** Gráfico de barras de la frecuencia relativa de los porcentajes de hierro ferroso, con respecto a la cantidad de hierro total, del producto obtenido.



**Figura 72:** Gráfico de barras de la frecuencia relativa de los porcentajes de acidez libre del producto obtenido.



**Figura 73:** Gráfico de barras de la frecuencia relativa de los porcentajes de materia insoluble del producto obtenido.

**Tabla 30:** Comparación de los parámetros del estándar AWWA B407-98 y los del producto obtenido.

Parámetro	Promedio	Desviación estándar	Número de Experimentos	Estándar AWWA B407-98
Peso específico [ ]	1,403	0,006	12	1,3 - 1,5
Porcentaje de Hierro [%]	14,54%	0,16%	6	9,6 - 16,2
Porcentaje de Hierro(II) [%]	65,76%	3,15%	50	<2,5%
Acidez libre [%]	4,37%	0,48%	6	<1%
Materia Insoluble [%]	0,024%	0,02%	12	<0,5%

Como puede verse en la Tabla 30, tres de los 5 los parámetros medidos cumplen con el estándar AWWA B407-98, quedando fuera de éste el porcentaje de hierro en estado ferroso y la acidez libre. El alto porcentaje de hierro en estado ferroso es un resultado esperado, pues no ha habido etapa de oxidación y, por tanto, se espera que la mayoría del hierro presente en solución esté en el estado ferroso por sobre férrico, debido a que los minerales que conforman el desecho siderúrgico están preferentemente en el estado de oxidación ferroso, como se señaló en la sección 4.1.2. Por otra



parte, la acidez libre resulta alta debido a que la alta concentración de hierro en estado ferroso interfiere en la metodología establecida por el estándar AWWA B407-98. En el método de medición de acidez libre se añade fluoruro al sistema para el enmascaramiento de metales hidrolizables, en particular para hierro en estado férrico, pero éste no es un buen agente acomplejante de hierro en estado ferroso, ya que los iones fluoruro interactúan débilmente con éste [137], permitiendo así la formación de hidróxidos ferrosos a pH 8 [138], el cual corresponde al viraje de fenolftaleína, y de esta forma aumenta la adición de base necesaria para provocar el viraje del indicador. Además, la presencia de altas cantidades de ion ferroso en solución hacen que el color de la mezcla se torne gris levemente coloreado rosado, que es el color del viraje del indicador, lo que dificulta la visualización del viraje, como se observa al contrastar la Figura 25 y la Figura 26. Por lo anteriormente señalado, se desaconseja la medición de acidez libre tras la etapa de disolución como parte del control de calidad, o bien, se recomienda modificar el método analítico añadiéndole una etapa de oxidación de hierro en estado ferroso a férrico y una etapa de eliminación del agente oxidante remanente en solución.

En cuanto al porcentaje de hierro en estado ferroso, éste es un estimativo que permite ajustar la alimentación a la etapa siguiente. Al observar la Figura 70 en comparación a la Figura 71, puede notarse que para el hierro en estado ferroso existe una mayor dispersión de los datos, lo que se expresa a través de mayor desviación estándar, esto puede ocurrir debido a la oxidación atmosférica del producto al ser analizado. Cabe destacar que las mediciones se hicieron a temperaturas donde no existe la formación de precipitado, por lo que los análisis fueron hechos sobre todo el producto obtenido.

Los resultados de esta etapa se muestran alentadores, pues se logra un producto con calidad física y química acorde a lo exigido a cloruro férrico en solución para tratamiento de agua. Es importante señalar, adicionalmente, que la materia insoluble se encuentra en límites muy bajos, por lo que el tratamiento fisicoquímico aplicado resulta adecuado. Incluso, podría ser demasiado exhaustivo y existe un margen que permite que el producto aún cumpla con la calidad comercial y requiera un tratamiento menos intensivo, todo esto depende de una evaluación económica posterior que también involucre cómo varía la cinética de la reacción con la cantidad de aceites y grasas presentes en el desecho siderúrgico.

El objetivo, lograr cloruro férrico de calidad comercial con un desecho siderúrgico, es logrado, por lo que se logra establecer la factibilidad técnica del proyecto desde el punto de vista químico y se proveen datos para la etapa de ingeniería conceptual del proyecto.

#### **4.3.4. Discusión Parcial**

En las secciones precedentes se caracterizó la cinética de disolución del desecho siderúrgico tratado con Nonil Fenol 10M a una concentración de  $250 \text{ mg L}^{-1}$  y con 1 hora de contacto entre el desecho y la solución de surfactante. Durante la disolución, se comprobó que el material tratado resulta soluble en ácido clorhídrico al 32% en peso con una velocidad de agitación de 300 rpm y, más aún, la reacción es fuertemente exotérmica, elevando la temperatura desde  $25^\circ\text{C}$  hasta  $75^\circ\text{C}$  en un intervalo de tiempo menor a 3 minutos. En este sentido, se logra uno de los objetivos de la presente memoria al lograr la disolución completa del desecho siderúrgico. Al presentarse una reacción heterogénea y no isotérmica, se desarrolló una metodología que permitió su estudio de forma

experimental, puesto que se encontró una razón entre la masa del desecho tratado y masa de ácido clorhídrico añadido que mantuvo la temperatura de la solución constante, y en esta configuración, se variaron 3 parámetros fundamentales para las reacciones heterogéneas: velocidad de agitación, tamaño de partículas y temperatura. Los resultados mostraron que a 25°C, 300 rpm de velocidad de agitación y partículas entre las mallas de 250 y 425  $\mu\text{m}$  el sistema se encuentra controlado por reacción química, lo que permitió ampliar el estudio hacia la disolución no-isotérmica del desecho siderúrgico tratado.

Los experimentos de disolución no-isotérmica se contrastaron con los modelos matemáticos presentados en las ecuaciones (33) a (46) y se obtuvo que, a partir de los resultados de experimentos isotérmicos, el modelo matemático representado por la ecuación (37) es capaz de representar los datos experimentales con un coeficiente de concordancia de 0,94, permitiendo la correcta descripción del fenómeno. El producto obtenido de estos experimentos fue caracterizado con miras al cumplimiento del estándar AWWA B407-98, el cual asegura la calidad comercial de soluciones de cloruro férrico para tratamiento de aguas, cumpliéndose tres de los cinco parámetros exigidos según dicho estándar. Las excepciones corresponden a la cantidad de hierro en estado ferroso en solución, lo cual es esperable pues en la presente memoria no se estudió la etapa de oxidación de cloruro ferroso, y la acidez libre, en la cual el alto contenido de ion ferroso actúa como interferente de la medición. Por esto último se desaconseja la medición de acidez libre como parámetro de control de calidad tras la etapa de disolución, a menos que se haga un cambio de la metodología de medición y se incluya una etapa de oxidación de la muestra y posterior eliminación del agente oxidante.

Aunque el análisis hecho en relación la disolución del desecho siderúrgico tratado resulta acertado, es importante hacer hincapié en que se encontró la formación de un precipitado de cloruro ferroso no contemplado, lo que obliga a que las condiciones a las que se desarrolla la etapa de disolución estén fuertemente conectadas con la siguiente etapa de procesamiento, en la cual hierro ferroso debe ser oxidado a su estado férrico. Para dilucidar las condiciones óptimas de procesamiento, se debe esclarecer si el precipitado formado reduce la eficiencia de la etapa de oxidación, y, en caso de que esto sea así, entonces debe establecerse una temperatura mínima bajo la cual el precipitado no es formado. Adicionalmente, debe también establecerse una temperatura óptima de oxidación del producto de la etapa de disolución, ya que cabe la posibilidad de que la alta temperatura alcanzada acelere la velocidad de reacción de la etapa posterior. Todo lo anteriormente señalado debe estar sujeto a un balance económico, con el fin de establecer las condiciones óptimas que permitan, simultáneamente, un procesamiento económicamente factible del desecho siderúrgico y la seguridad operacional del proceso. Además, es relevante señalar que durante la presente memoria no se realizó un balance de energía en la etapa de disolución, tomándose la temperatura como una variable independiente de la reacción, por lo que el estudio debe extenderse hacia la consideración de tal balance.

Con miras al proceso a mayor escala, se deben hacer las siguientes consideraciones:

- La alimentación en los experimentos a escala laboratorio consistió en residuo siderúrgico tratado y secado durante 24 horas a 105°C, por lo que a nivel piloto también debe evaluarse la necesidad de realizar el secado de la materia prima. Si el secado no resulta de gran relevancia en la disolución del desecho siderúrgico, entonces el residuo tratado puede ser

procesado en ausencia de secado y se debe descontar la humedad de la materia prima en el balance de masa presentado en el Anexo 8.3.

- El ácido clorhídrico forma neblinas, por lo que es importante que la operación sea realizada en un ambiente correctamente ventilado, con extracción de aire si es necesario, y que los operadores del proceso utilicen mascarilla con filtro de vapores ácidos [139].
- El ácido clorhídrico es corrosivo, tanto para las vías respiratorias como para la piel, por lo que los operadores deben utilizar antiparras, traje resistente a ácidos y guantes de goma. Además, el ácido clorhídrico resulta también corrosivo para otros materiales, por lo que se recomienda el uso de materiales inertes tanto en la fuente de agitación como en el reactor mismo. Algunos de éstos son la fibra de vidrio y plásticos en general [139]. Se debe considerar también que se trabajará con material particulado, por lo que los materiales deben ser resistentes a la abrasión para evitar su deterioro.
- A nivel de laboratorio sólo se probó la configuración de reactor agitado mecánicamente, con la adición instantánea del desecho siderúrgico tratado por trasvasije. Por ello, resulta necesaria la investigación de otros tipos de reactores que pueden ser de utilidad a mayor escala. Puesto que la reacción es altamente exotérmica, se sugiere el estudio de un reactor tipo semi-batch o de lecho empacado, para evitar el sobrecalentamiento del sistema mediante el control de dosificación del desecho siderúrgico, o bien, del ácido clorhídrico. En caso de utilizar un reactor agitado mecánicamente, se recomienda el control de la velocidad de agitación para evitar el sobrecalentamiento.
- Como parámetros de control a mayor escala se recomienda la medición en línea de hierro, en su forma total y ferrosa, o bien, el control del potencial REDOX de la solución, pues éste está relacionado con la capacidad oxidante de la solución, y, por tanto, con la cantidad del par Fe(II)/Fe(III) en solución.
- Para el control de calidad del proceso se recomienda continuar con la metodología establecida por el estándar AWWA B407-98, midiendo la cantidad de hierro ferroso y total, la materia insoluble y el peso específico. La medición de acidez libre del producto obtenido de la etapa de disolución se desaconseja con la metodología sugerida por el estándar AWWA B407-98; si se desea medir este parámetro, es necesario un cambio en la metodología para lograr medir la acidez libre de una solución con alto contenido de hierro en estado ferroso.

Como adición a lo anteriormente señalado, es importante destacar que aunque el análisis hecho resultó adecuado para el fenómeno en cuestión, consideró el supuesto de que el residuo siderúrgico se encontraba compuesto única y exclusivamente por los minerales  $FeO$  y  $Fe_3O_4$ , lo cual representa a un 76,7%, de acuerdo al análisis de Difracción de Rayos X presentado en la sección 4.1.2. Para lograr una mejor representación del sistema, la disolución de cada especie mineral debe ser estudiada, así como también la interdependencia de estas reacciones en términos cinéticos.

## 5. Discusión General y Recomendaciones

En las secciones precedentes se mostraron los resultados obtenidos del estudio de un proceso de producción de cloruro férrico a partir de residuos de la industria del acero. En esta sección, se repasarán los mismos, haciendo énfasis en el impacto de tales resultados en el proceso global.

La caracterización de la materia prima tratada arrojó que su composición corresponde a diferentes óxidos de hierro de granulometría fina y laminares, que se encuentran contaminados por aceites y grasas en alrededor de un 2% en masa. El hecho de que estén compuestos de óxidos de hierro y tengan granulometría fina juega un rol favorable desde el punto de vista de proceso, pues los óxidos de hierro requieren menor cantidad de oxidante que el hierro elemental para ser transformados a su forma férrica, y los minerales de granulometría fina tienen mayor área, lo que favorece a las reacciones superficiales. Además, como fue expuesto en la sección 1.1.4, la contaminación por aceites y grasas evita que este tipo de residuos pueda ser aprovechado directamente dentro de la industria del acero, por lo tanto, se justifica que éstos tengan que ser tratados, buscando la eliminación de aceites y grasas, para su posterior procesamiento.

El estudio experimental de la etapa de eliminación de aceites y grasas se llevó a cabo utilizando surfactantes para la solubilización de los aceites y grasas del residuo siderúrgico. De las diferentes condiciones operacionales experimentadas, se obtuvo que el proceso óptimo de remoción de aceites y grasas debe ser llevado a cabo con Nonil Fenol 10M a una concentración de  $250 \text{ mg L}^{-1}$  y un tiempo de contacto de 1 hora. Con tales parámetros operacionales, se logró disminuir la cantidad de aceites y grasas desde un 2% a un 0,006%, obteniendo un mínimo global en los resultados. El tratamiento señalado fue posteriormente validado en la etapa de disolución del desecho siderúrgico, pues se encontró que, a diferencia de la situación inicial, se logró la correcta disolución del residuo tratado en ácido clorhídrico. Para la remoción de surfactantes de la superficie del desecho siderúrgico fueron necesarias 5 etapas de contacto con agua durante 15 minutos, de volumen de 40 mL cada 15 gramos del desecho a tratar, filtrando el sólido obtenido tras cada etapa de contacto con agua. Con estas consideraciones, la fase líquida residual obtenida cumplió la cantidad de sólidos en suspensión y pH requeridos para la descarga del efluente al sistema de alcantarillado, aunque se debe evaluar de forma adicional parámetros tales como el poder espumógeno, la cantidad de aceites y grasas en la fase líquida, entre otros, para asegurar el cumplimiento íntegro del Decreto Supremo N°609/98, el que regula este aspecto; en caso de no cumplirse, entonces deben plantearse operaciones de tratamiento de RILes. Todo lo anteriormente señalado queda sujeto a una evaluación económica, la cual debe incluir los costos energéticos asociados a la agitación de la solución, el precio del surfactante y el tratamiento de RILes, en caso de resultar necesario; esto es debido a que, de forma general, se obtuvo que al aumentar la concentración de surfactantes se mejora la remoción de aceites y grasas, pero aumentan fuertemente los sólidos en suspensión, mientras que al aumentar el tiempo de contacto se mejora la extracción de aceites y grasas y no tiene un impacto muy significativo en los sólidos en suspensión, pero se incurre en un mayor costo energético de agitación del fluido. Se sugieren como parámetros de control del proceso la medición de la demanda química de oxígeno en la fase líquida como estimado de la concentración de surfactantes presentes en la solución, y la medición en línea de turbidez, como indicador de los sólidos en suspensión del proceso de forma independiente a la matriz de agua. Como control de calidad, se recomienda la utilización de un extractor Soxhlet, con una muestra de masa mayor a 10

gramos, pues se encontró que para las condiciones del proceso, esta masa era muy pequeña. Además, se recomienda también la ampliación del estudio realizado, especialmente la investigación de la adición de electrolitos al sistema, la variación de la velocidad de agitación, y el cambio de surfactante por uno de la familia de nonil fenoles con una cadena hidrofóbica más larga, o bien, menor cadena hidrofílica, pues se espera que con estas condiciones el proceso pueda reducir aún más la adición de surfactantes y maximizar la remoción de aceites y grasas del desecho siderúrgico.

El sólido obtenido del proceso de eliminación de aceites y grasas fue secado a 105°C durante 24 horas, aunque tal operación no fue evaluada en el presente documento, y, por tanto, se recomienda el estudio del impacto de tal operación en el proceso.

Luego, se estudió la disolución del residuo tratado y seco en ácido clorhídrico al 32% en masa. Se encontró que este proceso logra un ascenso de la temperatura de 25 a 75°C en un periodo menor a 3 minutos, lo que dificultó el estudio cinético debido a la falta de control del proceso. Por ello, la metodología experimental debió ser adaptada para lograr un ambiente isotérmico, disminuyendo la alimentación de residuo tratado, lo cual resulta pertinente pues los modelos matemáticos posteriormente utilizados dependen del grado de disolución del mineral y no de la concentración de los metales. Además, para poder interpretar los resultados de la disolución del desecho tratado, debió simplificarse su composición, suponiendo que sólo estaba compuesto por  $FeO$  y  $Fe_3O_4$ , los cuales conforman un 76,7% del mismo, el supuesto resultó pertinente, pues se logró caracterizar la cinética de los experimentos en situación no-isotérmica. Para lograr esto último, se hicieron una serie de experimentos, donde se determinó que a 300 rpm y partículas entre las mallas de 250 y 425  $\mu m$ , la etapa controlante es la reacción química, por lo que es aplicable la ecuación de Arrhenius (ecuación (47)). Los resultados obtenidos al variar la temperatura en el rango de 25°C a 75°C en condiciones isotérmicas fueron ajustados a un set de 14 modelos matemáticos aplicables a procesos de disolución, encontrando 3 de ellos que representaron correctamente la cinética de reacciones isotérmicas. La energía de activación obtenida, para el caso del mineral  $Fe_3O_4$ , se encuentra en el rango de 14 – 16  $kJ\ mol^{-1}$  para dos de los modelos matemáticos y 44  $kJ\ mol^{-1}$  para el tercer modelo matemático, valores que no se corresponden con la literatura, pues se reportan energías de activación en el orden de 80  $kJ\ mol^{-1}$ ; esto último se justifica en que en la literatura no se encontraron valores para la reacción de disolución de óxidos de hierro para altas concentraciones de cloruro en solución, el que actúa como catalizador. Para los experimentos no-isotérmicos, ajustó la variación de temperatura como función del tiempo de reacción a un modelo sigmoideo, y se utilizaron estos datos para hacer una simulación de los 3 modelos matemáticos obtenidos de los experimentos isotérmicos. Dos de los modelos matemáticos resultaron insatisfactorios en el ajuste a datos obtenidos de experimentos no-isotérmicos independientes, mientras que un modelo matemático, representado por la ecuación (37), logró describir la disolución del desecho siderúrgico tratado cuando la cinética se encuentra controlada por la reacción química, obteniendo un coeficiente de concordancia de 0,94. De esta forma, se validó la metodología planteada y se caracterizó la cinética de disolución, información que posteriormente puede ser utilizada en la fase de ingeniería conceptual.

Tras el enfriamiento del producto líquido obtenido se encontró la formación de un precipitado correspondiente a cloruro ferroso, por lo que debe evaluarse la influencia de este precipitado en la

etapa posterior, de oxidación, para el establecimiento de una temperatura óptima tras la etapa de disolución. En el proceso de disolución, se sugieren 3 alternativas para el diseño del reactor:

- Semi-batch controlando la adición de material particulado.
- Semi-batch controlando la adición de ácido clorhídrico.
- Reactor agitado, controlando la velocidad de agitación.

Una de esas tres configuraciones permitiría un mejor control de la temperatura del proceso, para así lograr mayor seguridad durante la operación. Adicionalmente, como parámetro de control, se recomienda la medición de hierro total y ferroso (por el método de o-fenantrolina), o bien, la medición en línea del potencial de la solución, el que puede ser relacionado con la concentración de estas especies. Por último, es importante señalar que la investigación en este punto debe ser ampliada, incluyendo también un balance de energía para la correcta simulación de la cinética del sistema de estudio, y mayor investigación sobre la disolución de óxidos de forma singular y su interdependencia.

El producto líquido obtenido del proceso de eliminación de aceites y posterior dilución se comparó con el estándar AWW B407-98, el cual aplica para cloruro férrico comercial en el tratamiento de aguas. Los resultados obtenidos muestran que tras el proceso de disolución se cumplen tres de los cinco parámetros establecidos por el estándar: peso específico, porcentaje másico de hierro en solución y materia insoluble. Este último parámetro tiene un gran margen, dando como promedio 0,02% versus el 0,5% establecido por el estándar, por ello se concluye que el proceso de remoción de aceites y grasas es efectivo y abre la posibilidad de una menor extracción de aceites y grasas del proceso de eliminación de aceites, aspecto que debe ser evaluado técnica y económicamente. Los parámetros que exceden al estándar correspondieron al porcentaje de hierro en estado ferroso, lo cual se explica en que no se realizó la etapa de oxidación del proceso, y la acidez libre, la cual no fue medida correctamente pues el hierro en estado ferroso actúa como interferente en su determinación. Por ello, se sugiere la medición de peso específico, materia insoluble y porcentaje másico de hierro (total y ferroso) en solución como control de calidad del proceso de disolución. Si se desea añadir la acidez libre como parámetro de control de calidad, entonces debe modificarse la metodología de la medición, incluyendo una etapa de oxidación y una etapa de eliminación del agente oxidante. Considerando los aspectos anteriormente señalados, se valida el proceso planteado, pues el residuo siderúrgico es disuelto y que se obtiene una solución de buena calidad, la cual debe ser oxidada para el cumplimiento íntegro del estándar AWWA B407-98.

Desde el punto de vista del proceso global, es importante hacer hincapié en que una de las principales limitantes del proceso productivo propuesto es que está diseñado para un único tipo de materia prima, la cual puede ser obtenida de proveedores específicos. Por ello, deben hacerse esfuerzos en la investigación de la diversificación de la materia prima (por ejemplo, estudiando la disolución de chatarra de hierro u otro residuo en ácido clorhídrico) y en su control de calidad. Adicionalmente, los potenciales compradores del producto obtenido son, de forma principal, dos tipos de industria: tratamiento de aguas y procesamiento mineral. Debido a esto, se deben considerar dentro de una evaluación económica los costos de transporte y, si resulta necesario, debe evaluarse también el establecimiento de la planta productiva en las cercanías de abastecedores de materia prima y compradores de cloruro férrico en solución.

No obstante, se encontró también que el producto obtenido tras la disolución cumple con creces el parámetro de materia insoluble del estándar AWWA B407-98, lo cual abre también la posibilidad de realizar la etapa de eliminación de aceites y grasas de forma menos exhaustiva, si es que tal decisión no tiene un impacto fuerte en la etapa de disolución, aspecto que no fue ahondado en el proyecto.

## 6. Conclusiones

Se realizó un estudio experimental de las dos primeras etapas de un proceso de producción de cloruro férrico a partir de un desecho de la industria del acero, el cual es obtenido del estiramiento de barras de refuerzo.

Tras la caracterización física y química del residuo, se determinó que éste está compuesto por óxidos de hierro de granulometría fina contaminados con un 2% de aceites y grasas, lo que justificó la realización de una etapa de eliminación de los contaminantes previa a la disolución del residuo.

Se estableció que el proceso más adecuado para la eliminación de aceites y grasas con el uso de surfactantes corresponde a la utilización de una solución de Nonil Fenol 10M, con una concentración de  $250 \text{ mg L}^{-1}$  y un tiempo de contacto de 1 hora entre el surfactante y el residuo siderúrgico, lo cual permitió disminuir el porcentaje de aceites y grasas desde un 2% a un 0,006%. Aunque estas condiciones operacionales son las óptimas en base al estudio, debe realizarse un balance económico con el fin de seleccionar las condiciones operacionales que logren que el proceso sea económicamente factible, ya que tanto el aumento del tiempo de contacto como el aumento de la concentración de surfactante incrementan la remoción de aceites y grasas, lo que permite plantear un problema de optimización entre tales variables.

En la etapa de disolución del desecho tratado con ácido clorhídrico industrial, se desarrolló una metodología que permitió su estudio, para lo cual se hizo el supuesto de que el residuo está compuesto por sólo 2 tipos de óxido:  $FeO$  y  $Fe_3O_4$ , los cuales corresponden a un 76,7% del mismo, y se realizó la disolución en condiciones isotérmicas, logradas por la disminución de la masa de residuo del sistema, lo cual es factible, pues los modelos cinéticos considerados dependen de la fracción disuelta de las especies y no de su concentración. En el estudio cinético, fueron variados 3 parámetros: velocidad de agitación, granulometría del sólido y temperatura. Se determinó que a 300 rpm y partículas con tamaño entre 250 y 425  $\mu\text{m}$ , la disolución está controlada por la reacción química, por lo que es aplicable la ecuación de Arrhenius (ecuación (47)) para el ajuste de constantes cinéticas a diferente temperatura. Los resultados de los experimentos isotérmicos, para cada una de las especies minerales, fueron ajustados a un set de 14 modelos matemáticos aplicables a procesos de disolución, y se encontró un modelo logarítmico (ecuación (37)) que permitió caracterizar la cinética del proceso no isotérmico con coeficiente de concordancia de 0,94. Esto último, entonces, permite concluir que la metodología desarrollada es adecuada para el estudio cinético de disolución del residuo tratado.

El producto líquido obtenido fue caracterizado según el estándar AWWA B407-98, que aplica a soluciones de cloruro férrico comerciales, obteniendo que 3 de los 5 parámetros exigidos por el estándar están en los rangos permitidos. Los 2 parámetros que no se ajustan al estándar se encuentran justificados en que no se realizó la tercera etapa del proceso, de oxidación. Se constató que la materia insoluble correspondió a un 0,024%, muy inferior al 0,5% exigido por el estándar, por lo que se puede concluir que existe la posibilidad de realizar un proceso de eliminación de aceites y grasas menos exhaustivo y que aun así se cumpla con la calidad del producto en cuanto a materia insoluble, siempre y cuando esto no produzca un gran impacto sobre la disolución del residuo tratado, aspecto que no fue estudiado en el proyecto. Por todo lo anteriormente señalado, se valida el proceso propuesto, ya que se logró un residuo tratado que puede ser disuelto en ácido clorhídrico y el producto de disolución cumple con los estándares de calidad hasta aquella etapa.



## 7. Bibliografía

- [1] CALLISTER, William. Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Barcelona, Reverté, 2007. 786p.
- [2] HABASHI, Fathi. Handbook of Extractive Metallurgy, Volume I: The Metal Industry and Ferrous Metals. Québec, Wiley-Vch, 1997. 488p.
- [3] SMITH, William. Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales. 3ª ed. Madrid, McGraw-Hill, 2003. 715p.
- [4] WORLDSTEEL ASSOCIATION. October 2017 Crude Steel Production Table [en línea] <<https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:44ae2d3d-62ff-4868-9f60-e17a43e75092/steel+October+2017.pdf>> [consulta: 05 de diciembre de 2017].
- [5] WORLDSTEEL ASSOCIATION. Steel Statistical Yearbook 2016 [en línea] <<https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:37ad1117-fefc-4df3-b84f-6295478ae460/Steel+Statistical+Yearbook+2016.pdf>> [consulta: 05 de diciembre de 2017].
- [6] SMIL, Vaclav. Still the Iron Age. Waltham, Elsevier, 2016. 260p.
- [7] AISE Steel Foundation. The Making, Shaping, and Treating of Steel, Steel Making and Refining Volume. 11th edition. Pittsburg, Estados Unidos, 1998. 759p.
- [8] TURKDOGAN, E. T. Fundamentals of Steelmaking. Londres, Institute of Materials, 2010. 320p.
- [9] KALPAKJIAN, Serop y SMITH, Steven. Manufactura, Ingeniería y Tecnología. México, D.F., Pearson Educación, 2008. 1295p.
- [10] IRVING, W. R. Continuous Casting of Steel. Londres, Institute of Materials, 1993. 203p.
- [11] GROOVER, Mikell. Fundamentos de Manufactura Moderna. 3ª edición. México, McGraw-Hill Iberoamericana, 2007. 1022p.
- [12] ENRÍQUEZ, José et al. Monografías sobre Tecnología del Acero, parte II: Colada del Acero. Madrid, 2009. 79p.
- [13] ENRÍQUEZ, José et al. Monografías sobre Tecnología del Acero, parte IV: Laminación. Madrid, 2010. 107p.
- [14] PANJKOVIC, Vladimir. Friction and the Hot Rolling of Steel. Florida, CRC Press, 2014. 216p.
- [15] SUN, W., TIEU, A., JIANG, Z. y LU, C. High Temperature Oxide Scale Characteristics of Low Carbon Steel in Hot Rolling. Journal of Materials Processing Technology, 155-156: 1307-1312, 2004.
- [16] MUNTHER, P. y LENARD, J. The effect of scaling on interfacial friction in hot rolling of steels. Journal of Materials Processing Technology 88: 105–113, 1999.
- [17] HARLAND, J., NILSSON, L. y WALLIN, M. Pilot scale high gradient magnetic filtration of steel mill wastewater. IEEE Transactions on Magnetics, 12(6): 904-906, 1976.
- [18] INTERNATIONAL STAINLESS STEEL FORUM. Guía de Acabado de Acero Inoxidable [en línea] <[http://www.worldstainless.org/Files/issf/non-image-files/PDF/Euro\\_Inox/Finishes02\\_SP.pdf](http://www.worldstainless.org/Files/issf/non-image-files/PDF/Euro_Inox/Finishes02_SP.pdf)> [consulta: 10 de noviembre de 2017].
- [19] MADIAS, J. Barras de refuerzo de hormigón: alternativas tecnológicas y comportamiento en el uso. Acero Latinoamericano 540: 34-43, 2013.

- [20] GERDAU AZA. Manual de Armaduras de Refuerzo para Hormigón [en línea] <[http://www.registrocdt.cl/fichas%20especificas/listado\\_fichas/fichas/c11/GERDAU\\_AZ\\_A\\_barra\\_ref\\_horm/descargas/pdf/Manual\\_Armaduras.pdf](http://www.registrocdt.cl/fichas%20especificas/listado_fichas/fichas/c11/GERDAU_AZ_A_barra_ref_horm/descargas/pdf/Manual_Armaduras.pdf)> [consulta: 15 de noviembre de 2017].
- [21] ALLAM, I. et al. Influence of atmospheric corrosion on the mechanical properties of reinforcing steel. *Construction and Building Materials* 8(1): 35-41, 1994.
- [22] BAIRAN, J. et al. Efecto del enrollado y enderezado en las propiedades mecánicas de barras de acero de diámetro medio y grande fabricadas en rollo. *Materiales de Construcción* 61(304): 559 – 581, 2011.
- [23] ÇAMCI, L., AYDIN, S. y ARSLAN, C. Reduction of Iron Oxides in Solid Wastes Generated by Steelworks. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences* 26: 37-44, 2002.
- [24] YI, H. et al. An Overview of Utilization of Steel Slag. *Procedia Environmental Sciences*, 16: 791-801, 2012.
- [25] DAS, B. et al. An overview in the utilization of slag and sludge from steel industries. *Resources, Conservation and Recycling*, 50(1): 40-57, 2007.
- [26] RITWIK, S., NAR, S. y SWAPAN K. D. Utilization of steel melting electric arc furnace slag for development of vitreous ceramic tiles. *Bulletin of Materials Science* 33(3): 293-298, 2010.
- [27] EUROPEAN COMMISSION. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production. Luxemburgo, Publications Office, 2013. 597p.
- [28] SINGH, A.K.P. y RAJU, M.T. Recycling of Basic Oxygen Furnace (BOF) sludge in iron and steel works. *International Journal of Environmental Technology and Management* 14(1-4): 19-32, 2011.
- [29] MADÍAS, J. Reciclado de polvos de horno eléctrico. *Acero Latinoamericano*, Marzo-Abril 2009: 38-47.
- [30] AMERICAN IRON AND STEEL INSTITUTE. Steel Industry Technology Roadmap [en línea] <[https://www.steel.org/~media/Files/AISI/Making%20Steel/manf\\_roadmap\\_2001.pdf](https://www.steel.org/~media/Files/AISI/Making%20Steel/manf_roadmap_2001.pdf)> [consulta: 09 de abril de 2017].
- [31] Martín, M., et al. Adsorption of heavy metals from aqueous solutions with by-products of the steelmaking industry. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 80(11): 1223-1229, 2005.
- [32] FARAHAT, R. et al. Reduction of mill scale generated by steel processing. *Steel Grips* 8: 88–92, 2010.
- [33] SHUAIXI Y. et al. Hot rolling sludge incineration: Suppression of PCDD/Fs by spent anion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials* 343: 149-156, 2018.
- [34] SEN, R. et al. Utilization of Low Grade Coal for Direct Reduction of Mill Scale to Obtain Sponge Iron: Effect of Reduction Time and Particle Size. *Procedia Earth and Planetary Science* 11: 8-14, 2015.
- [35] MARTÍN, M., LÓPEZ, F. y TORRALBA, M. Production of sponge iron powder by reduction of rolling mill scale. *Ironmaking & Steelmaking* 39(3):155-162, 2012.
- [36] MARTÍN Hernández, María Isabel. Aplicación Tecnológica de un Residuo de la Industria del Acero en la Eliminación de Metales Contaminantes. Memoria (Doctor en Ciencias

- Químicas). Madrid, España. Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Químicas, 2003. 178h.
- [37] DOS-COSMOS. CARBOFER® - Details [en línea] <<http://www.dos-cosmos.de/carbofer---details.html>> [consulta: 08 de abril de 2017].
- [38] SABERIFAR, S. et al. Recycling Evaluation of Mill Scale in Electric Arc Furnace. *Journal of Advanced Materials and Processing*. 2(3): 73 – 78, 2014.
- [39] DE FILIPPI, Richard. Removal of Organics from Recycled Materials. *Conservation & Recycling* 8(3 – 4): 377 – 381, 1985.
- [40] BAHKKE, Ludwig. Method for degreasing rolling mill scale. U.S. Patent No 4,091,826, 30 Mayo 1978.
- [41] BLAKE, Natalie y SIEFERT, Kristine. Process for De-oiling Mill Scale. U.S. Patent No 5,047,083, 10 Sept. 1991.
- [42] BLAKE, Natalie y SIEFERT, Kristine. Process for De-oiling Mill Sludge. U.S. Patent No 5,125,966, 30 Jun. 1992
- [43] HOUSECROFT, Catherine E. y SHARPE, Alan G. *Inorganic Chemistry*. 3<sup>rd</sup> edition. Londres, Pearson, 2008. 1098p.
- [44] SAX, N. Irving. *Dangerous Properties of Industrial Materials*. 1<sup>st</sup> edition. Nueva York, Reinhold Publishing Corporation, 1961. 1467p.
- [45] O'NEIL, Maryadele J. *The Merck Index: An encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals*. 13<sup>th</sup> edition. Cambridge, Merck Research Laboratories, 2001. 2708p.
- [46] AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. AWWA Standard for Liquid Ferric Chloride B407-98. Denver, Estados Unidos, 1998. 9p.
- [47] FLYNN, Charles M. Hydrolysis of Inorganic Iron(III) Salts. *Chemical Reviews*. 84(1): 31-41, 1984.
- [48] FRIEND, John N. *A Textbook of Inorganic Chemistry*. 2<sup>nd</sup> edition. Londres, Chas Griffin & Co., 1925. Volumen IX, parte II: Iron and its compounds.
- [49] GREENWOOD, N. N. y EARNSHAW, A. *Chemistry of the Elements*. 2<sup>nd</sup> edition. Londres, Butterworth Heinemann, 1998. 1341p.
- [50] MILOSEVIC, M. Extraction based strategies for energy efficient salt concentration. Tesis (PhD. en Ingeniería Química). Universiteit Eindhoven, 2013.
- [51] EUROPEAN COMMISSION. Additional information submitted during the information exchange on Large Volume Inorganic Chemicals – Solid and Other Industry. Sevilla, España. 2005. 47p.
- [52] KIRAN, B., SHIVANARAYANA, Ch. y PRASAD, D.. Stabilization of Marine Clay Using Ferric Chloride and Quarry Dust. *International Journal of Engineering Research and Development*, 12(3): 1-9, 2016.
- [53] CÁNEPA DE VARGAS, Lidia, ARAUZO DE ZUMAETA, Margarita y BARRENECHEA, Ada. Tratamiento de aguas para consumo humano: Plantas de filtración rápida. 1<sup>a</sup> edición. Lima, CEPIS, 2004. Manual I: Teoría Tomo I.
- [54] IBARRA Codeco, Gabriela Alejandra. Guía de prevención y mitigación de accidentes químicos en una planta de tratamiento de agua potable. Memoria (Ingeniería Civil) Santiago, Chile. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, 2008. 118p.
- [55] JOHNSON, Patrick y AMIRTHARAJAH, Appiah. Ferric Chloride and Alum as Single and Dual Coagulants. *Journal (American Water Works Association)*, 75(5): 232-239, 1983.

- [56] ZERVATO, Mariel et al. Cloruro Férrico para la coagulación optimizada y remoción de enteroparásitos en agua. *AUGMDOMUS*, 8(1): 18-26, 2016.
- [57] RICH, David. The Removal of Total Phosphorus from Natural Waters by Precipitation. Tesis (PhD. en ciencias ambientales). Northwestern International University, 2005.
- [58] DÍAZ, Wiltson H., GONZAGA, Balmez y CONTRERAS, Nelson. Determinación del coagulante que permita la máxima remoción de fosfatos en agua cruda del Río Otún. *Scientia Et Technica*, 8(34): 607-612, 2007.
- [59] RIVERA, María de L. et al. Análisis técnico y económico del proceso de coagulación con cloruro férrico para remover arsénico de agua subterránea. *Revista Aidis*, 4(1): 46-56, 2011.
- [60] HERING, Janet et al. Arsenic removal by ferric chloride. *Journal (American Water Works Association)*, 88(4): 155-167, 1996.
- [61] ZAYAS, Teresa, ROMERO, Viviana, MERAZ, Mónica y SALGADO, Leonardo. Tratamiento de agua residual con alta carga orgánica y color provenientes del proceso de vinaza. Memorias. XII Congreso Internacional de Ciencias Ambientales. Quintana Roo, México, 11-14p, 2010.
- [62] EL SAMRANI, A. et al. Clarification of municipal sewage with ferric chloride: the nature of coagulant species. *Water Research*, 38(3): 756-758, 2004.
- [63] PATOCZKA, Jurek, JOHNSON, Russel y SCHERI, John. Trace heavy metals removal with ferric chloride. *Water Environment Federation Industrial Wastes Technical Conference*, Nashville, TN, 1998.
- [64] SOTO, Eduardo et al. Remoción de metales pesados en aguas residuales mediante agentes químicos. *Ingenierías*, 7(23): 46-51, 2004.
- [65] HABASHI, Fathi. *Handbook of Extractive Metallurgy*. 1<sup>st</sup> edition. Québec, Wiley-Vch, 1997. Volumen III: Precious Metals, Refractory Metals, Scattered Metals, Radioactive Metals and Rare Earth Metals.
- [66] DORFLER, R. y LAFERTY, J. Review of Molybdenum Recovery Process. *Journal of Metals*, 33(5): 48-54, 1981.
- [67] PADILLA, Rafael, LETELIER, Hugo y RUIZ, María. Kinetics of copper dissolution in the purification of molybdenite concentrates by sulfidation and leaching. *Hydrometallurgy*, 137: 78-83, 2013.
- [68] LEE, M., AHN, J. y OH, Y. Chemical Model of the FeCl<sub>3</sub>-HCl-H<sub>2</sub>O Solutions at 25°C. *Materials Transactions* 44(5): 957-961, 2003.
- [69] SILVER, J. *Chemistry of Iron*. 1<sup>st</sup> edition. Springer Science+Business Media Dordrecht. Colchester, Inglaterra. 1993. 306p.
- [70] TAMURA H, GOTO K, YOTSUYANAGI, T. y NAGAYAMA M. Spectrophotometric determination of iron(II) with 1,10-phenanthroline in the presence of large amounts of iron(III). *Talanta*, 21(4): 314 – 318, 1974.
- [71] Decreto Supremo N° 609/98. CHILE. Norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos industriales líquidos a sistemas de alcantarillado. Ministerio de Obras Públicas, Santiago, Chile, mayo de 1998. 18p.
- [72] ROSEN, Milton y KUNJAPPU, Joy. *Surfactants and interfacial phenomena*. 4<sup>a</sup> ed, Hoboken, Wiley, 2013. 600p.
- [73] MYERS, Drew. *Surfactant Science and Technology*. 3<sup>a</sup> ed, Hoboken, Wiley, 2005. 380p.

- [74] BILIA, A. et al. Effect of Surfactants and Solutes (Glucose and NaCl) on Solubility of Kavain—A Technical Note. American Association of Pharmaceutical Scientists, 9(2): 444-448, 2008.
- [75] CHANG, Rymond et al. Química. 10<sup>a</sup> ed., México, McGraw-Hill, 2010. 1.085p.
- [76] BELITZ, D. y GROSCH, W. Food Chemistry. Berlín, Springer, 2009. 434p.
- [77] CORNELL, R y SHWERTMANN, U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses. 2<sup>a</sup> ed., Weinheim, Wiley-Vch, 2003. 664p.
- [78] BIRKS, Neil, MEIER, Gerald y PETTIT, Frederick. Introduction to the High Temperature oxidation of Metals. 2<sup>a</sup> ed., Cambridge, Cambridge University Press, 2006. 338p.
- [79] CHEN, R. y YUEN W. Review of the High-Temperature Oxidation of Iron and Carbon Steels in Air or Oxygen. Oxidation of Metals, 59(5 – 6): 433 – 468, 2003.
- [80] LIU, W. et al. UV–Vis Spectrophotometric and XAFS Studies of Ferric Chloride Complexes in Hyper-saline LiCl solutions at 25–90 °C. Chemical Geology 231: 326 – 349, 2006.
- [81] ZHAO, R. y PAN, P. A Spectrophotometric Study of Fe(II)-chloride Complexes in Aqueous Solutions from 10 to 100°C. Canadian Journal of Chemistry 79:131 – 144, 2001.
- [82] SCHWERTMANN, U. Solubility and Dissolution of Iron Oxides. Plant and Soil, 130: 1 – 25p.
- [83] LEVENSPIEL, Octave. Ingeniería de las Reacciones Químicas. 2<sup>a</sup> ed., Nueva York, Reverté, 1987. 638p.
- [84] HEMMELMANN, Jan, XU, Hao y KRUMM, Wolfgang. Empirical Modeling of Iron Oxide Dissolution in Sulphuric and Hydrochloric Acid. Metallurgical and Materials Transactions B. 44(5): 1232 – 1235, 2013.
- [85] GOLOBOVA, E. et al. Comparison of the kinetic laws of the dissolution of bauxite and aluminum and iron(III) oxides and hydroxides in hydrochloric acid. Russian Metallurgy 2013(7): 501 – 506, 2013.
- [86] SULTANA, U., FAHMIDA, G., y KURNY, A. Kinetics of Leaching of Iron Oxide in Clay in Oxalic Acid and in Hydrochloric Acid Solutions. Materials Science and Metallurgy Engineering, 2(1): 5 – 10, 2014.
- [87] CORNELL, R. y GIOVANOLI, R. Acid Dissolution of Hematites of Different Morphologies. Clay Minerals 28: 223 – 232, 1993.
- [88] CHASTUKIN, A. et al. Analysis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in Terms of the Chain Mechanism Model. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 37(4): 398 – 406, 2003.
- [89] SIDHU, P. et al. Dissolution of Iron Oxides and Oxohydroxides in Hydrochloric and Perchloric Acids. Clays and Clay Minerals, 29(4): 269 – 276, 1981.
- [90] VALVERDE, N. Investigations on the Rate of Dissolution of Metal Oxides in Acidic Solutions with Additions of Redox Couples and Complexing Agents. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie 80(4): 333 – 340.
- [91] JATUPHAKSAMPHAN, Y. et al. Pickling Kinetics of Tertiary Oxide Scale Formed on Hot-Rolled Steel Strip. Journal of Metals, Materials and Minerals, 20(1): 33 – 39, 2010.
- [92] WILLS, B.A. y NAPIER-MUNN, T. J. Wills' Mineral Processing Technology. 7<sup>a</sup> ed., Burlington, Elsevier, 2007. 444p.
- [93] STEPAN. Ammonyx® LO Safety Data Sheet. [en línea] <[www.stepan.com/msds/00127400.pdf](http://www.stepan.com/msds/00127400.pdf)> [consulta: 15 de enero de 2018].

- [94] STEPAN. Ammonyx® LO. [en línea] <<https://es.stepan.com/templates/product.aspx?id=2326>> [consulta: 15 de enero de 2018].
- [95] LEWINSKA, A. et al. Experimental and Theoretical Approach to Aggregation Behavior of New Di-N-Oxide Surfactants in an Aquatic Environment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 116(49): 14.324 – 14.332, 2012.
- [96] PUBCHEM. Lauramine Oxide. [en línea] <[https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Lauramine\\_oxide#section=Top](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Lauramine_oxide#section=Top)> [consulta: 15 de enero de 2018].
- [97] PUBCHEM. Mysteramine Oxide. [en línea] <[https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Myristamine\\_oxide#section=Top](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Myristamine_oxide#section=Top)> [consulta: 15 de enero de 2018].
- [98] ORICA. Sodium Lauryl Ether Sulfate 70% Safety Data Sheet. [en línea] <[msds.orica.com/pdf/shess-en-cds-020-000000050027.pdf](https://msds.orica.com/pdf/shess-en-cds-020-000000050027.pdf)> [consulta: 16 de enero de 2018].
- [99] PAULO, A. et al. Sodium lauryl ether sulfate (SLES) degradation by nitrate-reducing bacteria. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 101(12): 5.163 – 5.173, 2017.
- [100] PUBCHEM. Sodium Laureth Sulfate. [en línea] <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/23665884>> [consulta: 16 de enero de 2018].
- [101] MEGALOID LABORATORIES. NP-10 Safety Data Sheet. [en línea] <[http://megaloid.ca/MSDS/NP%252010%2520\\_Nonyl%2520Phenol%252010%2520Mole.pdf](http://megaloid.ca/MSDS/NP%252010%2520_Nonyl%2520Phenol%252010%2520Mole.pdf)> [consulta: 16 de enero de 2018].
- [102] CARRIÓN, F. Influencia de la Temperatura en la Formación de Micelas de Dodecilsulfato y Nonilfenol Etoxilado con Diferentes Grados de Etoxilación. *Boletín Intexter (U.P.C.)* 177: 9 – 16, 2000.
- [103] SCHICK, M., ATLAS, S. y EIRICH, F. Micellar Structure of Non-Ionic Detergents. *Journal of Physical Chemistry* 66(7): 1.326 – 1.333, 1962.
- [104] SIGMA ALDRICH. TERGITOL™. [en línea] <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/np10?lang=es&region=CL>> [consulta: 16 de enero de 2018].
- [105] HACH. *Water Analysis Handbook*. 7ª ed. Loveland, 2012. 1796p.
- [106] HANNA Instruments. *Manual de Instrucciones HI 98713 Turbidímetro Portátil ISO*. Madrid. 40p.
- [107] GONZÁLEZ, M. et al. *Contaminación ambiental: una visión desde la química*. Editorial Paraninfo. Madrid, 2004. 688p.
- [108] LUQUE DE CASTRO, M. y GARCÍA-AYUSO, L. Soxhlet extraction of solid materials: an outdated technique with a promising innovative future. *Analytica Chimica Acta*, 369(1-2): 1 – 10, 1998.
- [109] CANOSA, M. *Desarrollo de metodología analítica para determinación de Triclosán y Parabenos. Aplicación al estudio de su distribución y transformación en muestras ambientales*. Tesis (PhD. en Química). Universidade de Santiago de Compostela, 2008.
- [110] ANISA, N. y AZIAN, N. Effect of Extraction Time on Degradation of Bioactive Compounds (*Zingiber Officinale Roscoe*). *Jurnal Teknologi* 80(2): 63 – 66, 2014.
- [111] PESSOS, H., FREIRE, M. y COUTINHO, J. Ionic liquid solutions as extractive solvents for value-added compounds from biomass. *Green Chemistry* 16(12): 4.786 – 4.815, 2014.

- [112] ASTM. Standard Test Method for Iron in Trace Quantities Using the 1,10-Phenanthroline Method. Washington, 2000. 4p.
- [113] FÁBIÁN, I. y GORDON, G. Iron(III)-catalyzed decomposition of the chlorite ion: an inorganic application of the quenched stopped-flow method. *Inorganic Chemistry*, 31(11): 2.144 – 2.150, 1992.
- [114] HARVEY, A., SMART, J. y AMIS, E. Simultaneous Spectrophotometric Determination of Iron(II) and Total Iron with 1,10-Phenanthroline. *Analytical Chemistry* 27(1): 26 – 29, 1955.
- [115] BENGTSSON, G., FRONAEUS, S. y BENGTSSON-KLOO, L. The kinetics and mechanism of oxidation of hydroxylamine by iron(III). *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions* 12: 2.548 – 2.552, 2002.
- [116] SKOOG, D. et al. *Fundamentos de Química Analítica*. 8ª edición. Thomson, Madrid, 2008. 1196p.
- [117] MILLET, F. y BARTHLEN, T. Securing accuracy and precision when pipetting hot and cold liquids with Microman®. *Nature Methods*, 4(9): 3 – 4, 2007.
- [118] MOHASSAB, Y. et al. Determination of Total Iron Content in Iron Ore and DRI: Titrimetric Method Versus ICP-OES Analysis. *EPD Congress 2016*: 125 – 133, 2016.
- [119] VIDELA, E. La determinación volumétrica de los iones ferroso y férrico: estudio comparativo. Tesis (Doctorado en Química). Universidad de Buenos Aires, 1943. 57p.
- [120] HARRIS, D. *Análisis químico cuantitativo*. 3ª ed. Barcelona, Reverté, 2007. 744p.
- [121] RATTENBURY, E. *Introductory Titrimetric and Gravimetric Analysis*. Kent, Pergamon, 1966. 190p.
- [122] SRINIVASAN, T. y VASUDEVA RAO, P. Free acidity measurement – A review. *Talanta* 118: 162 – 171, 2014.
- [123] DAY, R. y UNDERWOOD, A. *Química Analítica Cuantitativa*. 5ª edición. Prentice-Hall Hispanoamericana, México, 1989. 841p.
- [124] RAJAN, S. Determination of free acidity in antimony chloride solutions. *Talanta* 34(8): 729 – 730, 1987.
- [125] WALPOLE, R., MYERS, R. y MYERS, S. *Probabilidad y Estadística para Ingenieros*. 6ª edición. Prentice-Hall Hispanoamérica, México, 1999. 752p.
- [126] CHAI, T. y DRAXLER, R. Root mean square error (RMSE) or mean absolute error (MAE)? – Arguments against avoiding RMSE in the literature. *Geoscientific Model Development* 7: 1247 – 1250, 2014.
- [127] VONESH, E. CHINCHILLI, V. y KEWEI, P. Goodness-of-Fit in Generalized Nonlinear Mixed-Effects Models. *Biometrics* 52(2): 572 – 587, 1996.
- [128] MILLER, J. y MILLER, J. *Estadística para Química Analítica*. 2ª edición. Addison-Wesley Iberoamericana. Delaware, Estados Unidos, 1993. 210p.
- [129] EL-MAKSoud, S. The Effect of Organic Compounds on the Electrochemical Behaviour of Steel in Acidic Media. A review. *International Journal of Electrochemical Science*, 3: 528 – 555, 2008.
- [130] HACH. Procedures Explained: Turbidity and Total Suspended Solids. [en línea] <<https://www.hach.com/asset-get.download.jsa?id=10929896654>> [consulta: 02 de mayo de 2018].
- [131] MURILLO, J. Turbidez y sólidos en suspensión de las aguas de escorrentía susceptibles de ser utilizadas en la recarga artificial del acuífero granular profundo subyacente a la

- ciudad de San Luis de Potosí (México). Boletín Geológico y Minero, 120 (2): 169-184, 2009.
- [132] RATHMAN, J. y CHRISTIAN, S. Determination of Surfactant Activities in Micellar Solutions of Dimethyldodecylamine Oxide. *Langmuir* 6 (2): 391 – 395, 1990.
- [133] ZHU, Y. et al. A review of surfactants as corrosion inhibitors and associated modeling. *Progress in Materials Science* 90: 159 – 223, 2017.
- [134] MEGALOID. Surfactant NP-10 MSDS. [en línea] <[http://megaloid.ca/MSDS/NP%2010%20\\_Nonyl%20Phenol%2010%20Mole.pdf](http://megaloid.ca/MSDS/NP%2010%20_Nonyl%20Phenol%2010%20Mole.pdf)> [consulta: 15 de mayo de 2018].
- [135] BIRIA, D. et al. Recovery of Surfactants from oil in water emulsions by electroflotation. Conference: 8th World Congress of Chemical Engineering: Incorporating the 59th Canadian Chemical Engineering Conference and the 24th Interamerican Congress of Chemical Engineering, Canada, 2009.
- [136] SCHIMMEL, F. The Ternary Systems Ferrous Chloride-Hydrogen Chloride-Water, Ferric Chloride Ferrous Chloride-Water. *Journal of the American Chemical Society* 74(18): 4689 – 4691, 1952.
- [137] BOND, A. y HEFTER, G. A Study of the Weak Fluoride Complexes of the Divalent Cations First Row Transition Metal Ions with a Fluoride Ion-selective Electrode. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 34: 603 – 607, 1972.
- [138] REFAIT, P. y GÉNIN, J-M. The oxidation of ferrous hydroxide in chloride-containing aqueous media and pourbaix diagrams of green rust one. *Corrosion Science* 34(5): 797 – 819, 1993.
- [139] OXIQUIM. Hoja de Datos de Seguridad de Ácido Clorhídrico 32%. [en línea] <[http://www.asiquim.com/nwebq/download/HDS/Acido\\_Clorhidrico\\_32%25.pdf](http://www.asiquim.com/nwebq/download/HDS/Acido_Clorhidrico_32%25.pdf)> [consulta: 15 de mayo de 2018].
- [140] ASH, M. Handbook of Green Chemicals. 2<sup>nd</sup> edition. Synapse Information Resources, Inc., Estados Unidos, 2008. 3392p.
- [141] OLSEN, D. Use of Amine Oxide Surfactants for Chemical Flooding EOR. National Institute for Petroleum and Energy Research, Estados Unidos, 1989.
- [142] SCHICK, M., ATLAS, S. y EIRICH, F. Micellar Structure of Non-Ionic Detergentes. *Journal of Physical Chemistry*, 66(7): 1326 – 1333, 1962.
- [143] BILIA, A. et al. Effect of Surfactants and Solutes (Glucose and NaCl) on Solubility of Kavain- A Technical Note. *Journal of American Association of Pharmaceutical Scientists* 9(2): 444–448, 2008.
- [144] KARAKAS, E. Derivation of original RESP atomic partial charges for MD simulations of the LDAO surfactant with AMBER: Applications to a model of micelle and a fragment of the lipid kinase PI4KA. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics* 35(1): 159 – 187, 2017.
- [145] OCCIDENTAL CHEMICAL CHILE. Manual del Cloruro Férrico. [en línea] <[http://www.oxychile.cl/rps\\_oxychile\\_v56/OpenSite/Oxy%20Espa%C3%B1ol/Productos%20y%20Servicios/Cloruro%20F%C3%A9rrico/20080408143356/ManualCloruroF%C3%A9rrico\\_OFICIAL.pdf](http://www.oxychile.cl/rps_oxychile_v56/OpenSite/Oxy%20Espa%C3%B1ol/Productos%20y%20Servicios/Cloruro%20F%C3%A9rrico/20080408143356/ManualCloruroF%C3%A9rrico_OFICIAL.pdf)> [consulta: 21 de abril de 2017].
- [146] GONZÁLEZ-SANTANDER, J. y MARTÍN, G. Método gaussiano de suavización de datos experimentales. *Nereis* 6: 47 – 67, 2014



## 8. Anexos

### 8.1. Cálculo de Número HLB

#### 1. Nonil Fenol 10M:

En este caso, el grupo hidrofílico corresponde a 10 cadenas polioxietilenadas en conjunto a un grupo hidroxilo, mientras que el grupo hidrofóbico corresponde a una cadena alifática de 9 miembros y un grupo fenol, como puede verse en la Figura 13.

La masa molar de los grupos hidrofóbico e hidrofílico se calculó utilizando la ecuación (93) y los datos de la Tabla 31.

$$MM(\text{Compuesto}) = \sum MA(\text{Átomos constituyentes}) \quad (93)$$

**Tabla 31: Masa atómica de algunos elementos [75].**

Elemento	Masa atómica [g mol <sup>-1</sup> ]
Hidrógeno	1,00794
Carbono	12,011
Nitrógeno	14,0067
Oxígeno	15,9994
Azufre	32,066

De esta forma, se obtuvo que la masa atómica del grupo hidrofílico correspondió aproximadamente, a 457,52 g mol<sup>-1</sup> y la del grupo hidrofóbico, aproximadamente, a 209 g mol<sup>-1</sup>. El porcentaje en peso del grupo hidrofílico se calculó según la ecuación (94), resultando 68,6%.

$$\begin{aligned} \% \text{ en peso grupo hidrofílico} & \quad (94) \\ & = \frac{MM(\text{Grupo hidrofílico})}{MM(\text{Grupo hidrofílico}) + MM(\text{Grupo hidrofóbico})} \cdot 100 \end{aligned}$$

Utilizando la ecuación (15), se obtuvo que el número HLB de este surfactante es 13,72.

#### 2. Lauril Éter Sulfato de Sodio

Para este surfactante, el grupo hidrofílico corresponde a un grupo sulfato, mientras que el grupo hidrofóbico corresponde a una cadena alifática de doce miembros, además, existe un grupo mixto compuesto por una etil éter, lo que puede verse en la Figura 12.

Para el cálculo del número HLB de este surfactante se utilizó la ecuación (16) en conjunto a los datos de la Tabla 6, dando resultando 40,73.

### 3. Ammonyx LO

Los óxidos de amina no se reportan en la Tabla 6, por lo que el cálculo de HLB debe hacerse experimentalmente. No obstante, en la literatura se reporta un valor de HLB para el surfactante DMC-W de la serie Aromox, un surfactante de óxidos dimetilamina [140], compuesto por una mezcla de óxido de lauramina – óxido de dimetiltetradecilamina en proporciones 70:24 [141]. Puesto que la composición es similar a Ammonyx LO®, como puede verse en la Tabla 9, se puede considerar un HBL de 18,7 para Ammonyx LO®.

## 8.2. Cálculo de Parámetro de Empaquetamiento

Para el cálculo del parámetro de empaquetamiento se necesita conocer el número de átomos de carbono que componen el grupo hidrofóbico:

- En el caso de Nonil Fenol 10M, cuya estructura se muestra en la Figura 13, el grupo hidrofóbico está constituido por una cadena alifática de 9 miembros y un grupo aromático de 6 miembros, resultando 15 átomos de carbono en el grupo hidrofóbico.
- El grupo hidrofóbico de Lauril Éter Sulfato de Sodio posee una cadena alifática de 12 miembros, como se expone en la Figura 12.
- En el caso de Ammonyx LO®, se consideró el surfactante que se encuentra en mayor proporción, óxido de lauramina, como se muestra en la Tabla 9. Este surfactante tiene un grupo hidrofóbico compuesto por una cadena alifática de 12 miembros, lo que puede verse en la Figura 10.

Con estos datos, se calcularon los parámetros  $V_H$  y  $l_c$ , según las ecuaciones (11) y (12), respectivamente, los resultados se exponen en la Tabla.

**Tabla 32: Parámetros calculados de volumen ocupado por el grupo hidrofóbico en el núcleo micelar ( $V_H$ ) y largo del grupo hidrofóbico en el núcleo micelar ( $l_c$ ).**

Surfactante	$V_H$ [ $\text{\AA}^3$ ]	$l_c$ [ $\text{\AA}$ ]
Nonil Fenol 10M	404	20,48
Lauril Éter Sulfato de Sodio	323,3	16,7
Óxido de Lauramina	323,3	16.7

Como se mencionó en la sección 2.1.1.1.1, el área transversal del grupo hidrofílico en la superficie de la micela del surfactante ( $a_0$ ) es un parámetro que depende de numerosos factores, como lo son la estructura del surfactante, la cantidad de electrolitos en solución y la temperatura. Por ello, para conocer el parámetro de empaquetamiento de los surfactantes, es necesaria la determinación experimental de este parámetro. No obstante, se encontraron valores de  $a_0$  de los surfactantes utilizados (Nonil Fenol 10M, Lauril Éter Sulfato de Sodio y Óxido de Lauramina) en solución acuosa, los que se presentan en la

**Tabla 33: Área transversal del grupo hidrofílico en la interfase micela-solución ( $a_0$ ) de soluciones acuosas de los surfactantes utilizados.**

Surfactante	$a_0$ [ $\text{\AA}^2$ ]
Nonil Fenol 10M [142]	101
Lauril Éter Sulfato de Sodio [143]	63,2
Óxido de Lauramina [144]	77,05

Suponiendo que el valor del parámetro  $a_0$  encontrado en la literatura es similar al mismo bajo las condiciones operacionales en las que se realizaron los experimentos, entonces se puede aproximar el valor del parámetro de empaquetamiento, utilizando la ecuación (10) y los parámetros de la Tabla 32 y la Tabla 33. Los resultados se reportan en la

**Tabla 34: Parámetro de empaquetamiento aproximado para los surfactantes utilizados en solución acuosa.**

<b>Surfactante</b>	<b>Parámetro de empaquetamiento (<math>N_S</math>)</b>
Nonil Fenol 10M	0,2
Lauril Éter Sulfato de Sodio	0,31
Óxido de Lauramina	0,25

### 8.3. Balance de Masa en Experimentos de Disolución

Para producir 50 mL de una solución de cloruro férrico a un 42% en peso, utilizando ácido clorhídrico a un 32% en peso y desecho siderúrgico con un 71,1% en peso de hierro, revisado en la sección 4.1.1, se puede estimar la cantidad de ácido clorhídrico y desecho siderúrgico a añadir de la siguiente forma:

1. Determinación de la masa del desecho:

La masa de hierro en solución que debe haber para conformar el producto se puede estimar con la densidad de la solución a condiciones similares. A 20°C y con una concentración de cloruro férrico del 40% en peso, se puede estimar la densidad de la solución como 1,4175 g mL<sup>-1</sup> [145]. Entonces:

$$m_{FeCl_3} = 50[mL] \cdot 1,4175 \left[ \frac{g}{mL} \right] \cdot 0,42 = 29,77[g]$$

$$n_{FeCl_3} = \frac{29,7675[g]}{162,204 \left[ \frac{g}{mol} \right]} = 0,184[mol]$$

$$m_{desecho} = \frac{0,1835[mol] \cdot 55,845 \left[ \frac{g}{mol} \right]}{0,711} = 14,414[g]$$

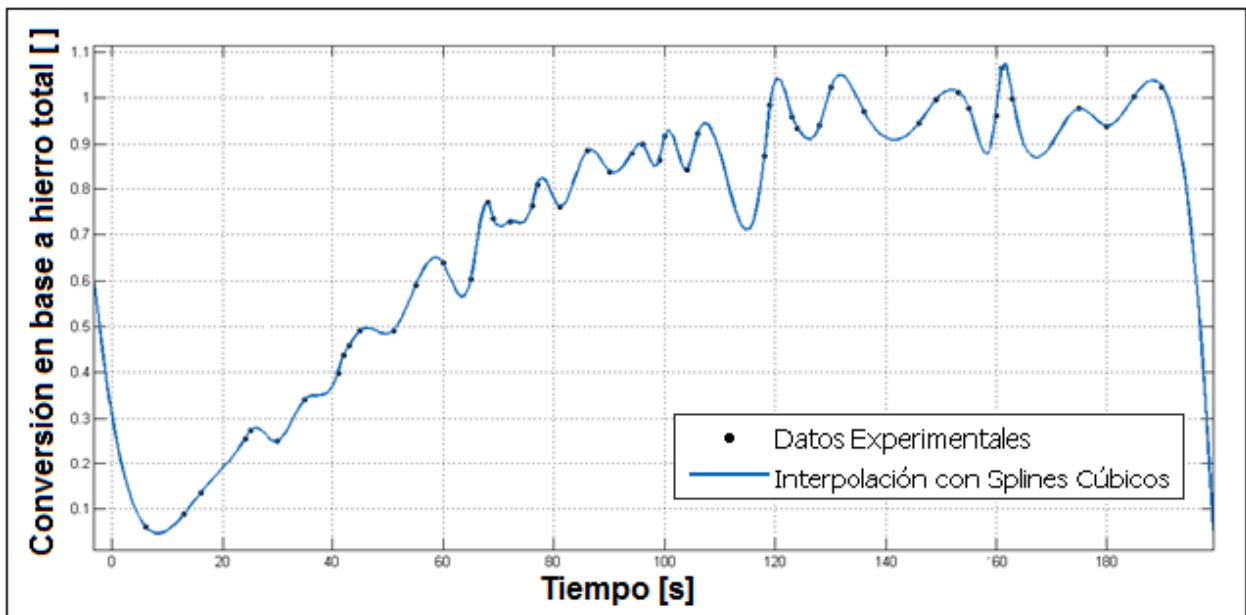
2. Determinación de ácido a añadir:

$$m_{HCl} = n_{FeCl_3} \cdot 3 \cdot PM(HCl) = 0,184[mol] \cdot 3 \cdot 36,461 \left[ \frac{g}{mol} \right] = 20,07[g]$$

$$m_{HCl(ac)} = \frac{m_{HCl}}{0,32} = 62,731[g]$$

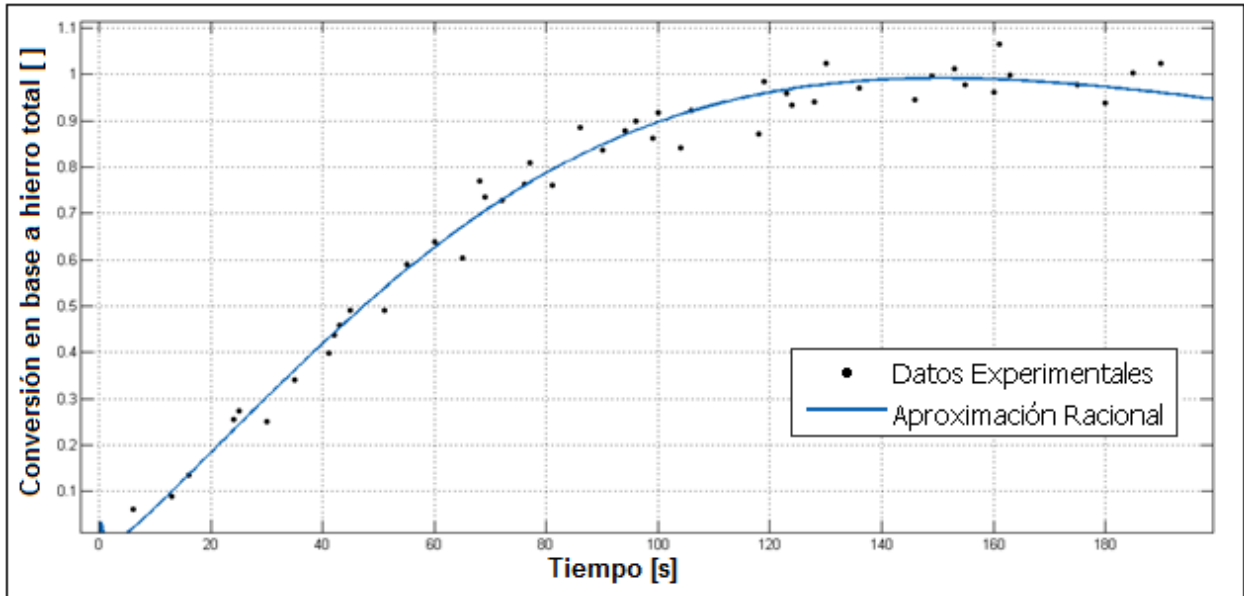
## 8.4. Interpolación de Datos de Hierro Total

En la interpolación de datos de conversión en base a hierro total, se utilizaron dos enfoques: interpolación mediante splines y aproximación de los datos a una curva teórica y ajuste de parámetros. En ambos casos, se utilizó la herramienta *Curve Fitting Tool* de MATLAB, la cual admite las dos opciones para la aproximación de la curva. Las aproximaciones obtenidas para la curva de experimentos isotérmicos a 25°C, cuya granulometría se ubica entre las mallas de 425  $\mu\text{m}$  y 250  $\mu\text{m}$  y con una velocidad de agitación de 300 rpm se muestran en las Figuras



**Figura 74: Interpolación, mediante el uso de splines cúbicos, de la conversión en base a hierro total para experimentos isotérmicos a 25°C, con granulometría entre las mallas de 425  $\mu\text{m}$  y 250  $\mu\text{m}$  y con una velocidad de agitación de 300 rpm.**

En la Figura 74 puede observarse que la interpolación mediante splines cúbicos presenta oscilaciones entre los puntos experimentales, por lo que no resulta adecuada para su aplicación debido a los errores experimentales [146]. Por lo tanto, la interpolación de los datos experimentales se hizo mediante la aproximación de los mismos a una curva racional de grado 1 en el numerador y 3 en el denominador, como se muestra en la y en la Figura 75.



**Figura 75: Interpolación, mediante el uso de una aproximación racional, de la conversión en base a hierro total para experimentos isotérmicos a 25°C, con granulometría entre las mallas de 250  $\mu\text{m}$  y 425  $\mu\text{m}$  y con una velocidad de agitación de 300 rpm.**

## 8.5. Análisis Elemental de la Materia Prima

El análisis elemental por FRX completo hecho a la materia prima puede verse en la Tabla 35.

**Tabla 35: Resultados de análisis elemental hecho por fluorescencia de rayos X de la materia prima.**

Elemento u Óxido	Porcentaje en Masa [%]	Elemento u Óxido	Porcentaje en Masa [%]	Elemento u Óxido	Porcentaje en Masa [%]
Cl	0,000	Sn	0,005	Eu	0,256
Br	0,000	Sb	0,006	Gd	0,403
Se	0,001	Te	0,010	Tb	0,000
As	0,000	In	0,009	Db	0,000
Ge	0,000	Cs	0,009	Ho	0,000
Ga	0,001	Ba	0,021	Er	0,000
Cu	0,050	La	0,000	Tm	0,000
Ni	0,007	H	0,014	Yb	0,046
Co	0,254	Ta	0,023	Lu	0,000
Cr	0,046	W	0,000	Na <sub>2</sub> O	0,000
V	0,013	Re	0,006	MgO	8,949
Sc	0,000	Os	0,000	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000
Rb	0,020	Ir	0,001	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,043
Y	0,000	Pt	0,000	K <sub>2</sub> O	0,040
Zr	0,000	Au	0,000	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85,039
Nb	0,000	Hg	0,000	SO <sub>3</sub>	0,292
Mo	0,002	Ti	0,000	SiO <sub>2</sub>	3,101
Ru	0,000	Pb	0,000	CaO	0,220
Rh	0,000	Bi	0,000	TiO <sub>2</sub>	0,000
Pd	0,000	Ce	0,027	MnO	0,872
Ag	0,001	Pr	0,042	ZnO	0,023
Cd	0,000	Nd	0,032	SrO	0,000
In	0,001	Sm	0,112	Suma	100,000

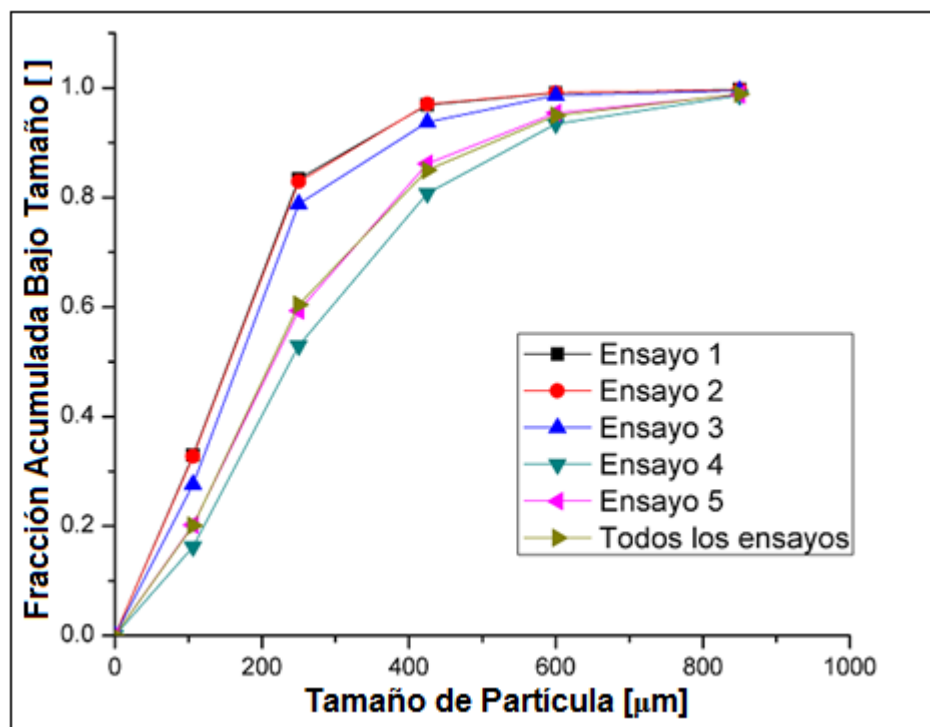


## 7.6. Análisis Granulométrico de la Materia Prima

Se realizaron 5 ensayos de tamizaje de la materia prima de acuerdo a la metodología explicitada en la sección 3.1.3. Los datos de los 5 ensayos fueron ajustados a la distribución de Gaudin-Schuhmann (ecuación (58)) y Rosin-Rammler (ecuación (59)) mediante el software Excel utilizando el método de mínimos cuadrados, y se calculó el coeficiente de correlación y el error de la raíz cuadrática de la media como indicadores estadísticos de ajuste. La masa de cada ensayo puede verse en la Tabla 36, los datos experimentales de todos los ensayos y de la curva que los agrupa se muestran en la Figura 76, los resultados de los ensayos individuales y su ajuste verse desde la Figura 77 a la Figura 81 y los parámetros de las distribuciones e indicadores estadísticos se exponen desde la Tabla 37 a la Tabla 41.

**Tabla 36: Masa de la muestra utilizada en cada ensayo.**

Ensayo	Masa de la muestra [g]
1	30,1
2	90,02
3	97,47
4	581,21
5	112,95



**Figura 76: Datos experimentales del análisis granulométrico de todos los ensayos realizados y su recopilación.**

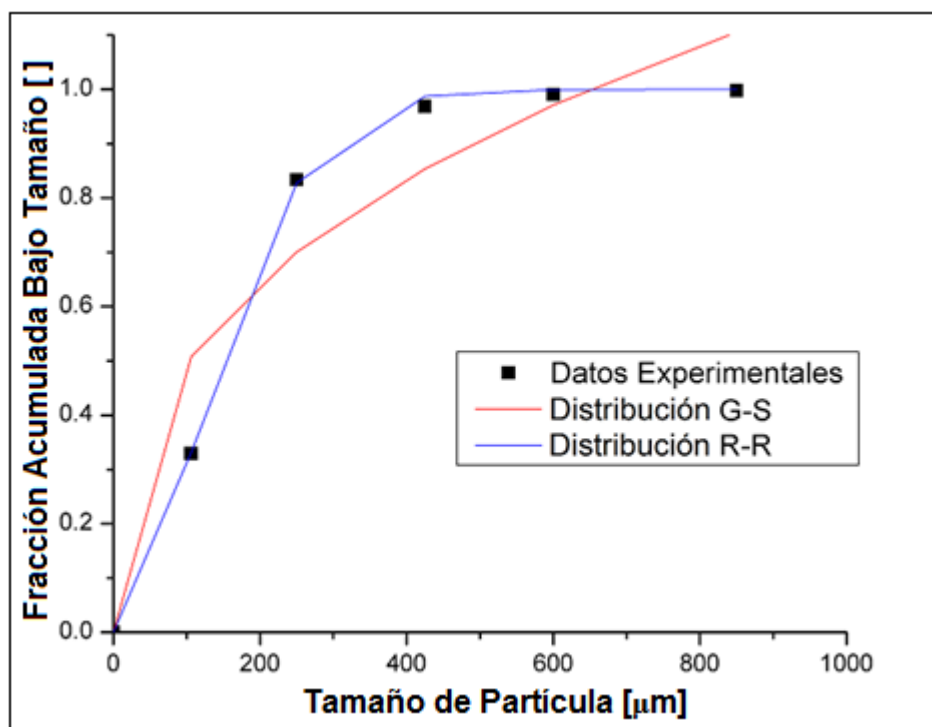


Figura 77: Datos experimentales y ajuste a distribuciones del ensayo 1.

Tabla 37: Resultados de ajuste del ensayo 1.

<b>Distribución Gaudin-Schuhmann</b>			
<b>Parámetros</b>	<b>Valor</b>	<b>Indicadores</b>	<b>Valor</b>
$K$ [ $\mu\text{m}$ ]	649,19	$R^2$	0,957
$m_G$ [ ]	0,373	RMSE	0,112
<b>Distribución Rosin-Rammler</b>			
<b>Parámetros</b>	<b>Valor</b>	<b>Indicadores</b>	<b>Valor</b>
$x_0$ [ $\mu\text{m}$ ]	179,795	$R^2$	0,9998
$n_R$ [ ]	1,718	RMSE	0,009

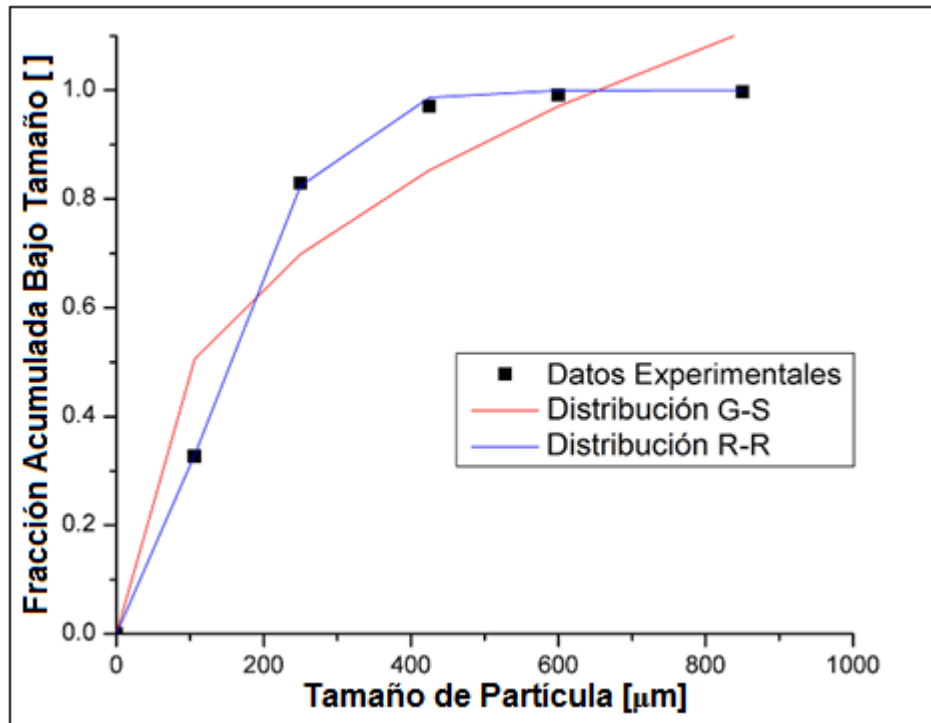


Figura 78: Datos experimentales y ajuste a distribuciones del ensayo 2.

Tabla 38: Resultados de ajuste del ensayo 2.

<b>Distribución Gaudin-Schuhmann</b>			
<b>Parámetros</b>	<b>Valor</b>	<b>Indicadores</b>	<b>Valor</b>
$K$ [μm]	649,471	$R^2$	0,956
$m_G$ [ ]	0,376	RMSE	0,112
<b>Distribución Rosin-Rammler</b>			
<b>Parámetros</b>	<b>Valor</b>	<b>Indicadores</b>	<b>Valor</b>
$x_0$ [μm]	181,129	$R^2$	0,9999
$n_R$ [ ]	1,713	RMSE	0,008

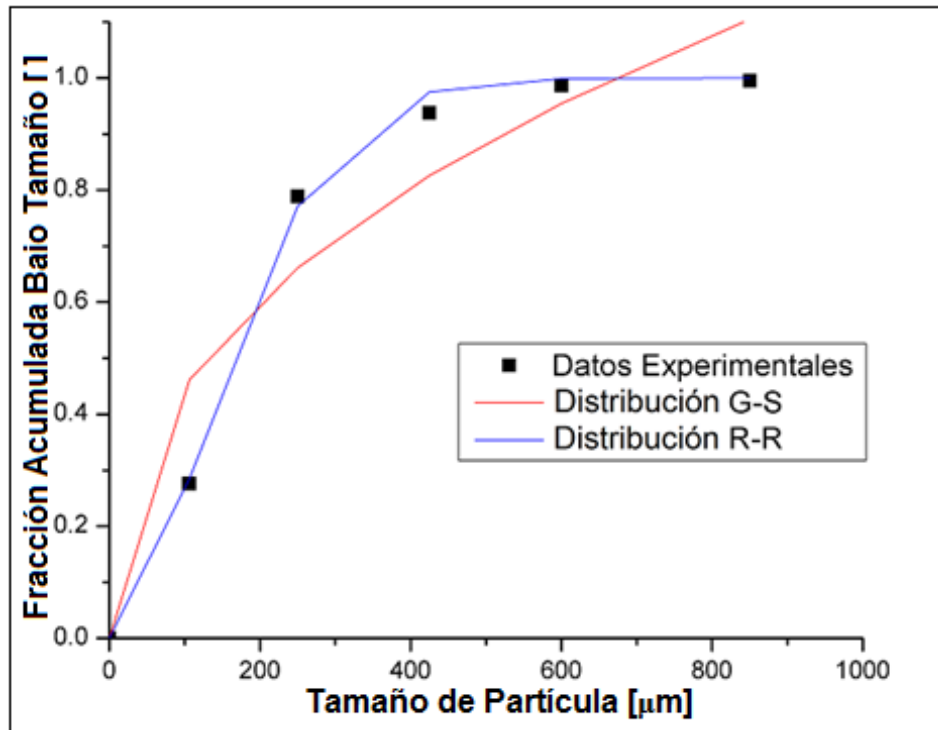


Figura 79: Datos experimentales y ajuste a distribuciones del ensayo 3.

Tabla 39: Resultados de ajuste del ensayo 3.

Distribución Gaudin-Schuhmann			
Parámetros	Valor	Indicadores	Valor
$K$ [μm]	669,977	$R^2$	0,957
$m_G$ [ ]	0,42	RMSE	0,113
Distribución Rosin-Rammler			
Parámetros	Valor	Indicadores	Valor
$x_0$ [μm]	199,515	$R^2$	0,999
$n_R$ [ ]	1,724	RMSE	0,018

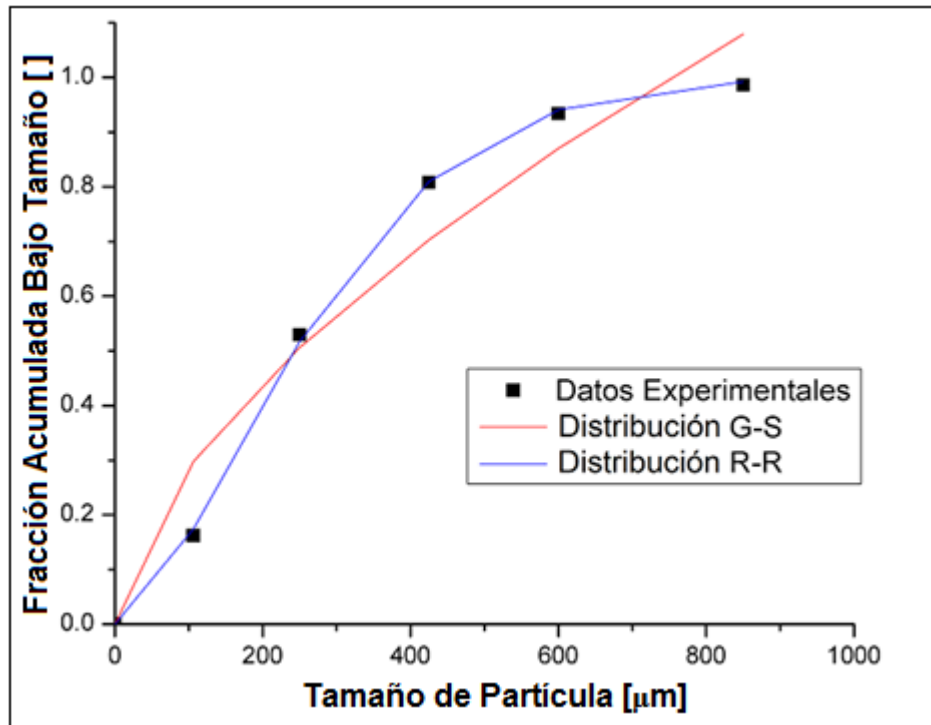


Figura 80: Datos experimentales y ajuste a distribuciones del ensayo 4.

Tabla 40: Resultados de ajuste del ensayo 4.

<b>Distribución Gaudin-Schuhmann</b>			
<b>Parámetros</b>	<b>Valor</b>	<b>Indicadores</b>	<b>Valor</b>
$K$ [ $\mu\text{m}$ ]	751,52	$R^2$	0,975
$m_G$ [ ]	0,618	RMSE	0,084
<b>Distribución Rosin-Rammler</b>			
<b>Parámetros</b>	<b>Valor</b>	<b>Indicadores</b>	<b>Valor</b>
$x_0$ [ $\mu\text{m}$ ]	306,518	$R^2$	0,9998
$n_R$ [ ]	1,553	RMSE	0,008

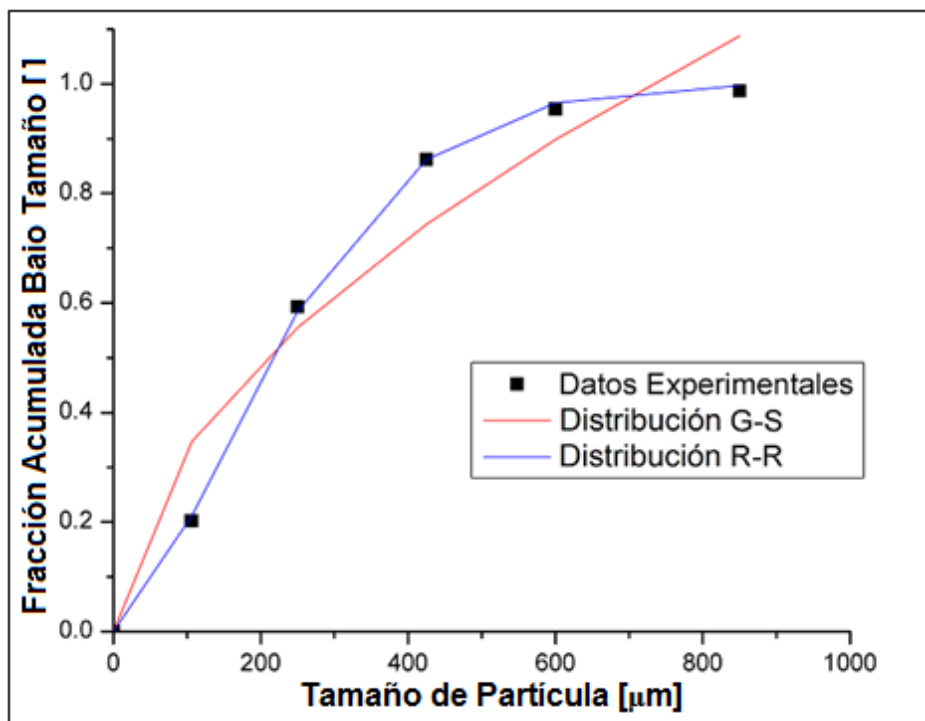


Figura 81: Datos experimentales y ajuste a distribuciones del ensayo 5.

Tabla 41: Resultados de ajuste del ensayo 5.

<b>Distribución Gaudin-Schuhmann</b>			
<b>Parámetros</b>	<b>Valor</b>	<b>Indicadores</b>	<b>Valor</b>
$K$ [μm]	729,2	$R^2$	0,971
$m_G$ [ ]	0,549	RMSE	0,091
<b>Distribución Rosin-Rammler</b>			
<b>Parámetros</b>	<b>Valor</b>	<b>Indicadores</b>	<b>Valor</b>
$x_0$ [μm]	271,94	$R^2$	0,9999
$n_R$ [ ]	1,529	RMSE	0,008

## 7.7. Resultados de pH en la Etapa de Eliminación de Aceites y Grasas

### 7.7.1. Variación de la Concentración de Surfactante

#### 7.7.1.1. Ammonyx LO®

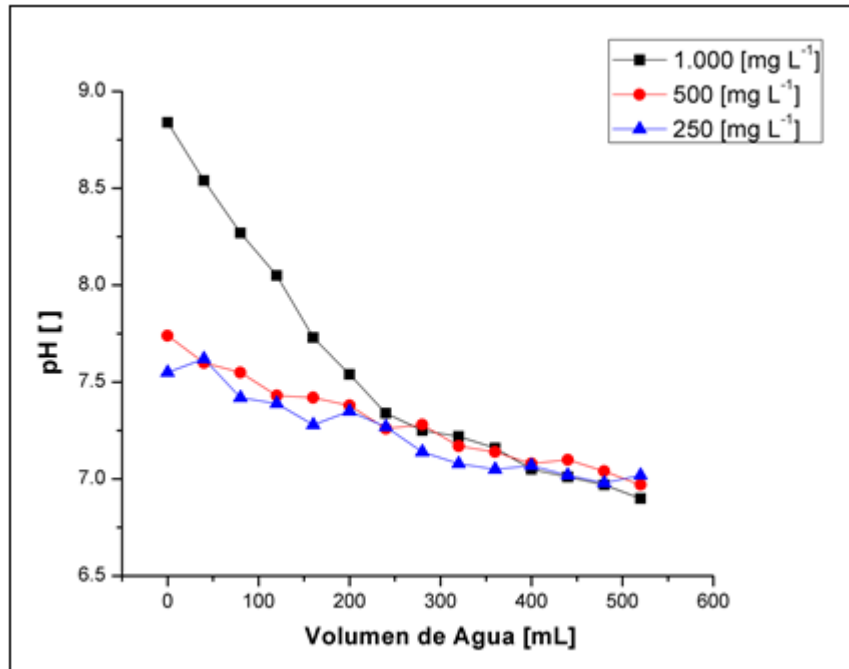


Figura 82: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx LO® a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 1 hora.

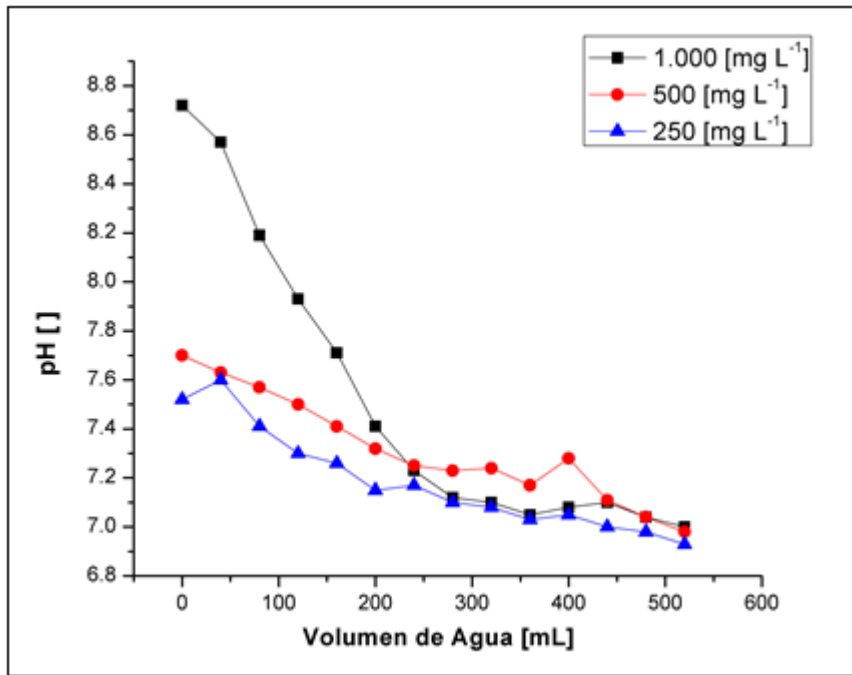


Figura 83: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx LO® a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 30 minutos.

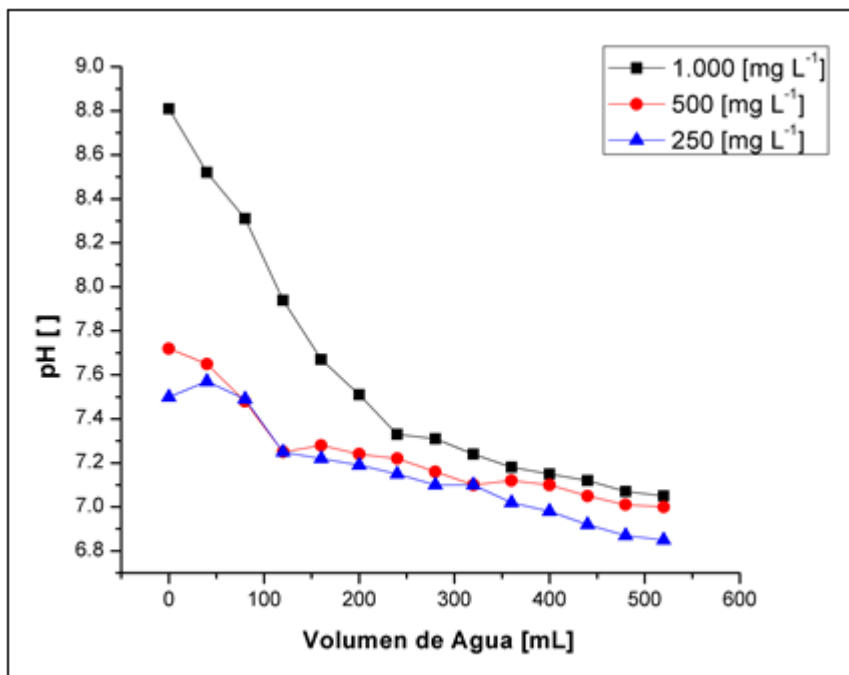


Figura 84: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx LO® a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 15 minutos.



### 7.7.1.2. Lauril Éter Sulfato de Sodio

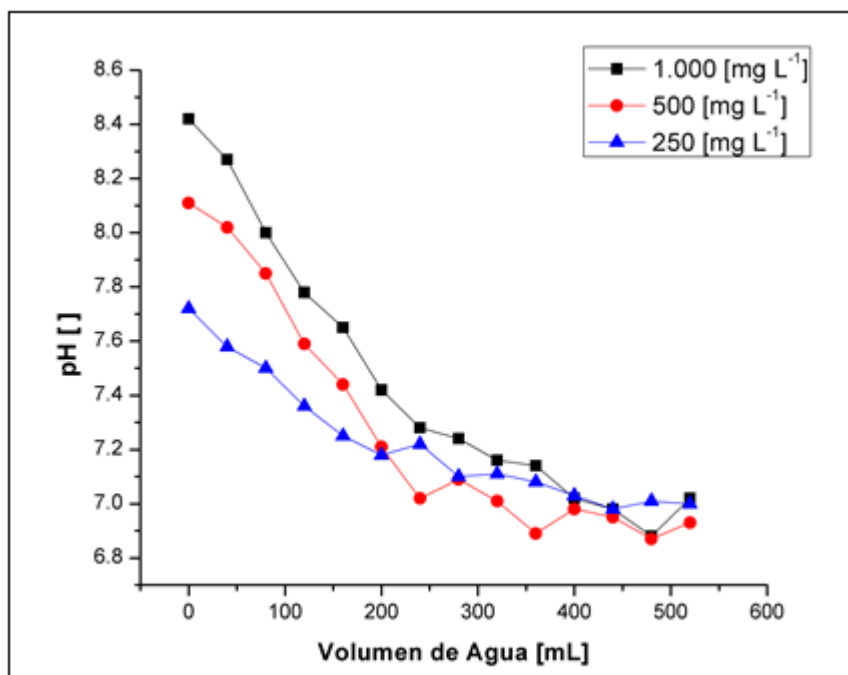


Figura 34: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 1 hora.

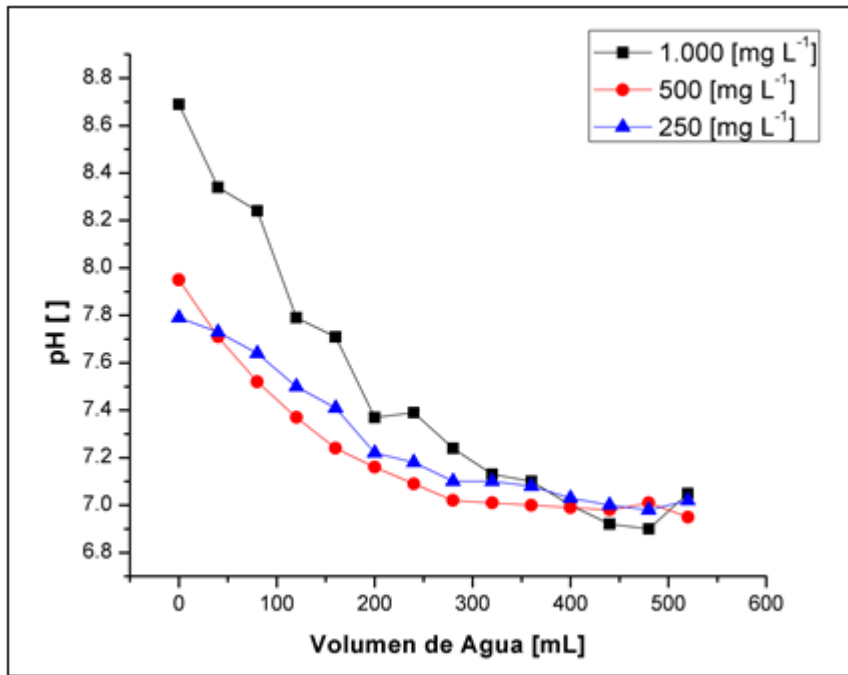


Figura 85: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 30 minutos.

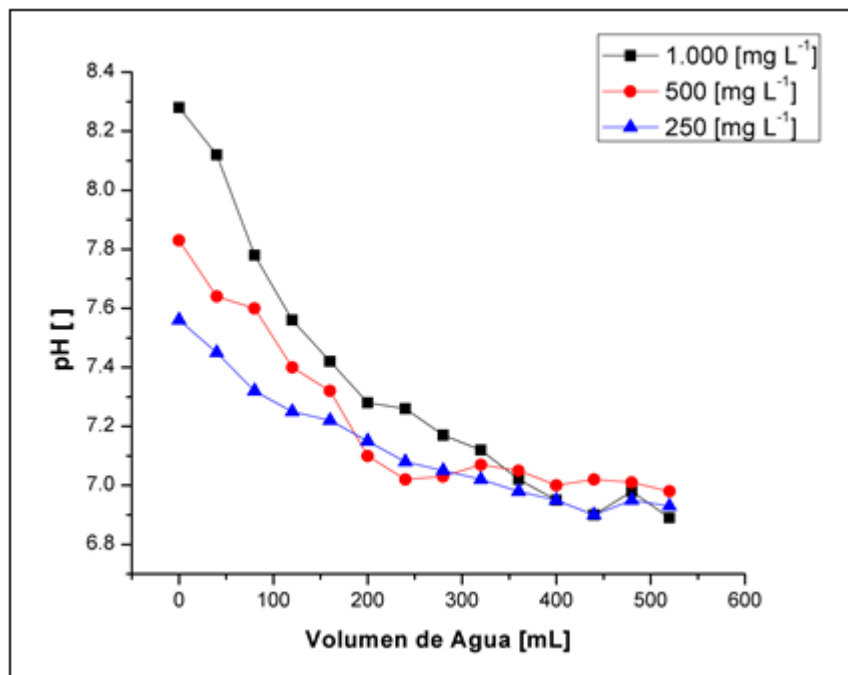


Figura 86: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 15 minutos.

### 7.7.1.3. Nonil Fenol 10M

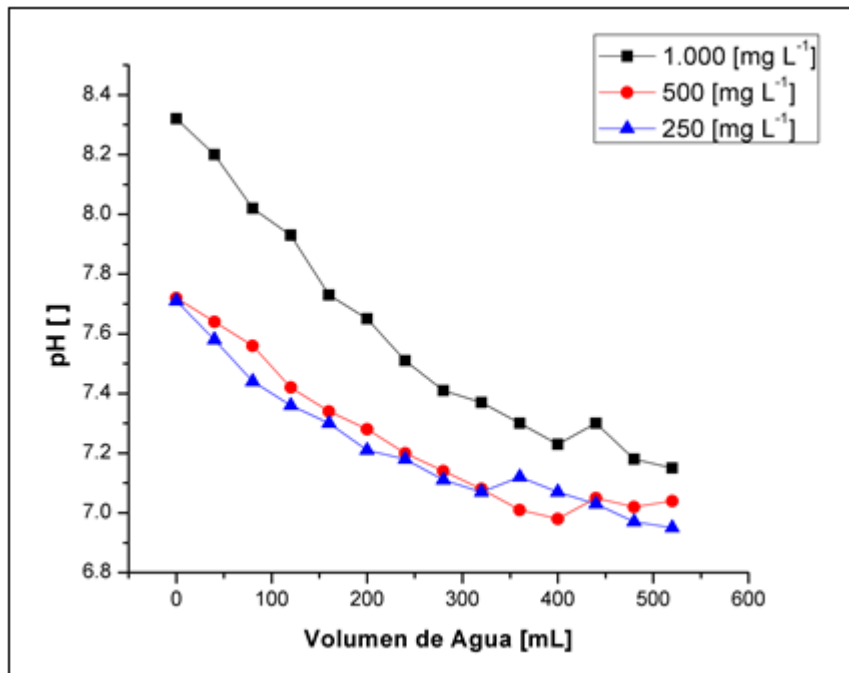


Figura 87: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 60 minutos.

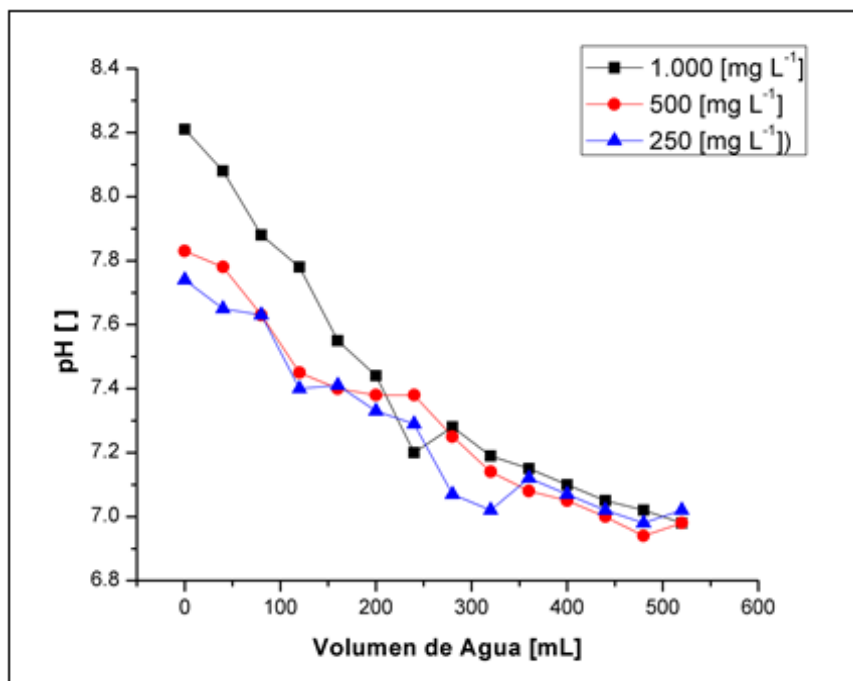
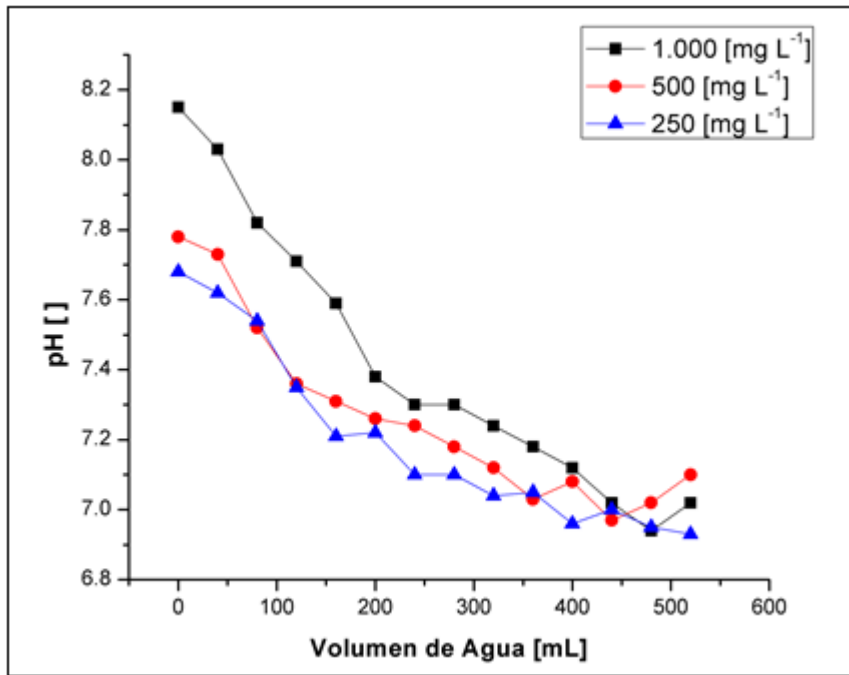


Figura 88: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 30 minutos.



**Figura 89: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 15 minutos.**

## 7.7.2. Variación del Tiempo de Contacto

### 7.7.2.1. Ammonyx LO®

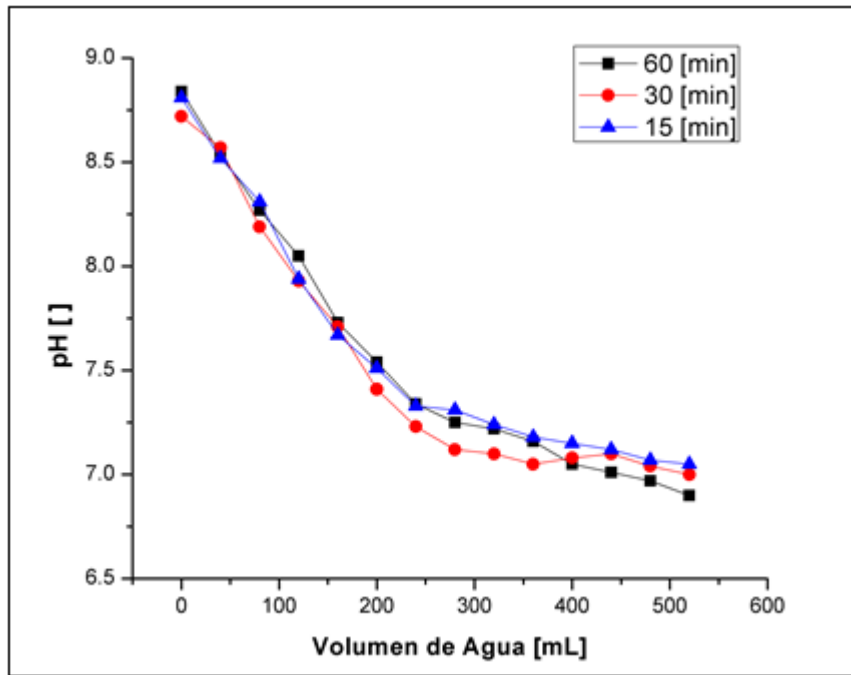


Figura 35: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx LO® a diferentes tiempos de contacto y con una concentración de 1.000 mg L<sup>-1</sup>.

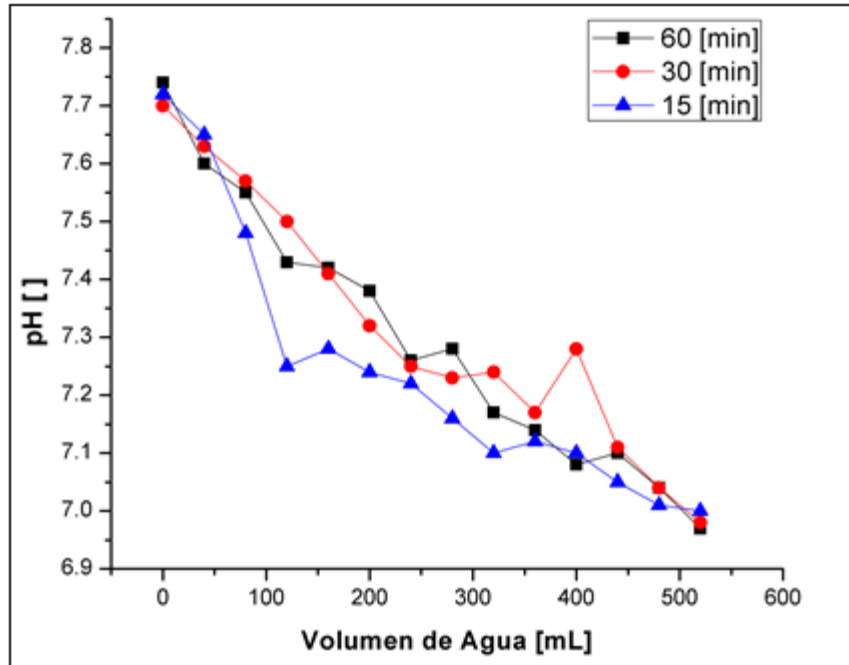


Figura 90: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx LO® a diferentes tiempos de contacto y con una concentración de 500 mg L<sup>-1</sup>.

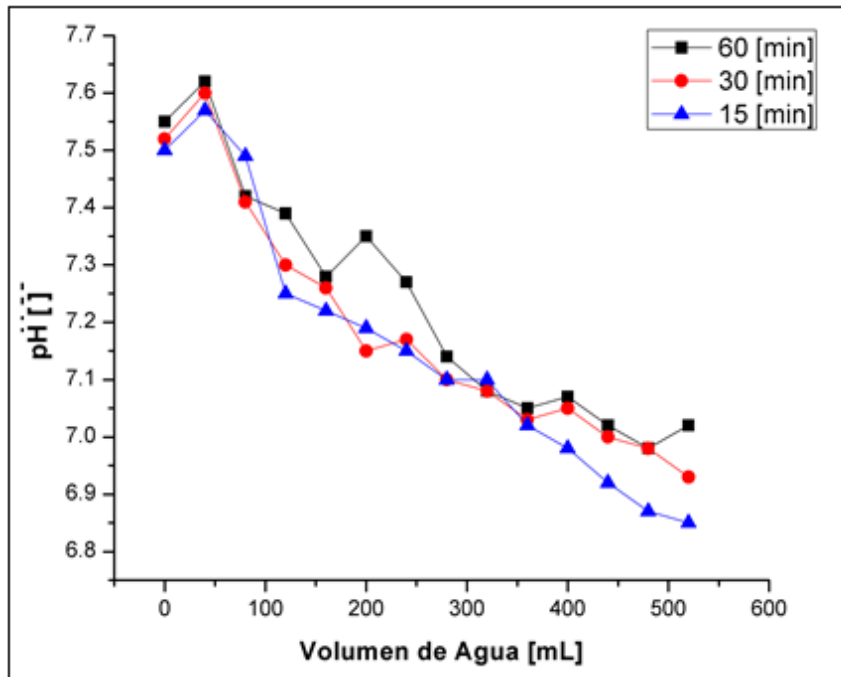


Figura 91: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx LO® a diferentes tiempos de contacto y con una concentración de 250 mg L<sup>-1</sup>.

### 7.7.2.2. Lauril Éter Sulfato de Sodio

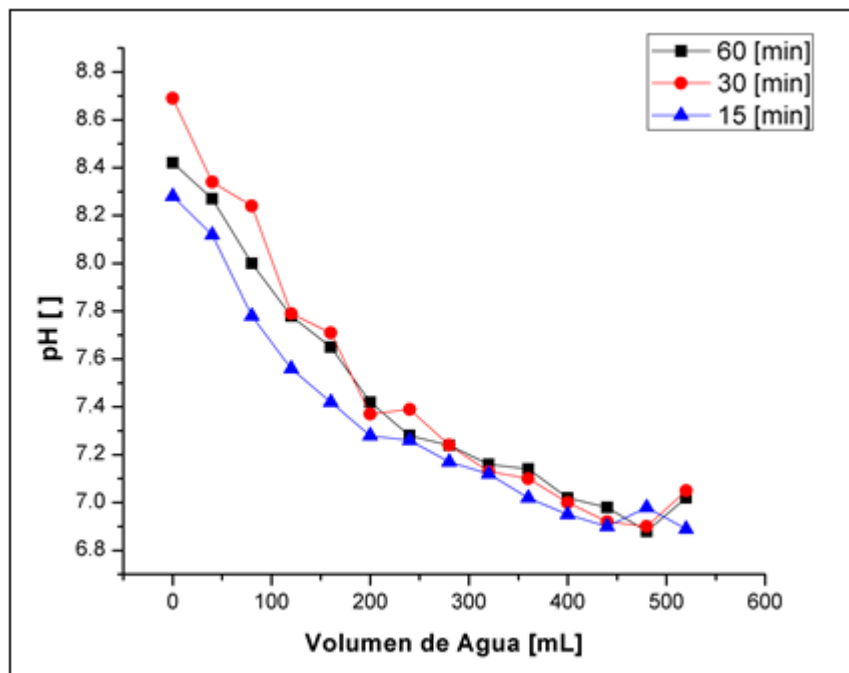


Figura 92: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a diferentes tiempos de contacto y con una concentración de 1.000 mg L<sup>-1</sup>.

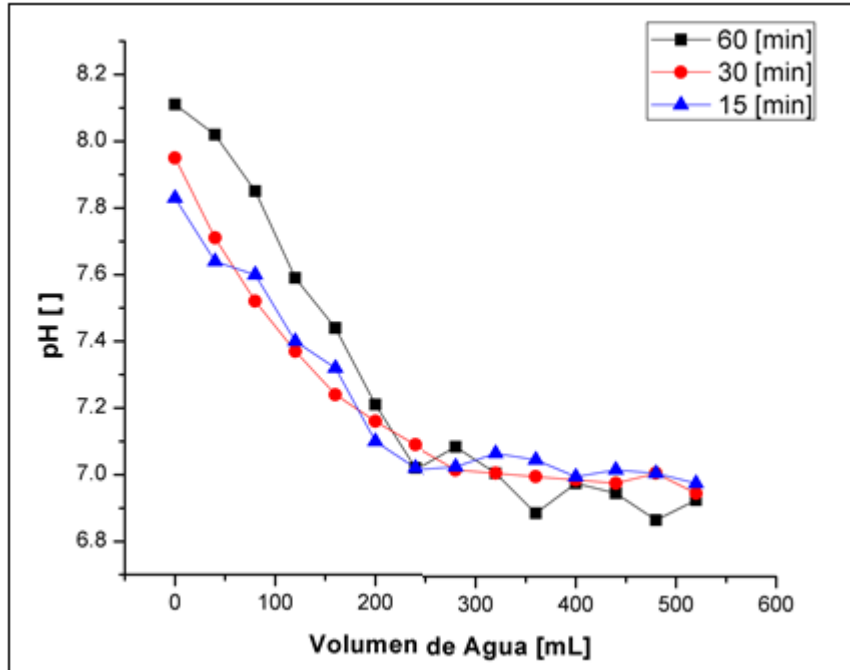


Figura 93: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a diferentes tiempos de contacto y con una concentración de 500 mg L<sup>-1</sup>.

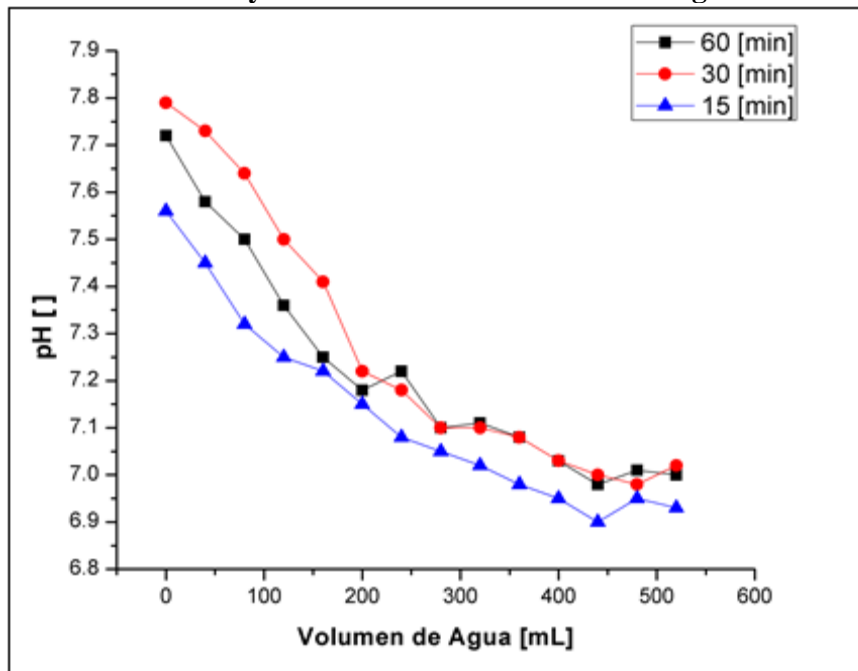


Figura 94: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a diferentes tiempos de contacto y con una concentración de 250 mg L<sup>-1</sup>.

### 7.7.2.3. Nonil Fenol 10M

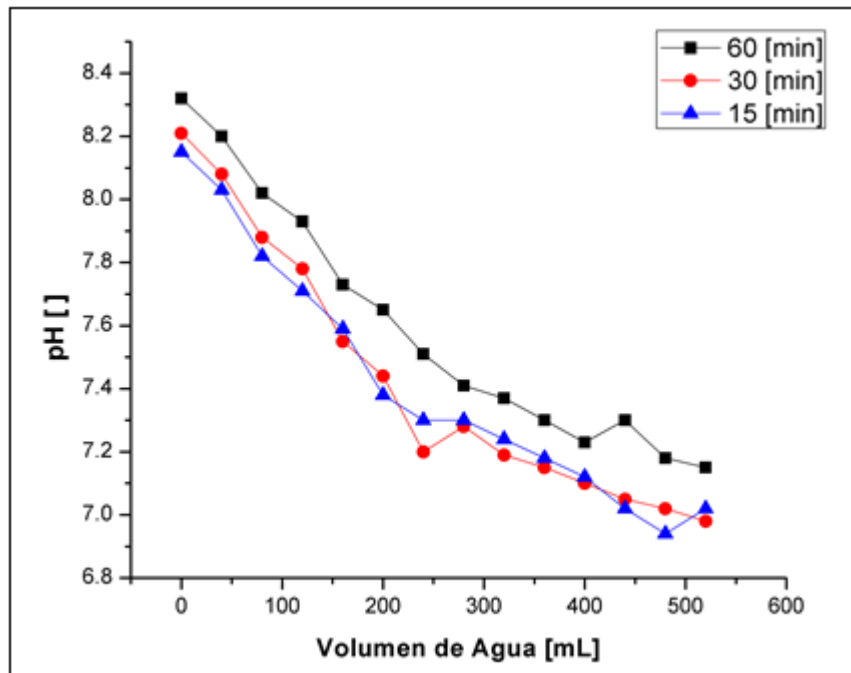


Figura 95: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M a diferentes tiempos de contacto y con una concentración de  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$ .

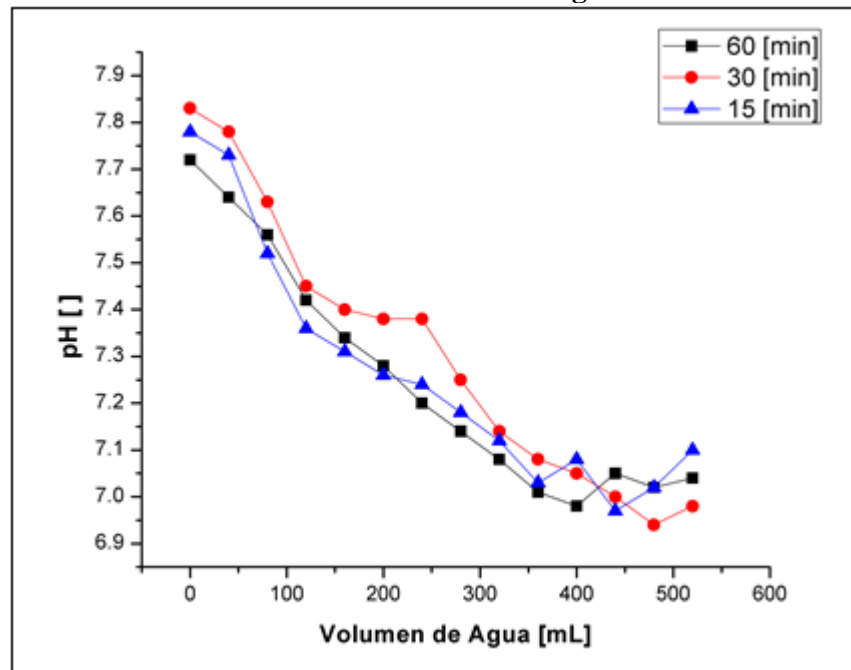
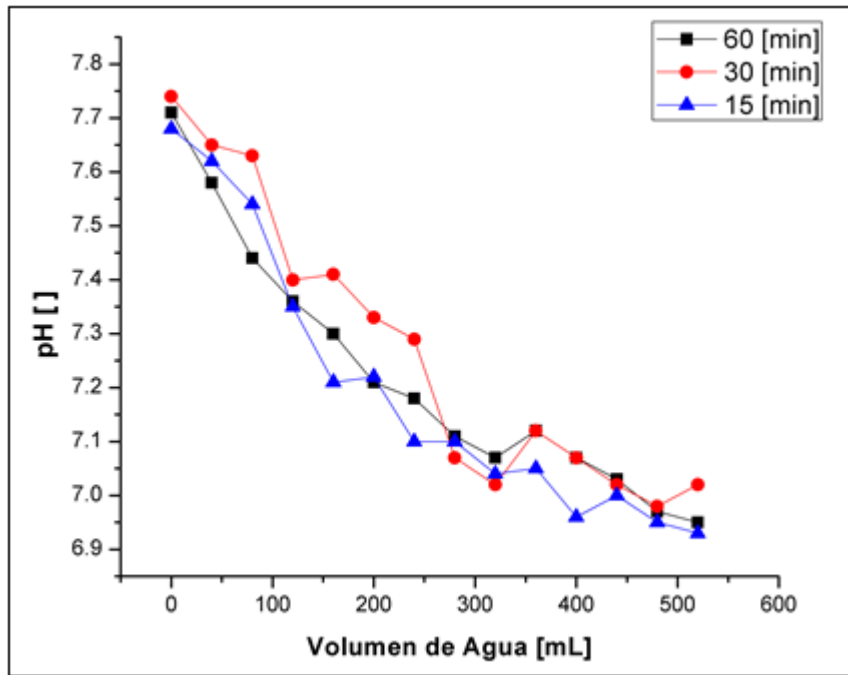


Figura 96: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M a diferentes tiempos de contacto y con una concentración de  $500 \text{ mg L}^{-1}$ .





**Figura 97: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M a diferentes tiempos de contacto y con una concentración de 250 mg L<sup>-1</sup>.**

### 7.7.3. Variación del Tipo de Surfactante

#### 7.7.3.1. Concentración de 1.000 mg L<sup>-1</sup>

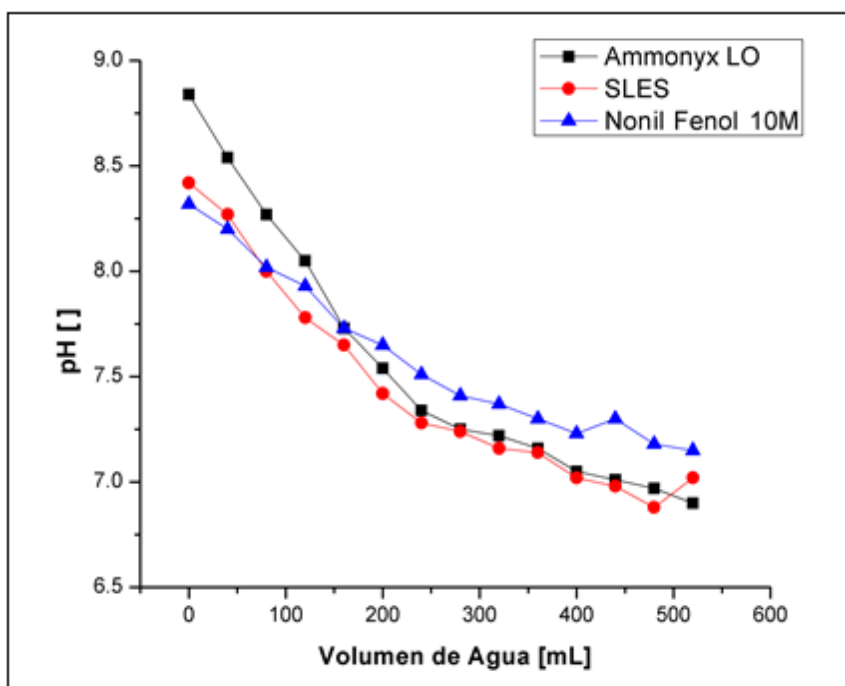


Figura 98: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de todos los surfactantes, con 60 minutos de tiempo de contacto y con una concentración de  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$ .

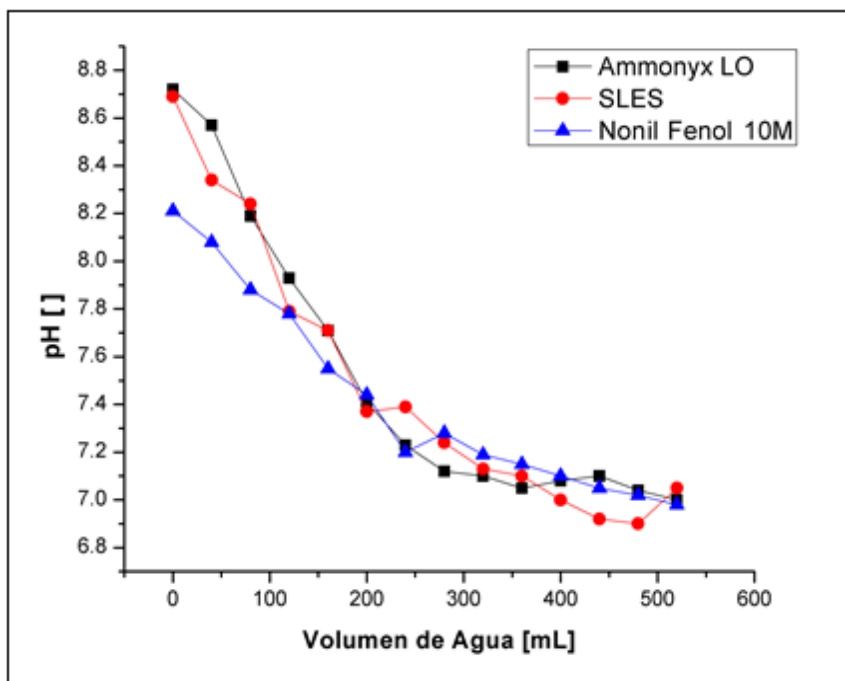


Figura 99: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de todos los surfactantes, con 30 minutos de tiempo de contacto y con una concentración de  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$ .

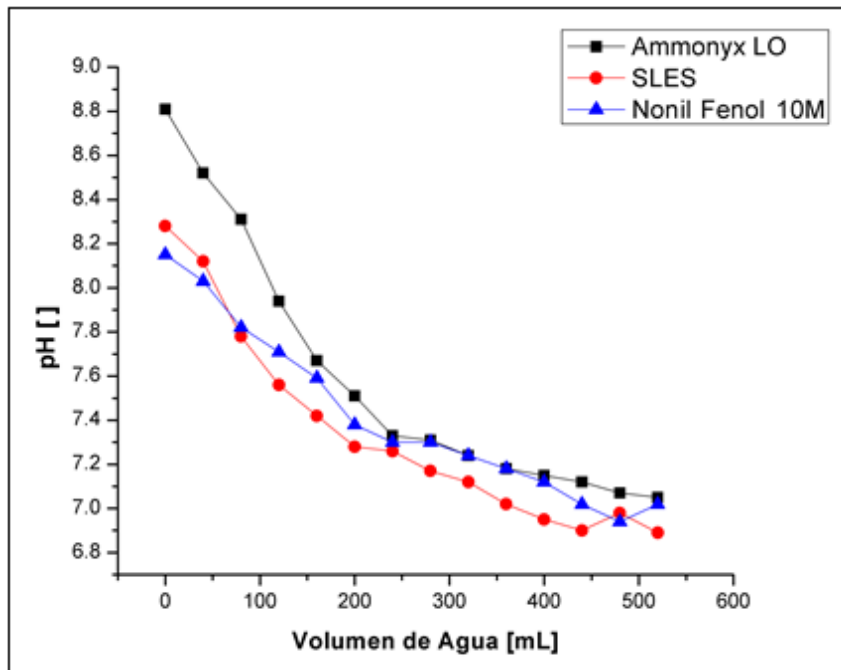


Figura 100: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de todos los surfactantes, con 15 minutos de tiempo de contacto y con una concentración de  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$ .

### 7.7.3.2. Concentración de $500 \text{ mg L}^{-1}$

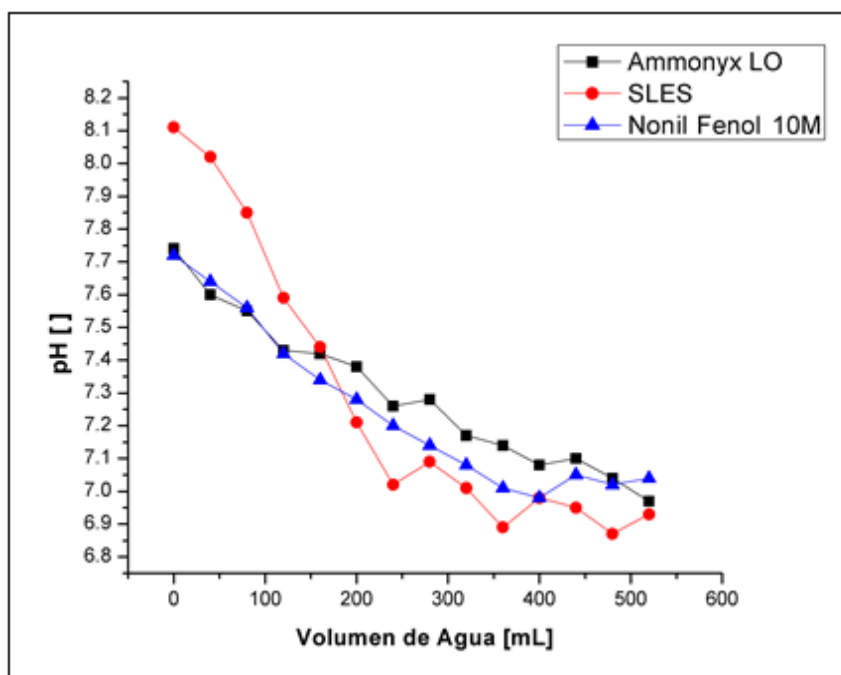


Figura 36: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de todos los surfactantes, con 60 minutos de tiempo de contacto y con una concentración de  $500 \text{ mg L}^{-1}$ .

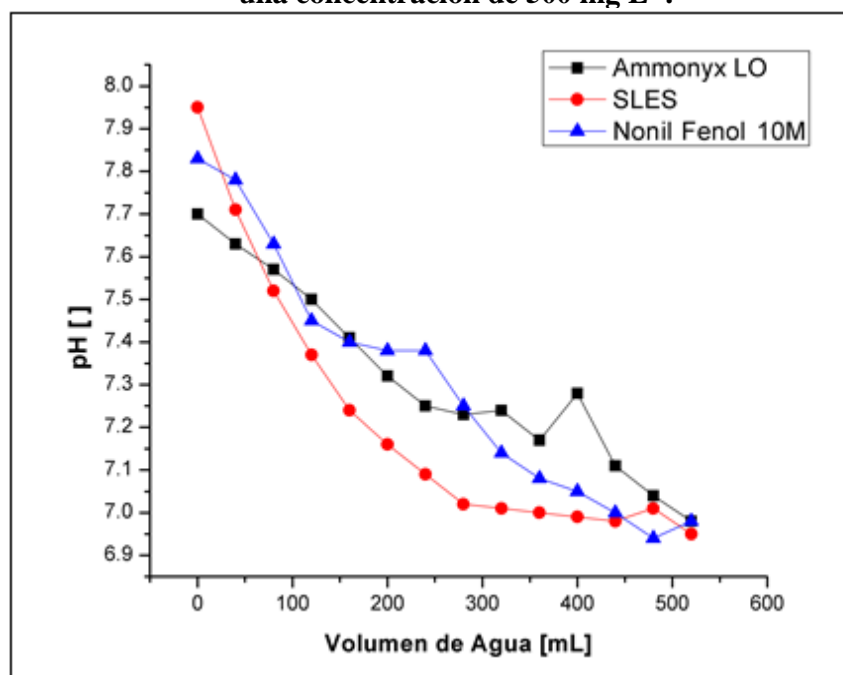


Figura 101: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de todos los surfactantes, con 30 minutos de tiempo de contacto y con una concentración de  $500 \text{ mg L}^{-1}$ .

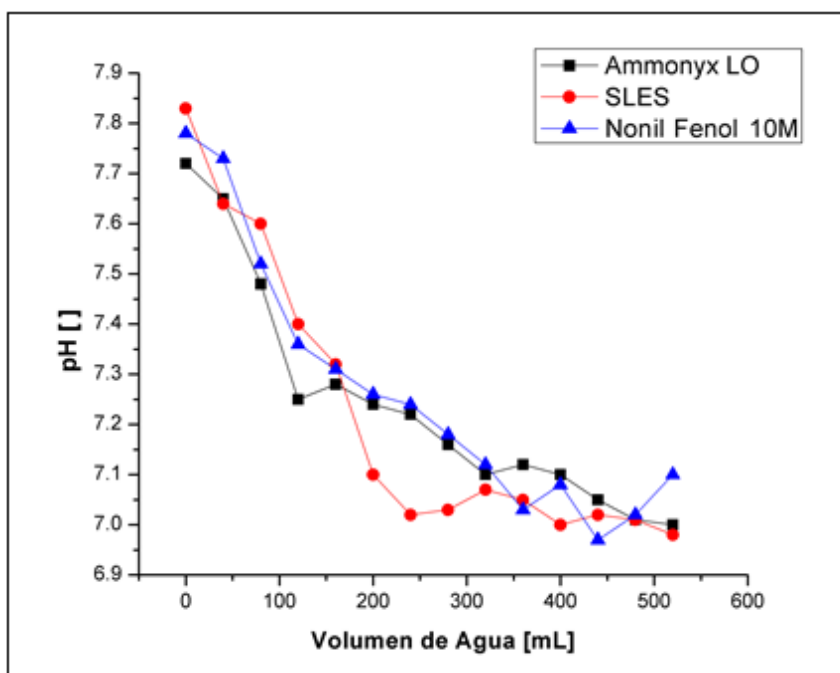
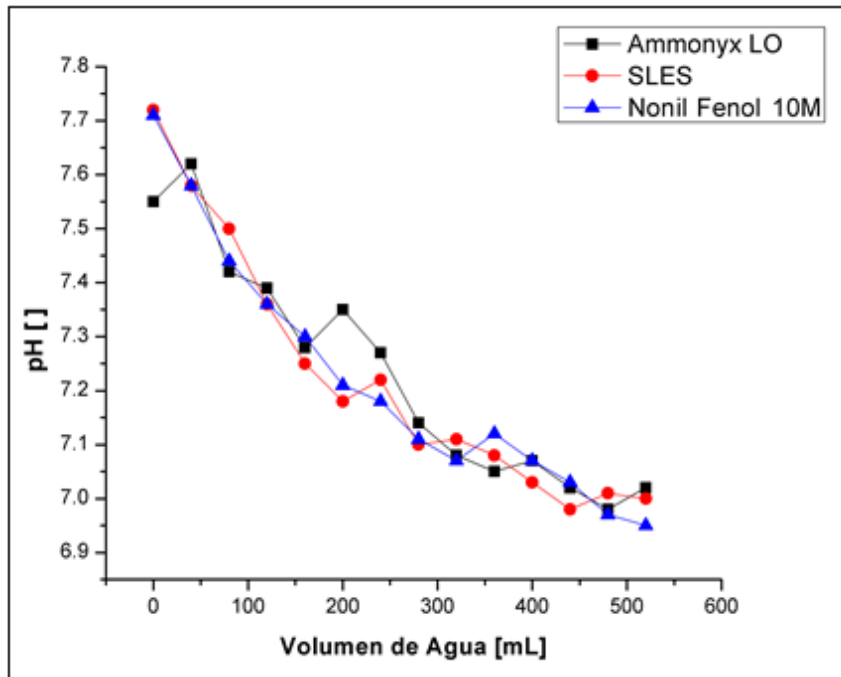


Figura 102: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de todos los surfactantes, con 15 minutos de tiempo de contacto y con una concentración de 500 mg L<sup>-1</sup>.

### 7.7.3.3. Concentración de 250 mg L<sup>-1</sup>



**Figura 103: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de todos los surfactantes, con 60 minutos de tiempo de contacto y con una concentración de 250 mg L<sup>-1</sup>.**

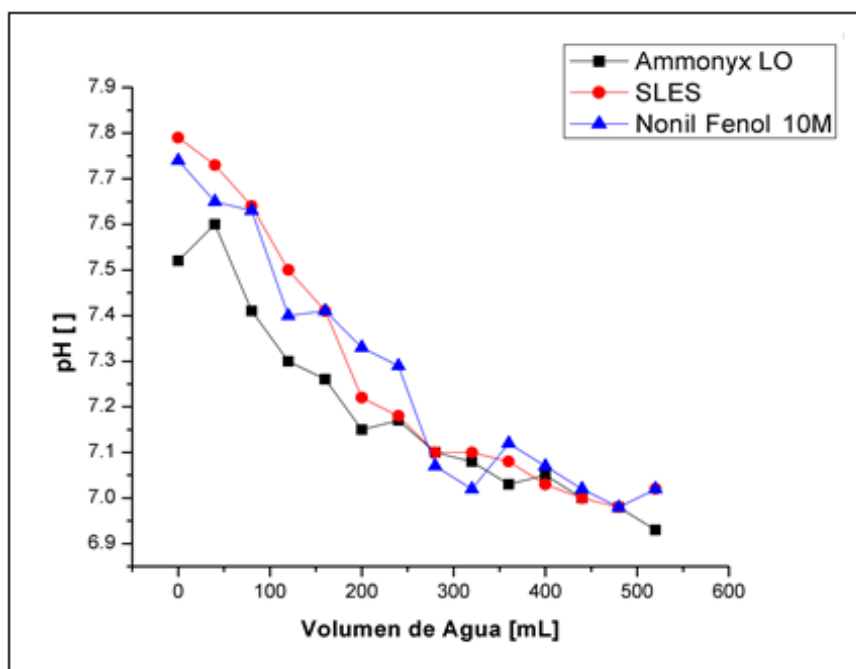


Figura 104: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de todos los surfactantes, con 30 minutos de tiempo de contacto y con una concentración de 250 mg L<sup>-1</sup>.

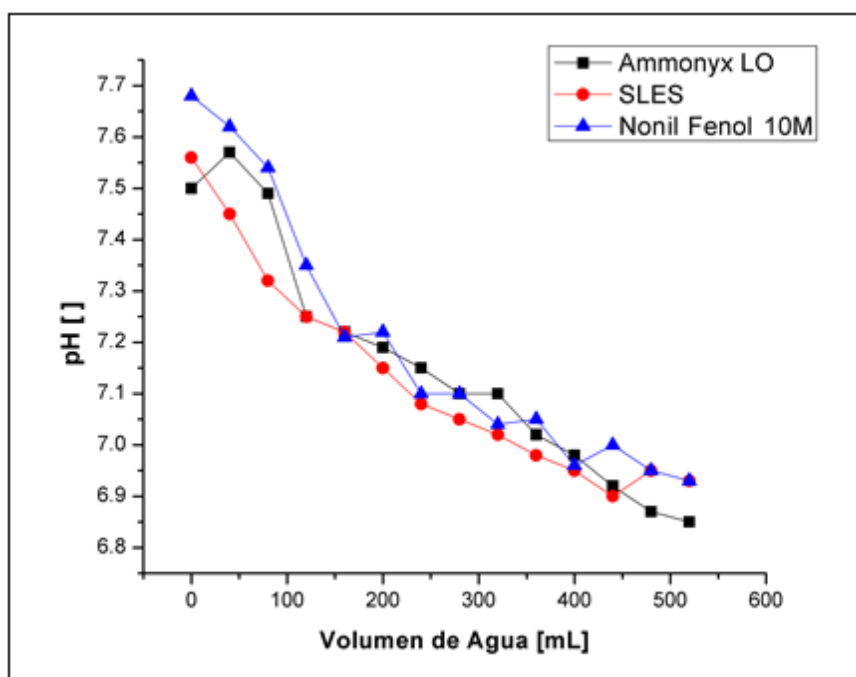


Figura 105: pH de la fase líquida en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de todos los surfactantes, con 15 minutos de tiempo de contacto y con una concentración de 250 mg L<sup>-1</sup>.

## 7.8. Resultados de Sólidos Suspendidos y Turbidez en la Etapa de Eliminación de Aceites y Grasas

### 7.8.1. Sólidos en Suspensión

#### 7.8.1.1. Variación de la Concentración del Surfactante

##### 7.8.1.1.1. Ammonyx LO®

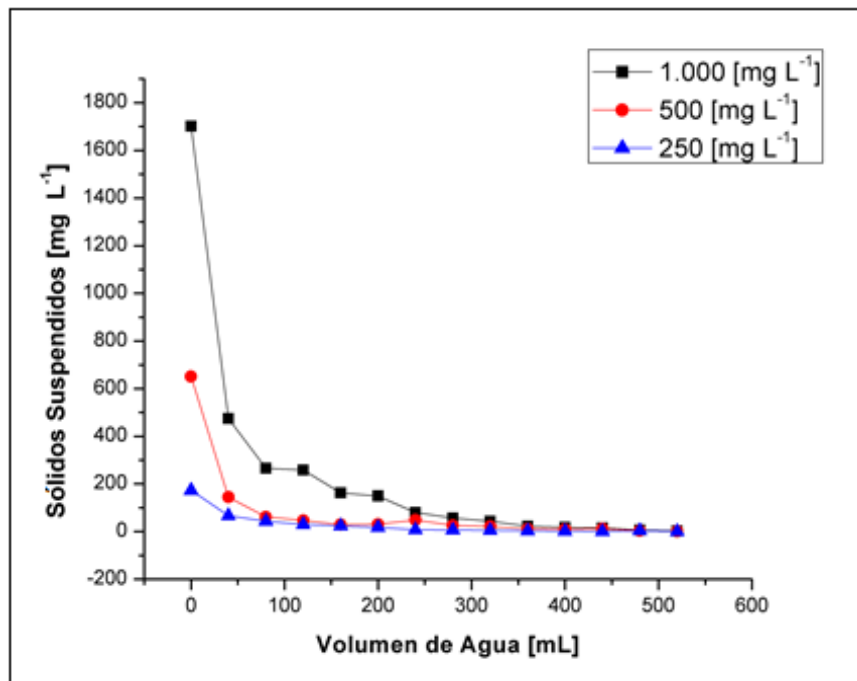


Figura 106: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx®, con 60 minutos de tiempo de contacto y a diferentes concentraciones de surfactante.



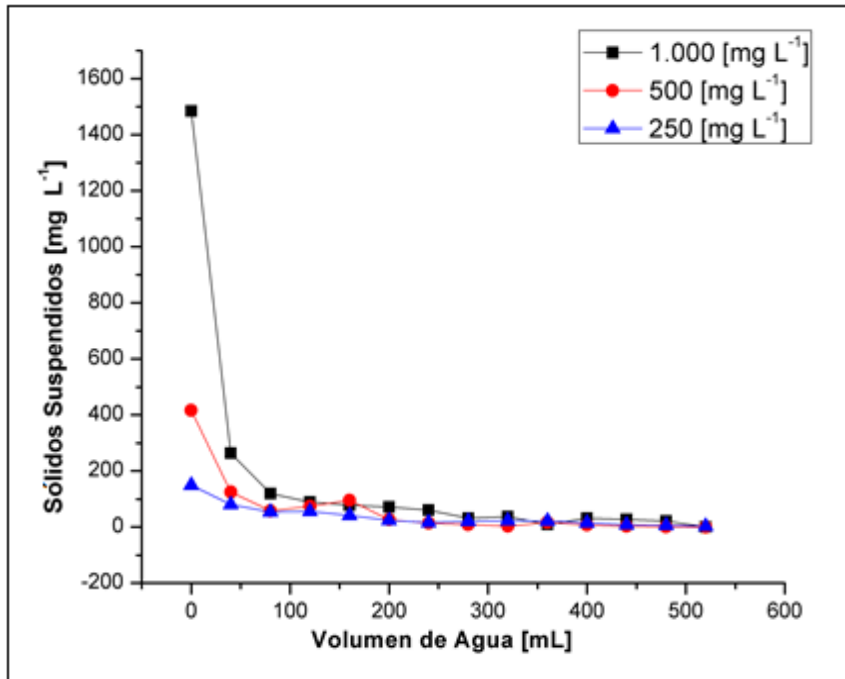


Figura 107: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx®, con 30 minutos de tiempo de contacto y a diferentes concentraciones de surfactante].

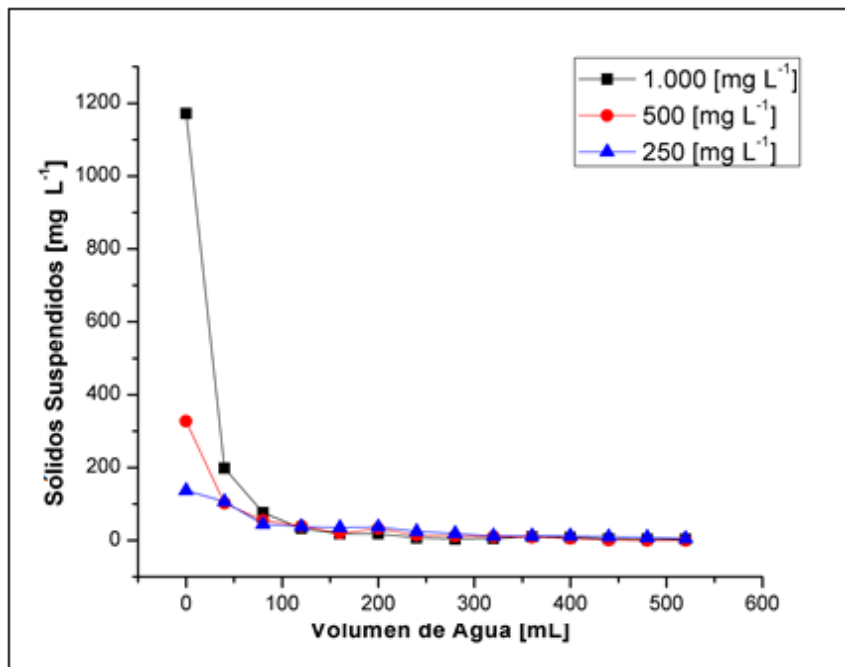


Figura 108: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx®, con 15 minutos de tiempo de contacto y a diferentes concentraciones de surfactante.

### 7.8.1.1.2. Lauril Éter Sulfato de Sodio

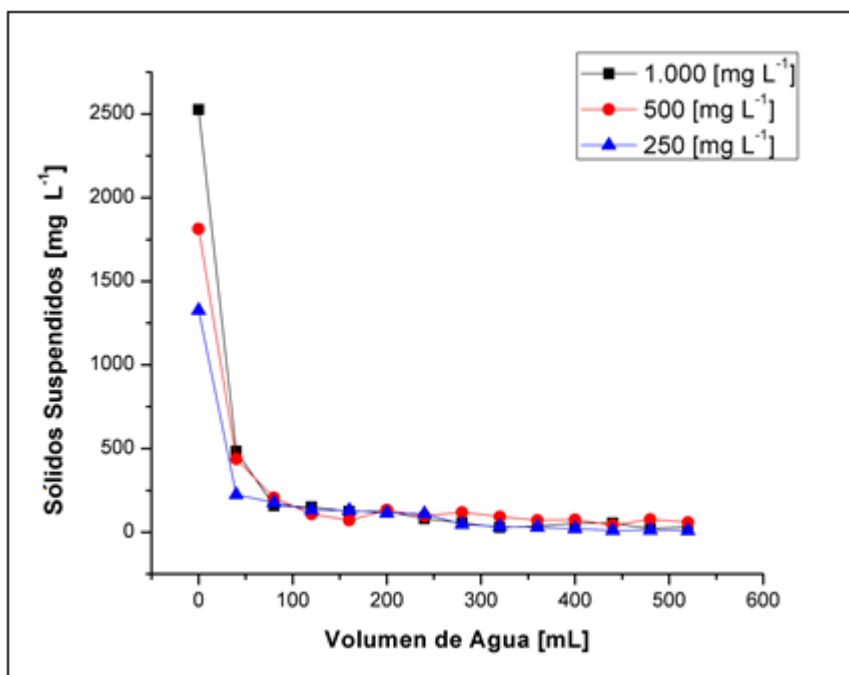


Figura 37: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES), con 60 minutos de tiempo de contacto y a diferentes concentraciones de surfactante.

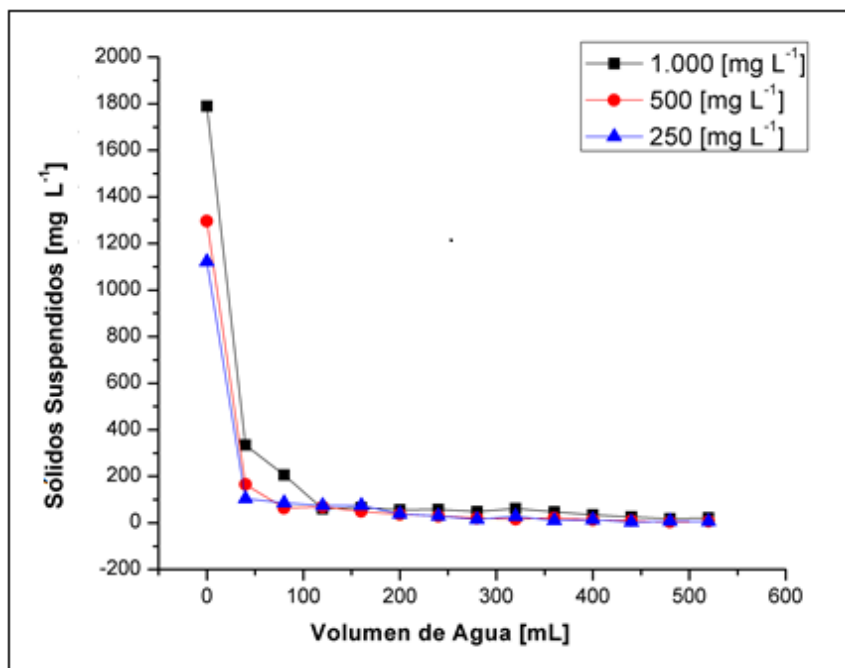
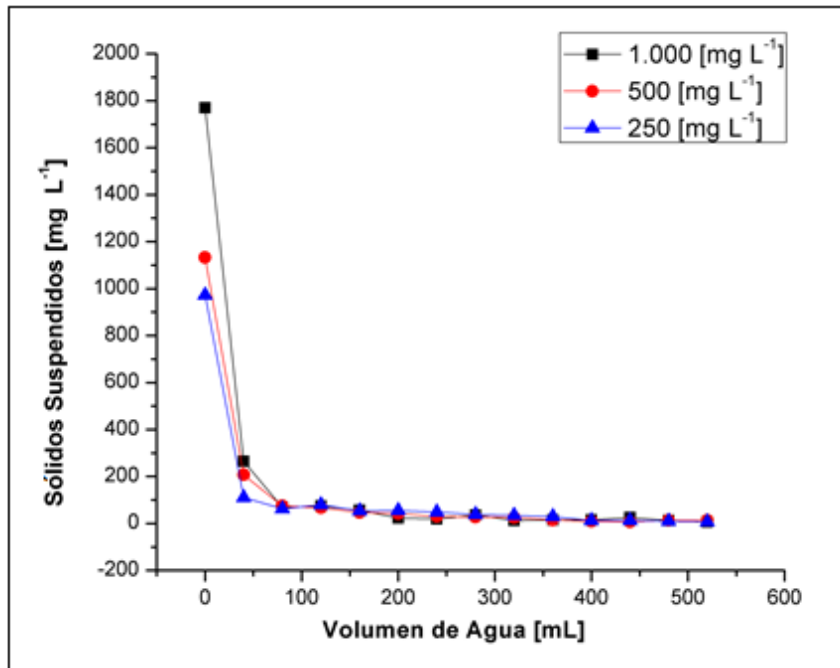
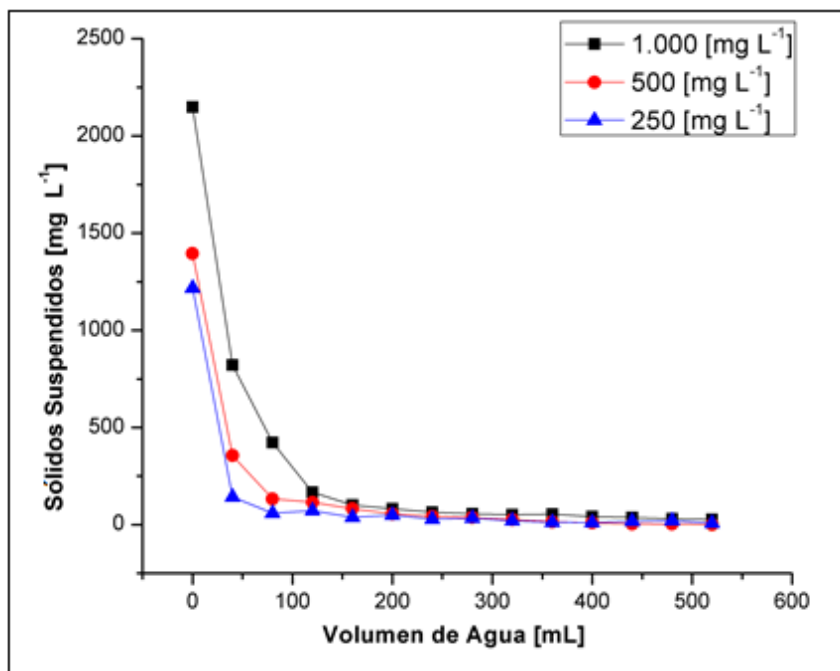


Figura 109: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES), con 30 minutos de tiempo de contacto y a diferentes concentraciones de surfactante.



**Figura 110:** Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES), con 15 minutos de tiempo de contacto y a diferentes concentraciones de surfactante.

**7.8.1.1.3. Nonil Fenol 10M**



**Figura 111:** Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M, con 60 minutos de tiempo de contacto y a diferentes concentraciones de surfactante.

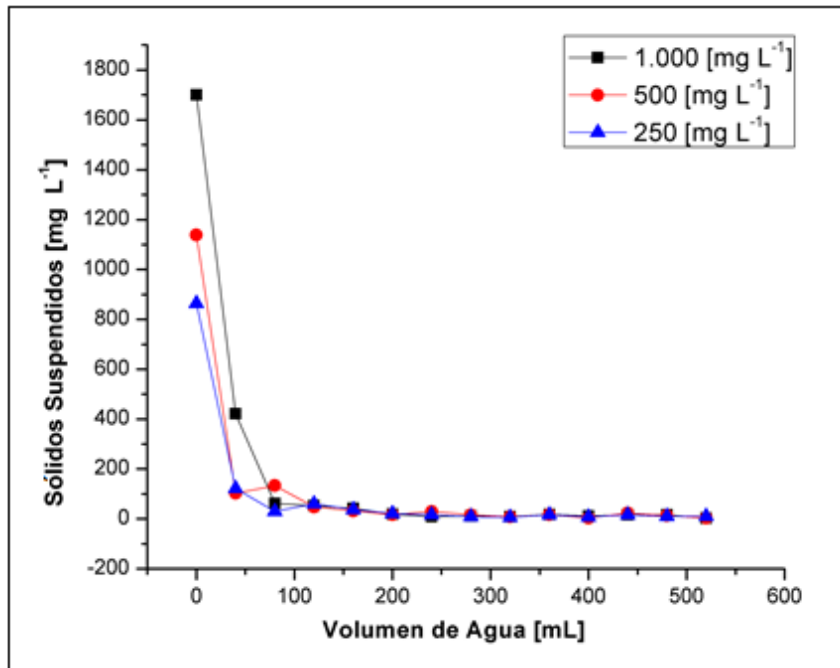


Figura 112: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M, con 30 minutos de tiempo de contacto y a diferentes concentraciones de surfactante.

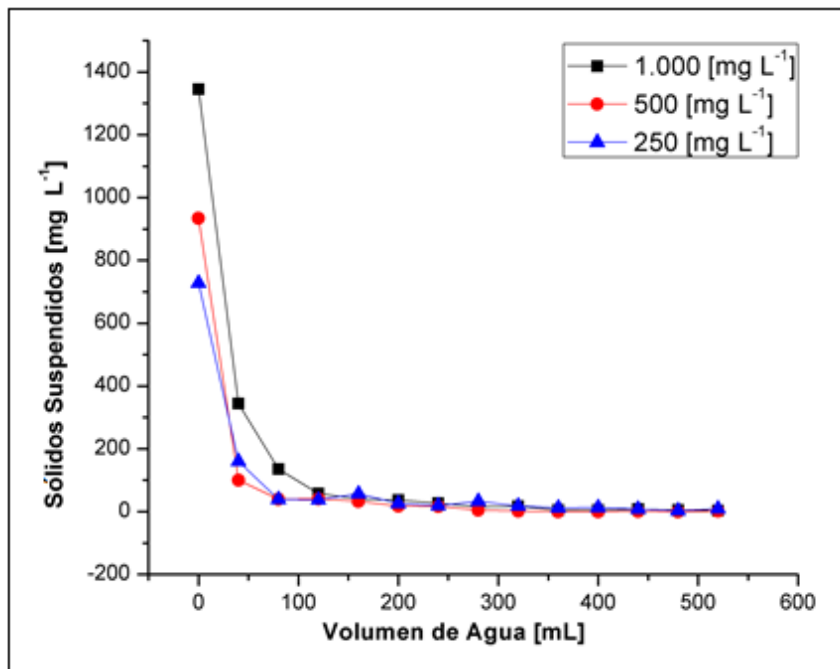


Figura 113: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M, con 15 minutos de tiempo de contacto y a diferentes concentraciones de surfactante.

## 7.8.1.2. Variación del Tiempo de Contacto

### 7.8.1.2.1. Ammonyx LO®

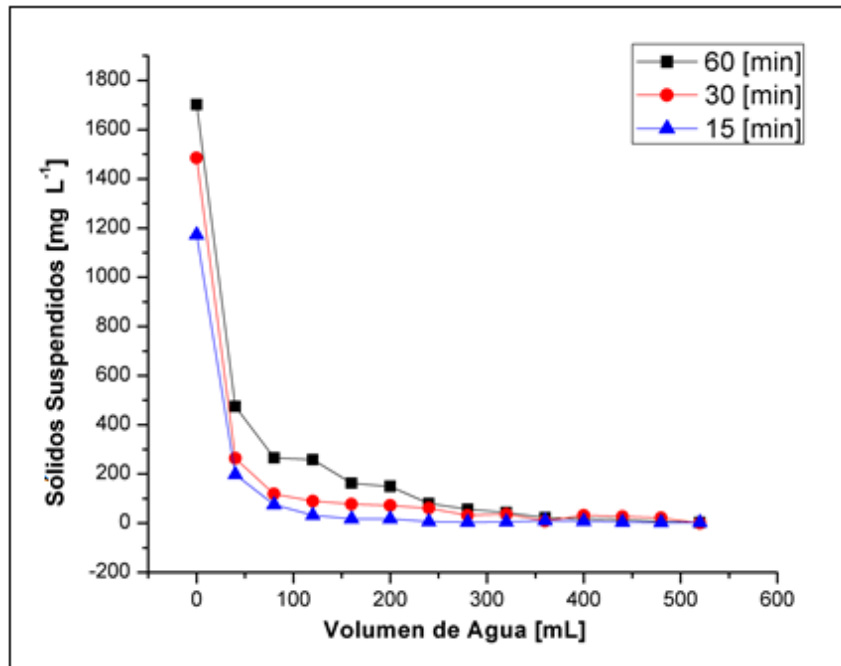


Figura 114: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx LO® a una concentración de  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$  y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.

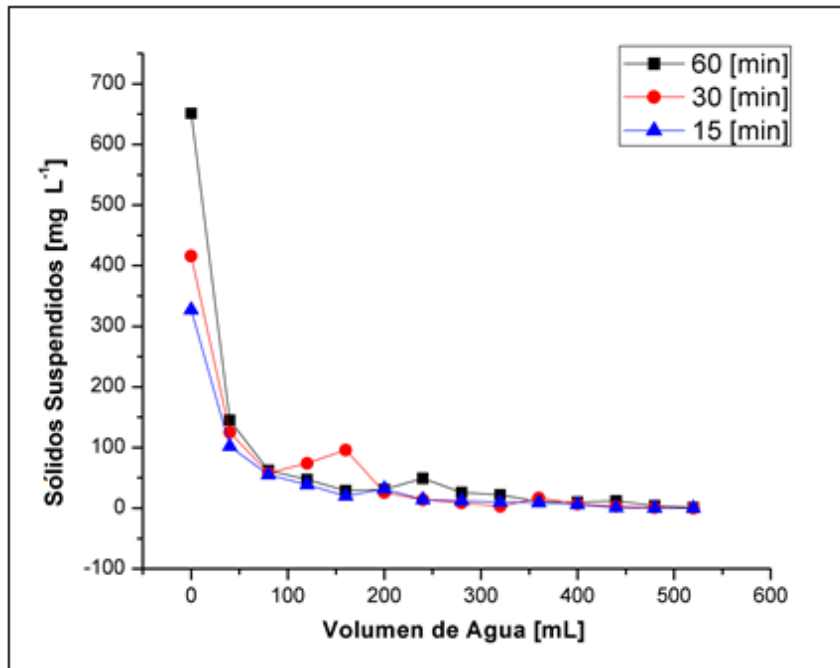


Figura 115: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx LO® a una concentración de 500 mg L<sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.

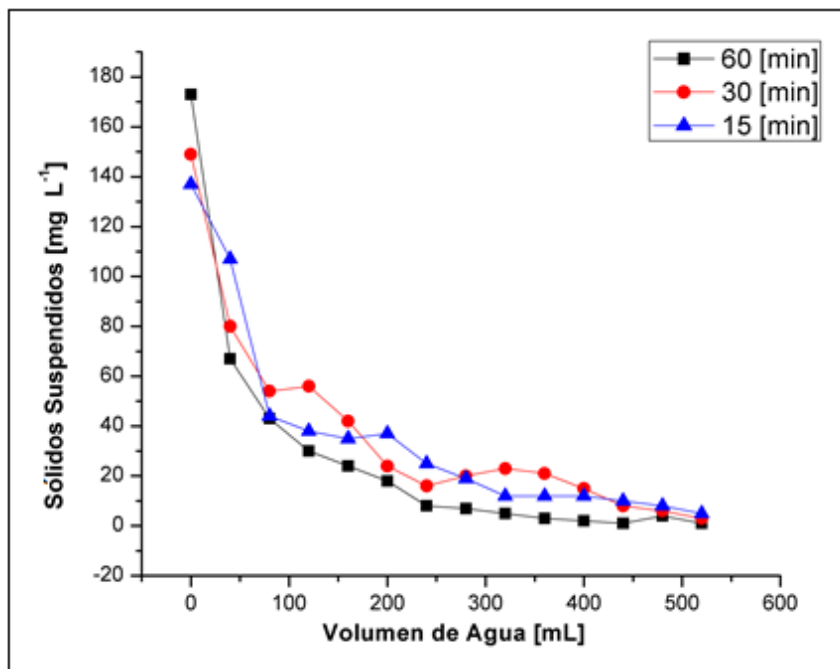


Figura 116: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx LO® a una concentración de 250 mg L<sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.

### 7.8.1.2.2. Lauril Éter Sulfato de Sodio

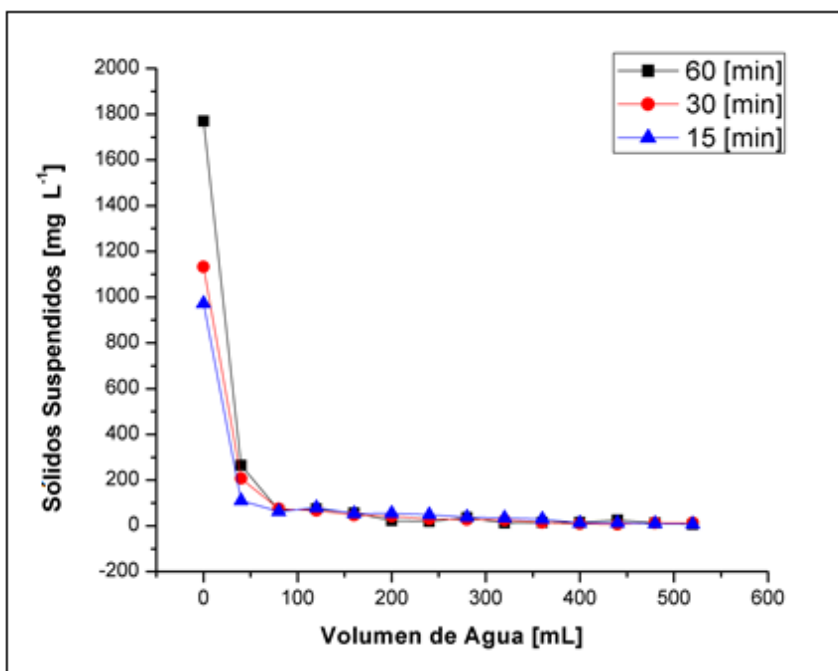


Figura 117: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a una concentración de 1.000 mg L<sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.

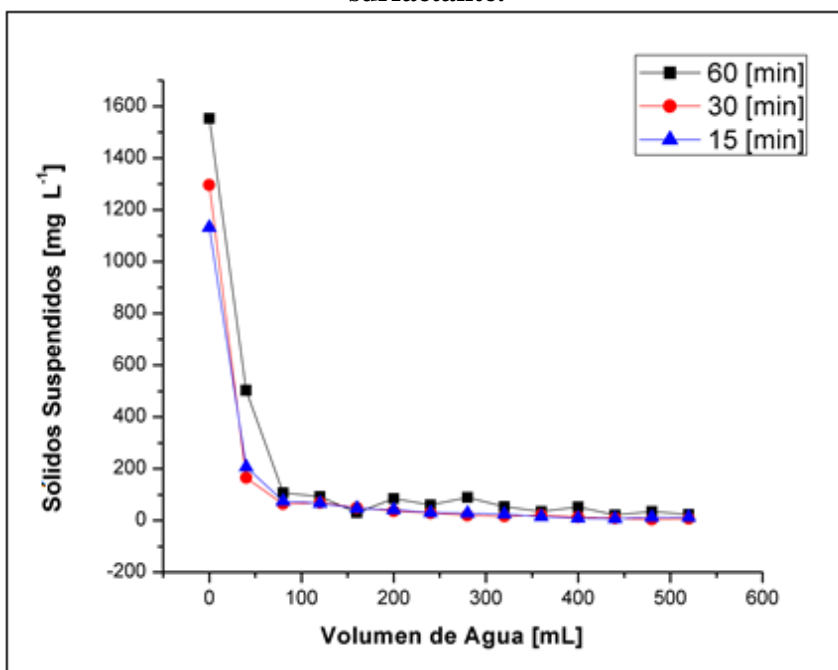
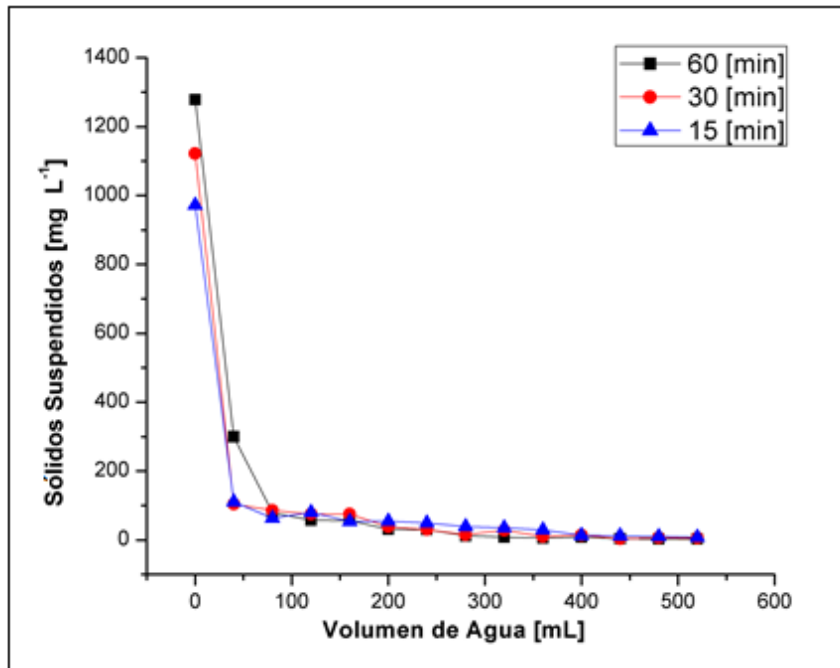


Figura 118: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a una concentración de 500 mg L<sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.



**Figura 119:** Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a una concentración de  $250 \text{ mg L}^{-1}$  y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.

**7.8.1.2.3. Nonil Fenol 10M**



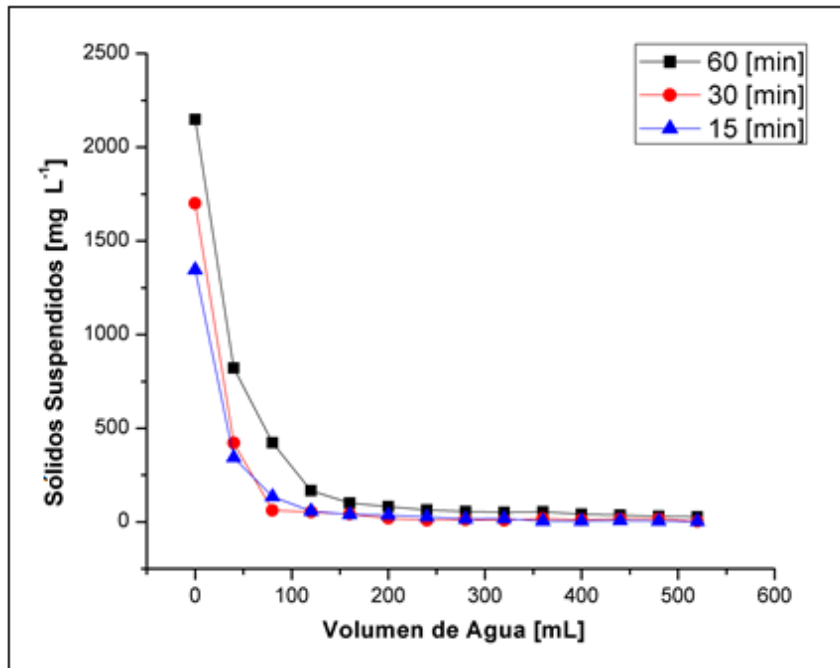


Figura 39: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M a una concentración de 1.000 mg L<sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.

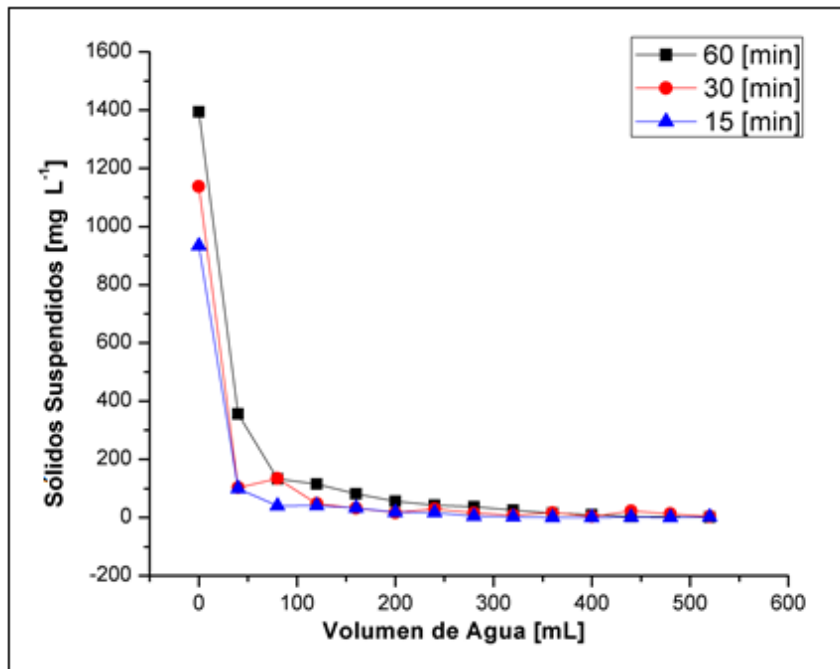
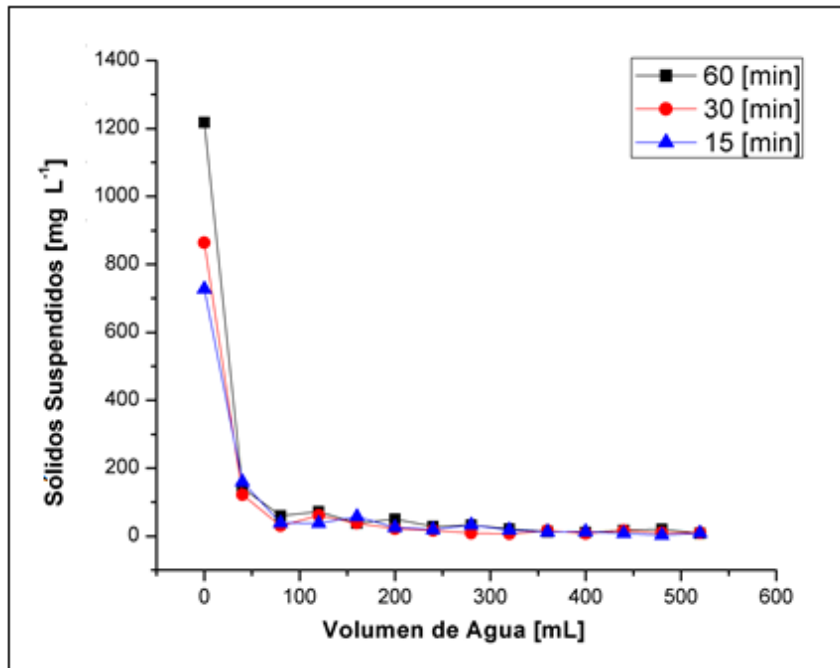


Figura 120: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M a una concentración de 500 mg L<sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.



**Figura 121:** Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M a una concentración de  $250 \text{ mg L}^{-1}$  y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.

### 7.8.1.3. Variación del Tipo de Surfactante

#### 7.8.1.3.1. Concentración de $1.000 \text{ mg L}^{-1}$

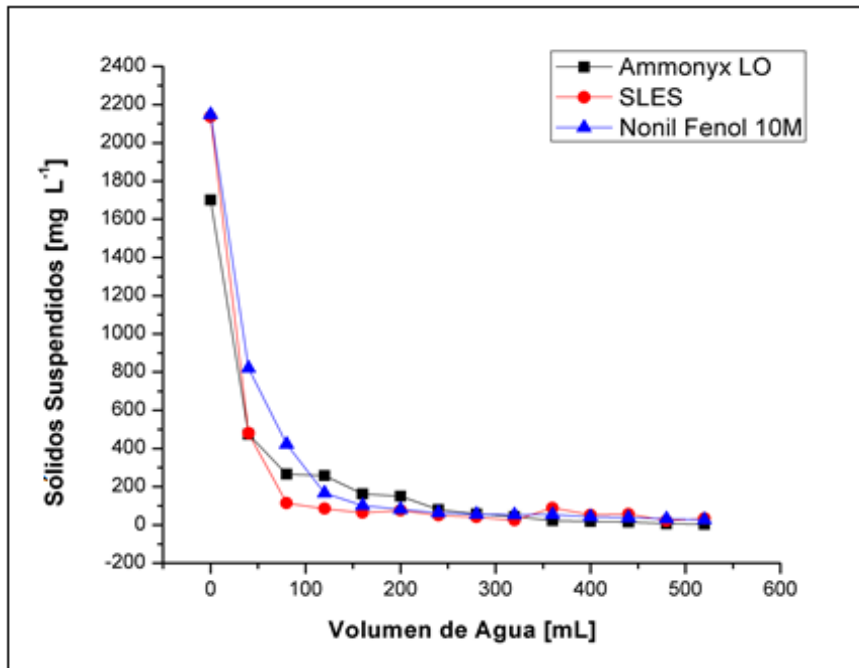


Figura 122: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 1.000 mg L<sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 60 minutos.

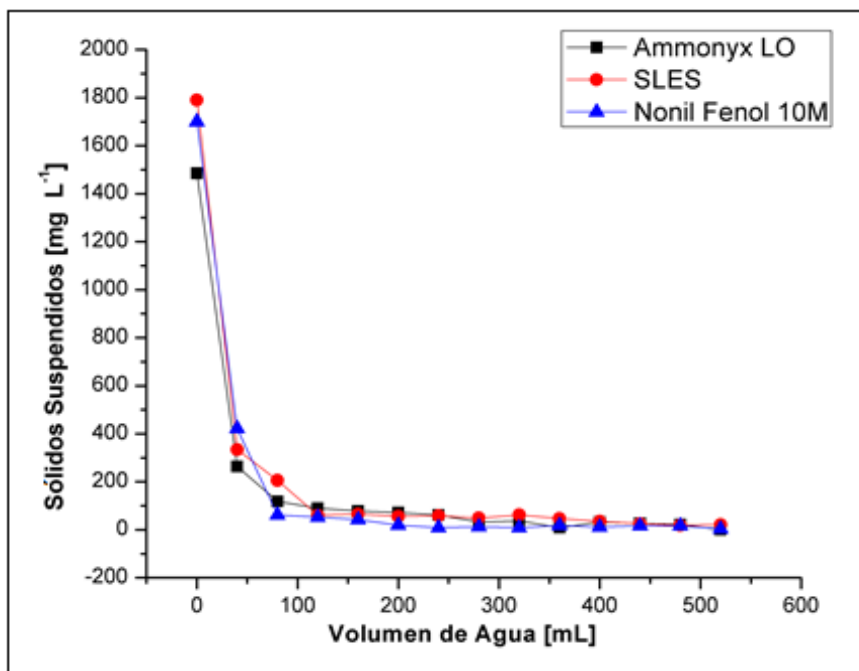
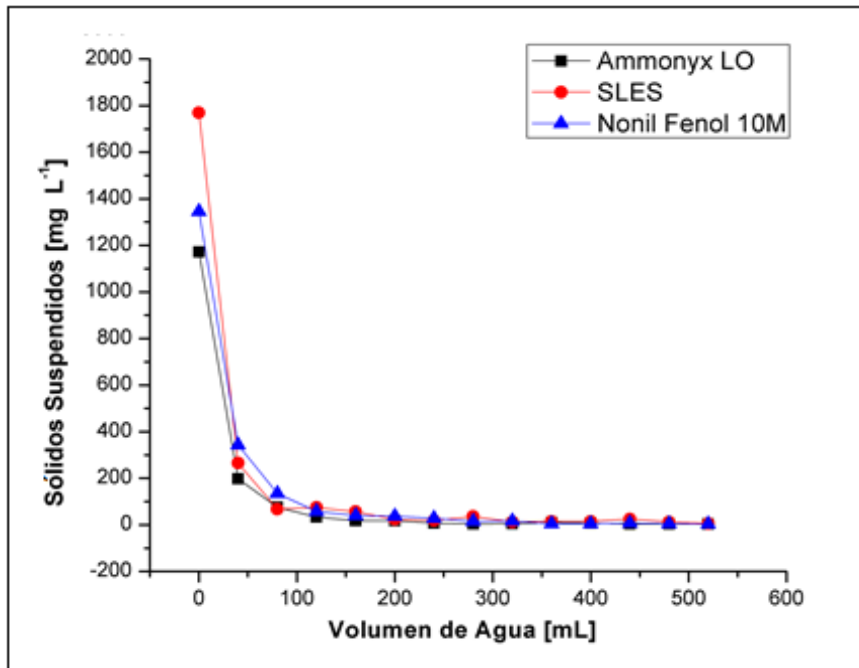


Figura 123: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 1.000 mg L<sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 30 minutos.



**Figura 124:** Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 1.000 mg L<sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 15 minutos.

**7.8.1.3.2. Concentración de 500 mg L<sup>-1</sup>**

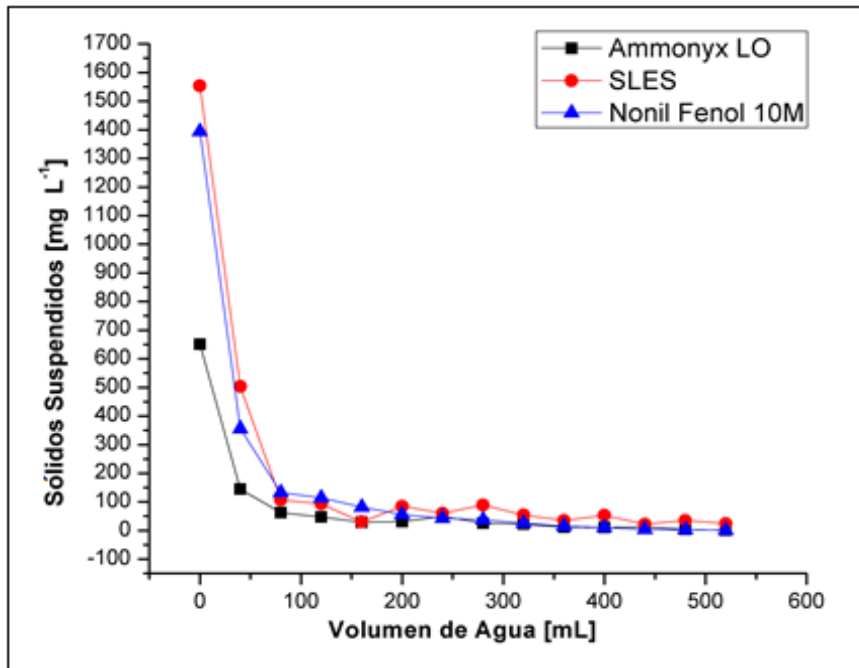


Figura 41: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 500 mg L<sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 60 minutos.

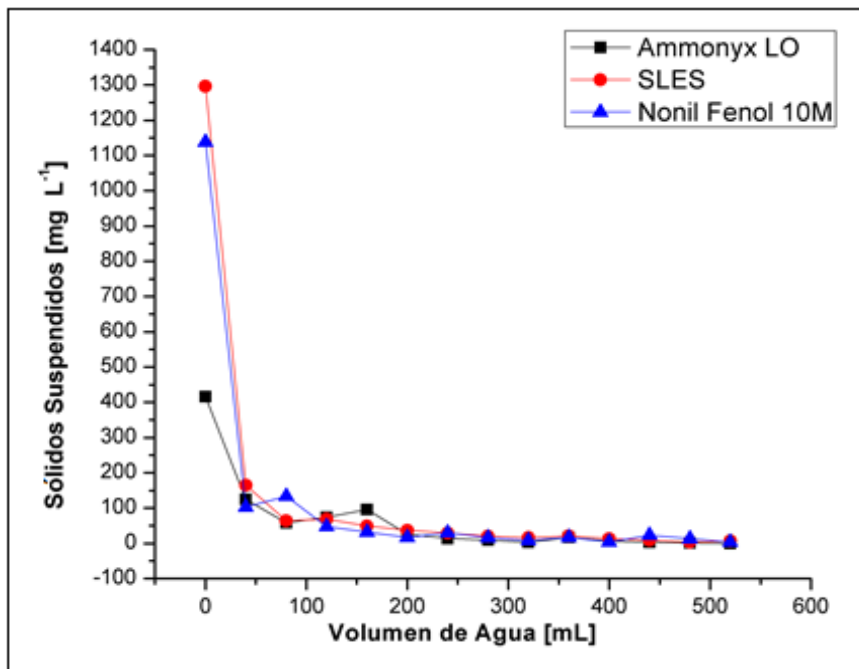


Figura 125: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 500 mg L<sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 30 minutos.

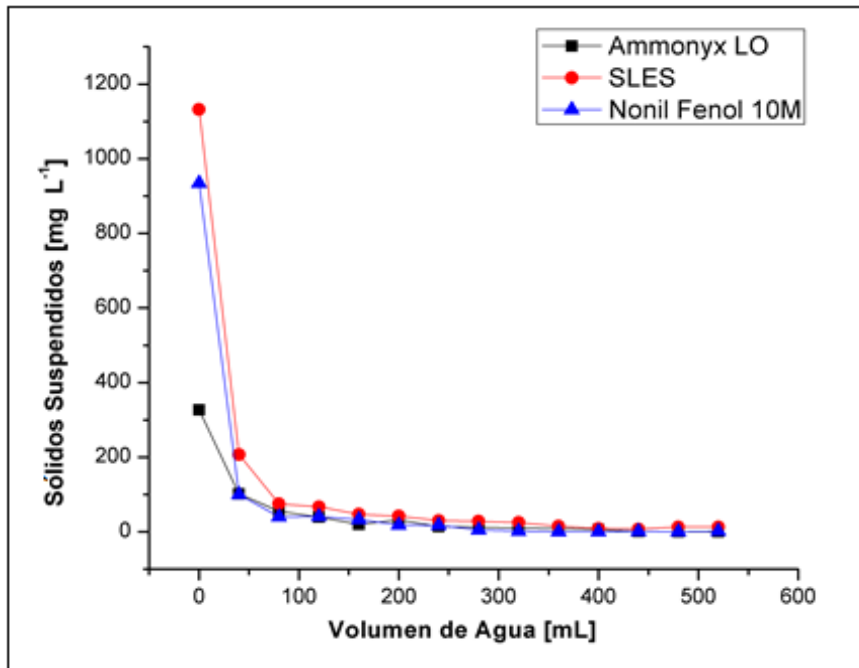


Figura 126: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 500 mg L<sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 15 minutos.

7.8.1.3.3. Concentración de 250 mg L<sup>-1</sup>

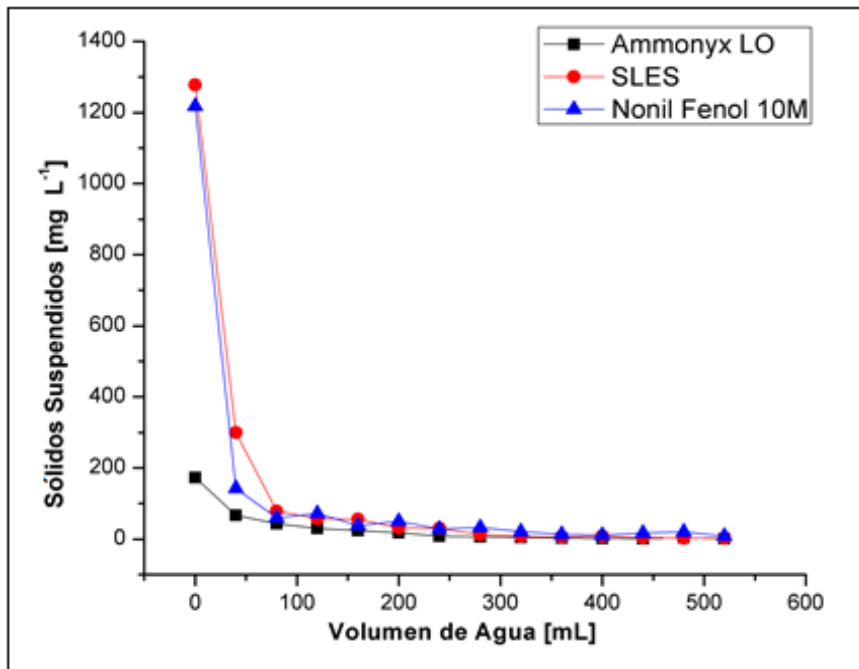


Figura 127: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 250 mg L<sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 60 minutos.

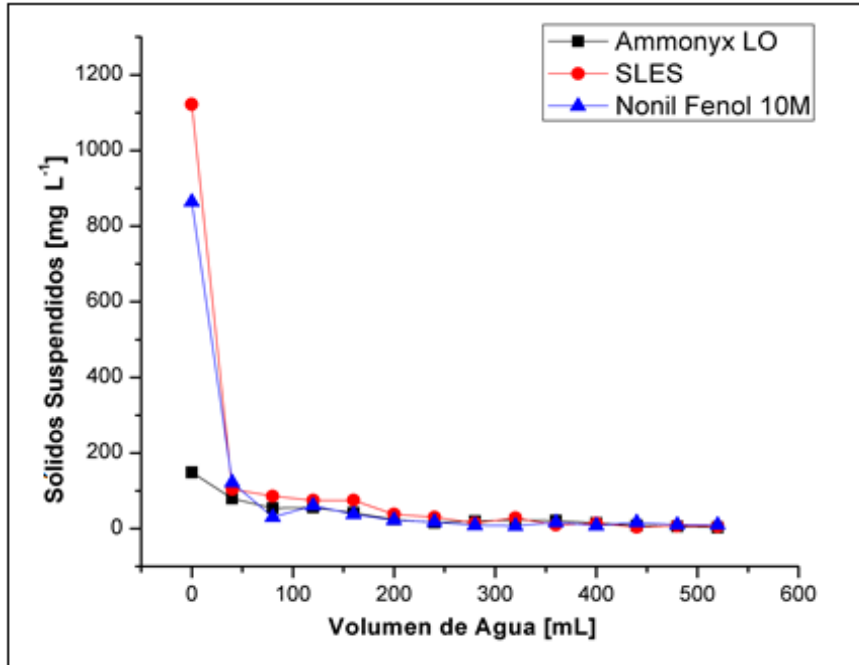


Figura 128: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de  $250 \text{ mg L}^{-1}$  y con un tiempo de contacto de 30 minutos.

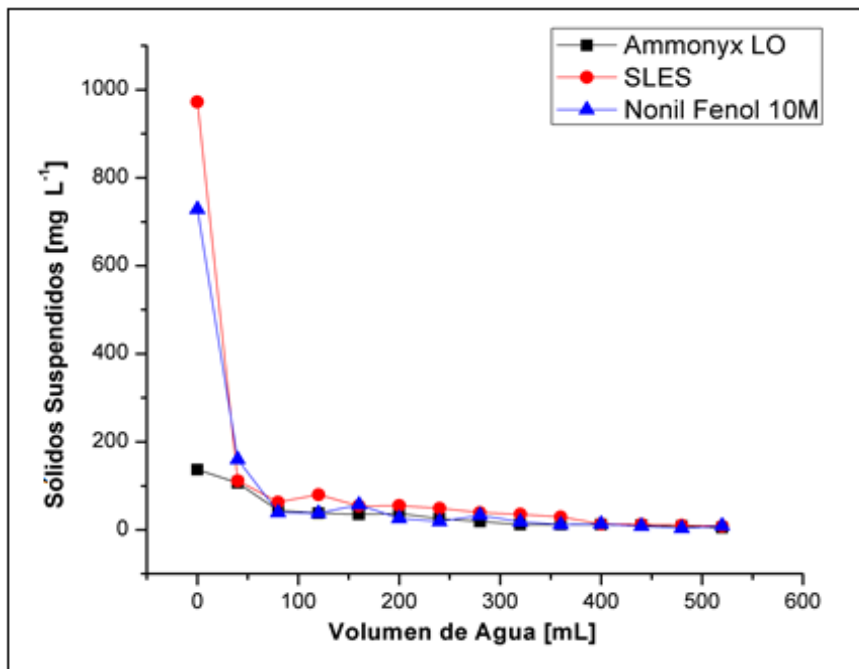


Figura 129: Sólidos en suspensión en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de  $250 \text{ mg L}^{-1}$  y con un tiempo de contacto de 15 minutos.

### 7.8.2. Turbidez

### 7.8.2.1. Variación de la Concentración de Surfactante

#### 7.8.2.1.1. Ammonyx LO®

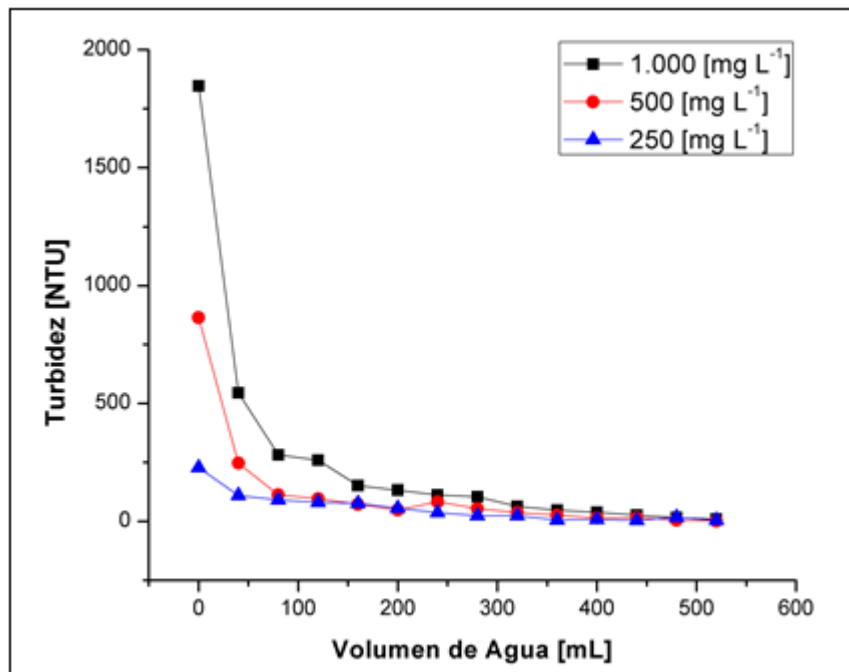
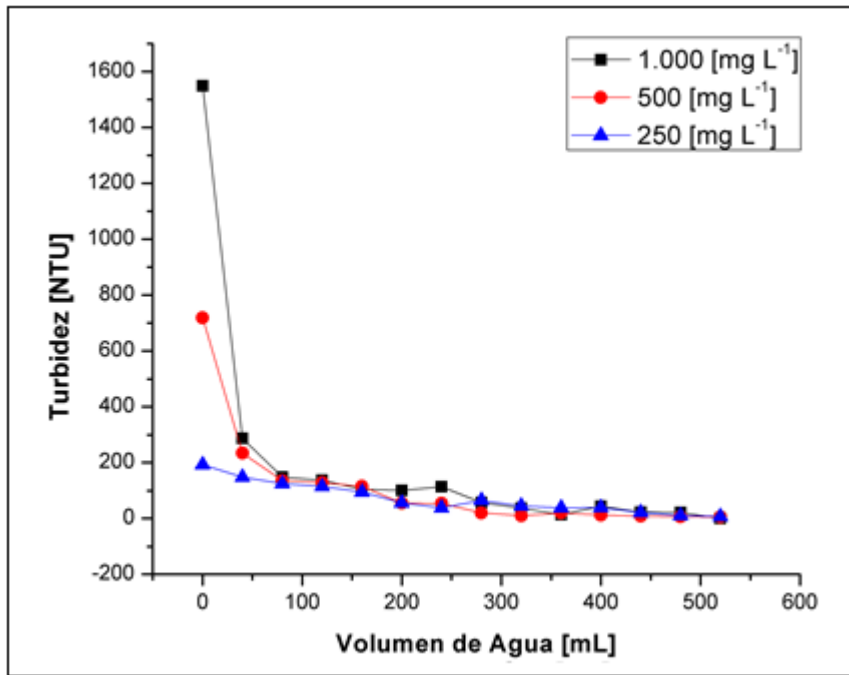
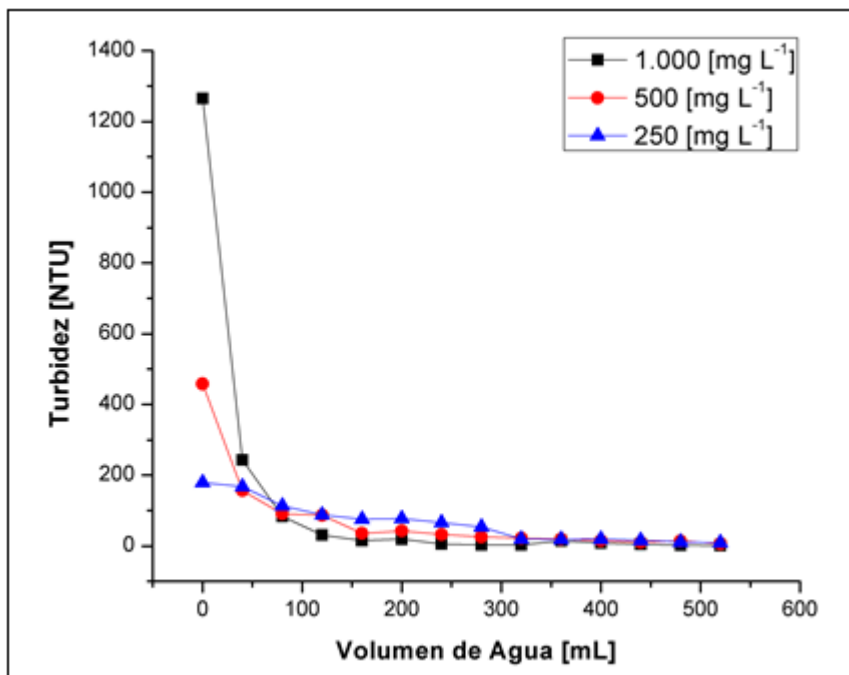


Figura 130: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Ammonyx LO® a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 60 minutos.





**Figura 131:** Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Ammonyx LO® a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 30 minutos.



**Figura 132:** Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Ammonyx LO® a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 15 minutos.

### 7.8.2.1.2. Lauril Éter Sulfato de Sodio

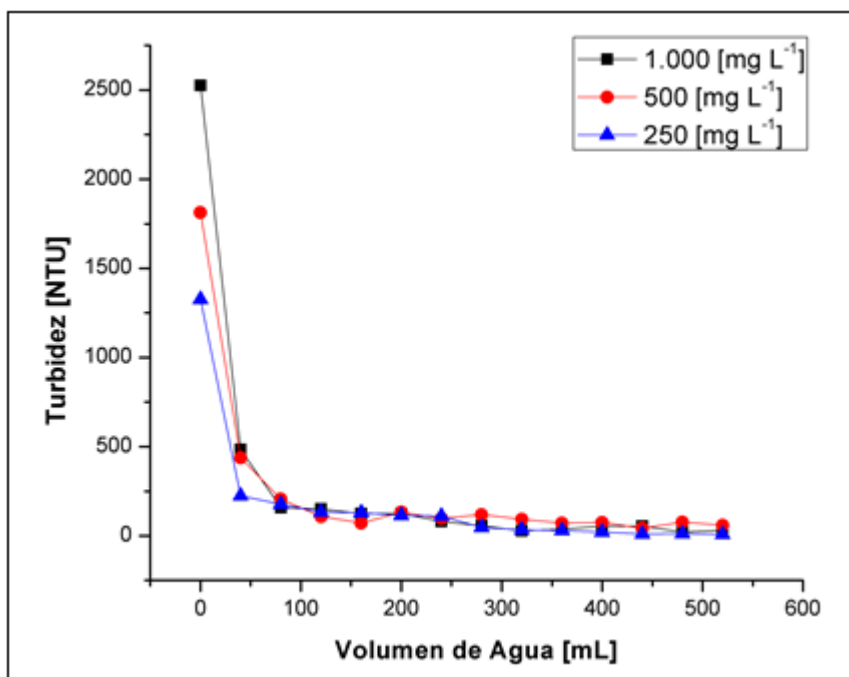


Figura 38: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 60 minutos.

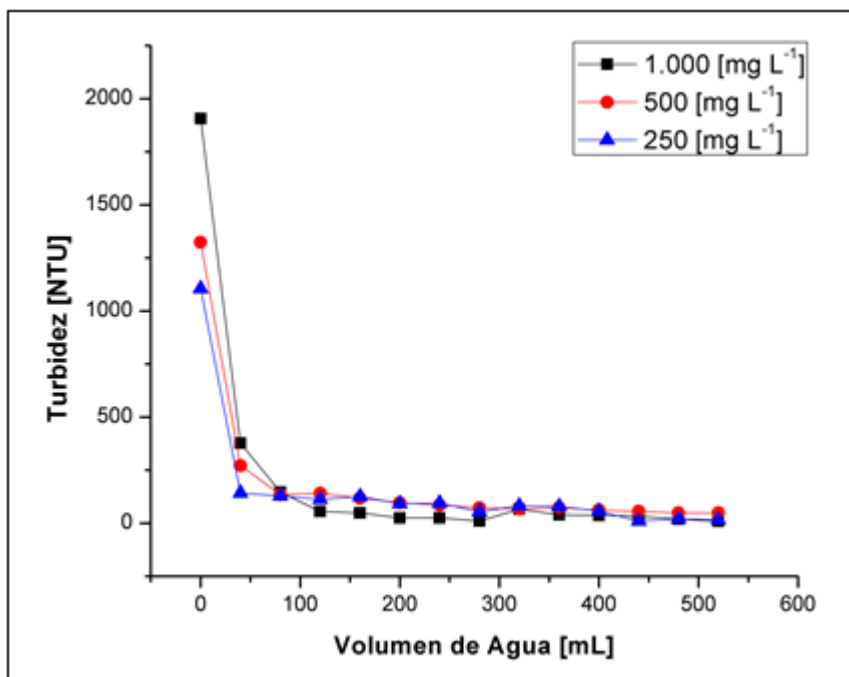
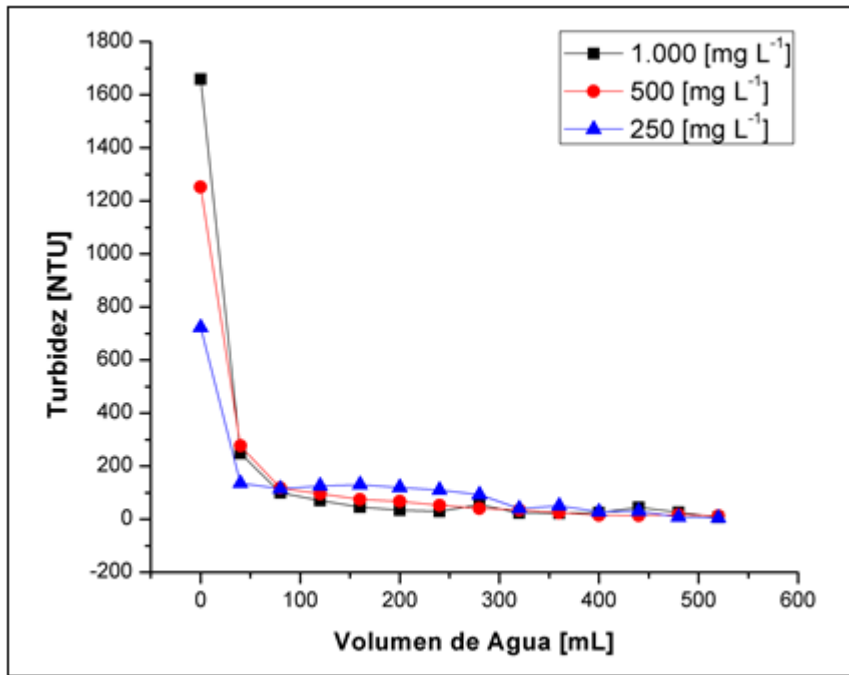
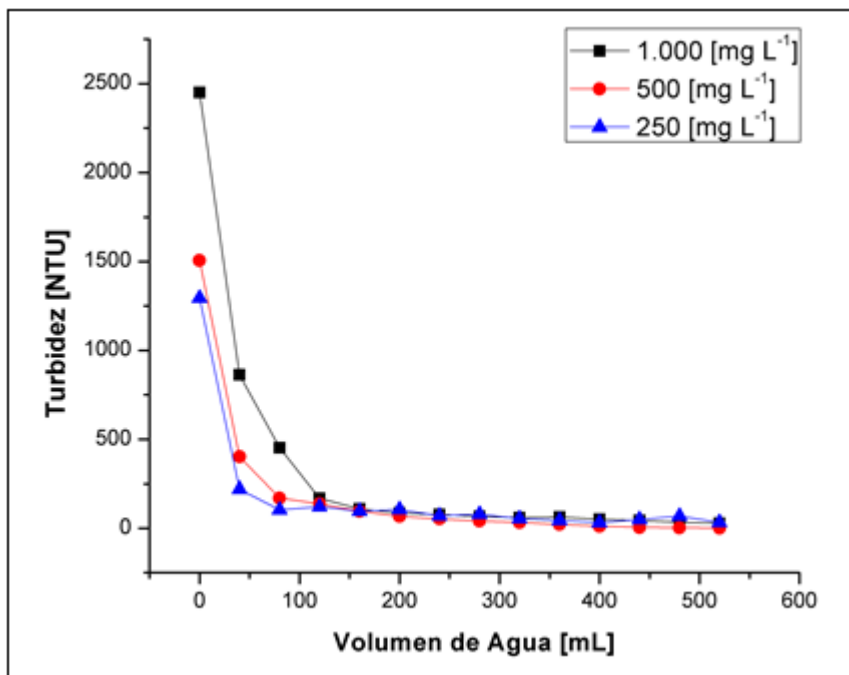


Figura 133: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 30 minutos.

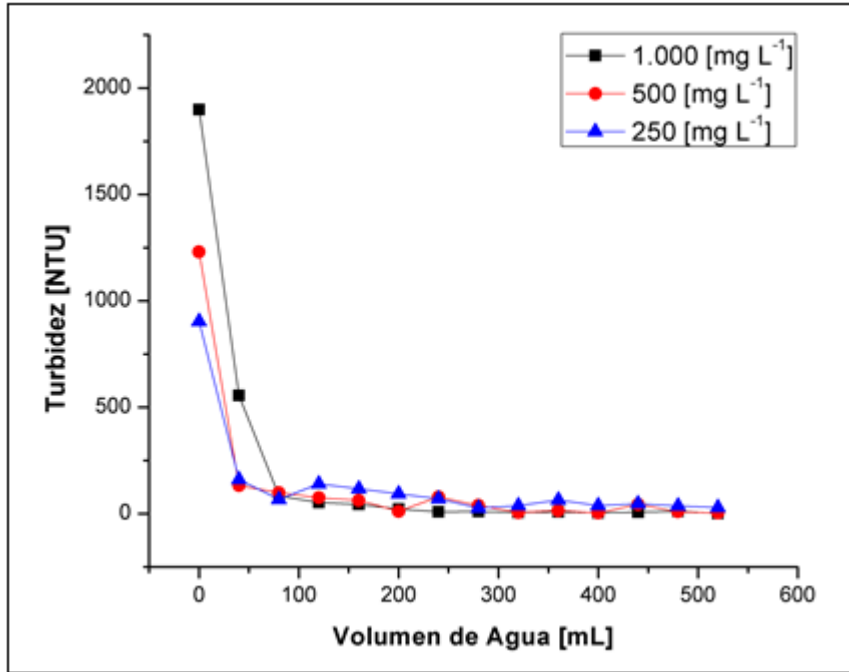


**Figura 134:** Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 15 minutos.

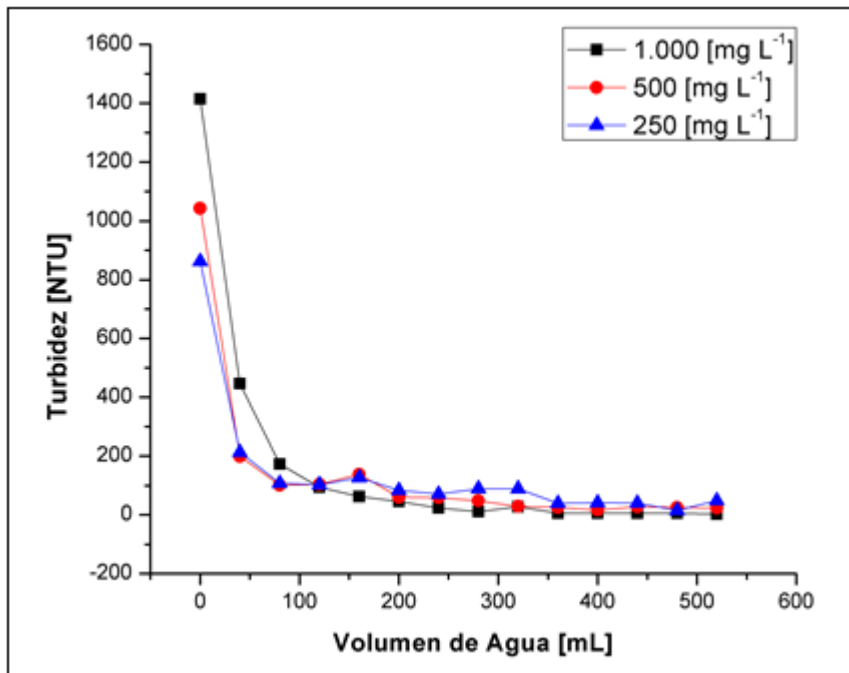
7.8.2.1.3. Nonil Fenol 10M



**Figura 135:** Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Nonil Fenol 10M a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 60 minutos.



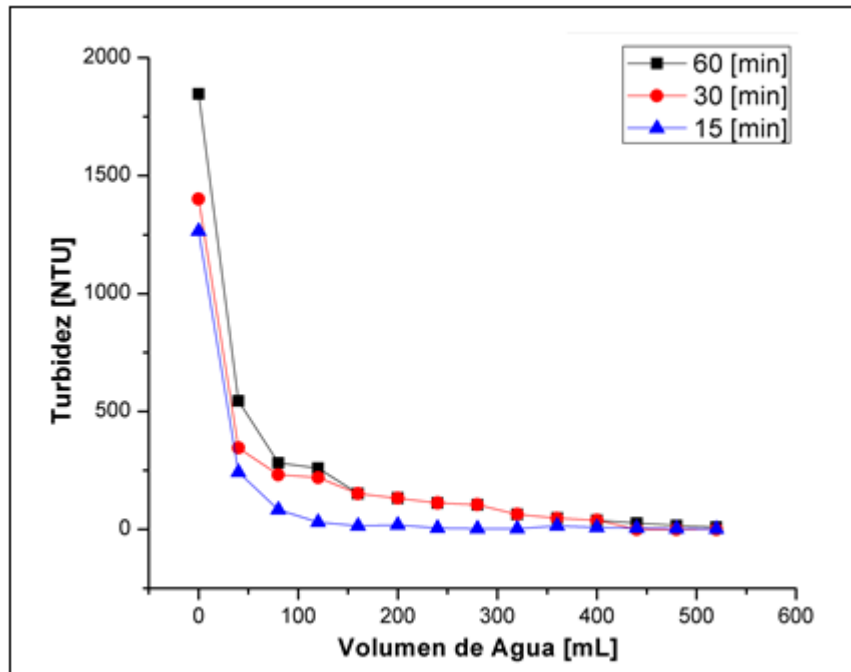
**Figura 136:** Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Nonil Fenol 10M a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 30 minutos.



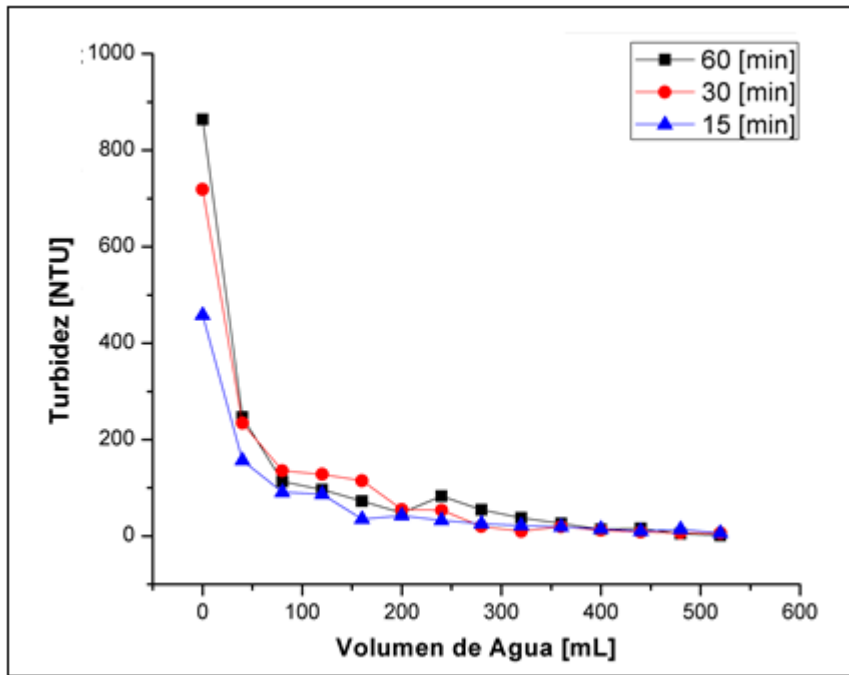
**Figura 137:** Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Nonil Fenol 10M a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 15 minutos.

## 7.8.2.2. Variación del Tiempo de Contacto

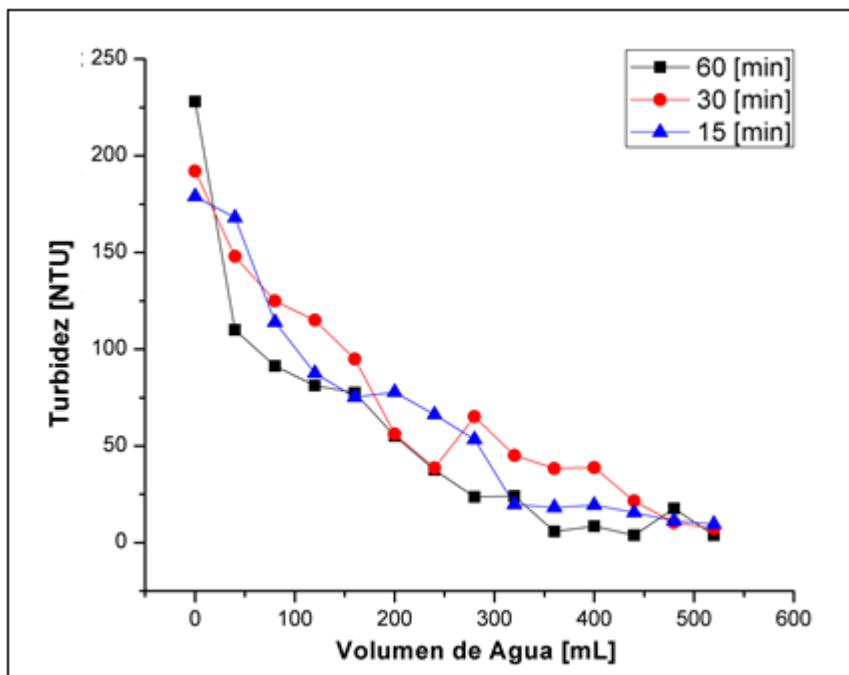
### 7.8.2.2.1. Ammonyx LO®



**Figura 138: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx LO® a una concentración de  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$  y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.**



**Figura 139:** Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx LO® a una concentración de 500 mg L<sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.



**Figura 140:** Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx LO® a una concentración de 250 mg L<sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.

### 7.8.2.2.2. Lauril Éter Sulfato de Sodio

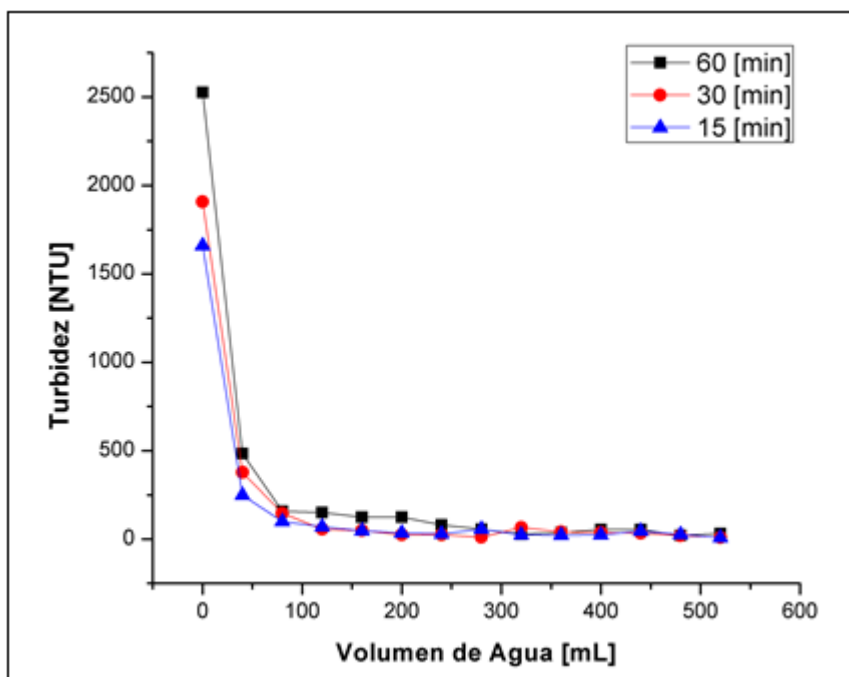


Figura 141: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a una concentración de  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$  y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.

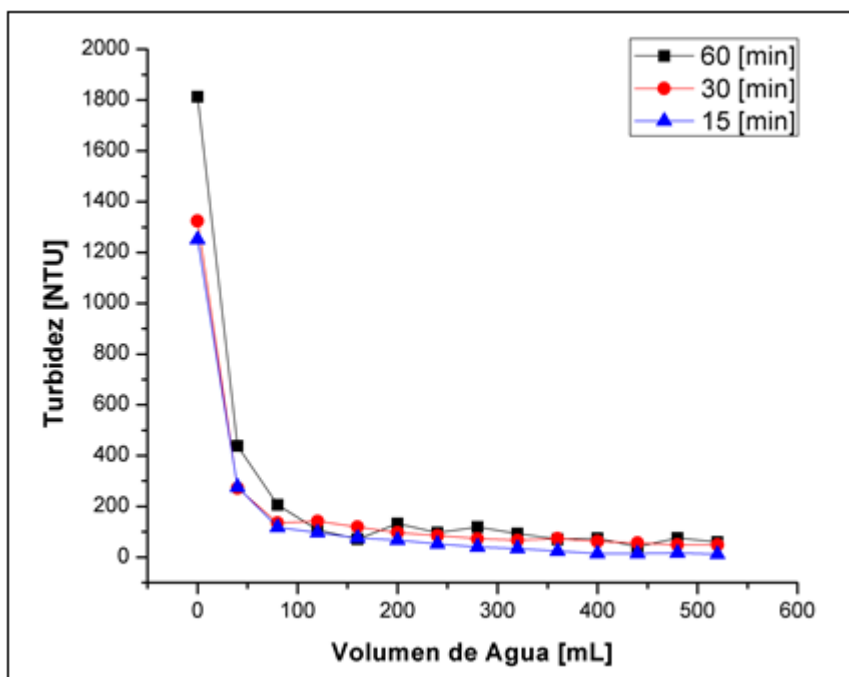


Figura 142: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a una concentración de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.

mg L<sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.

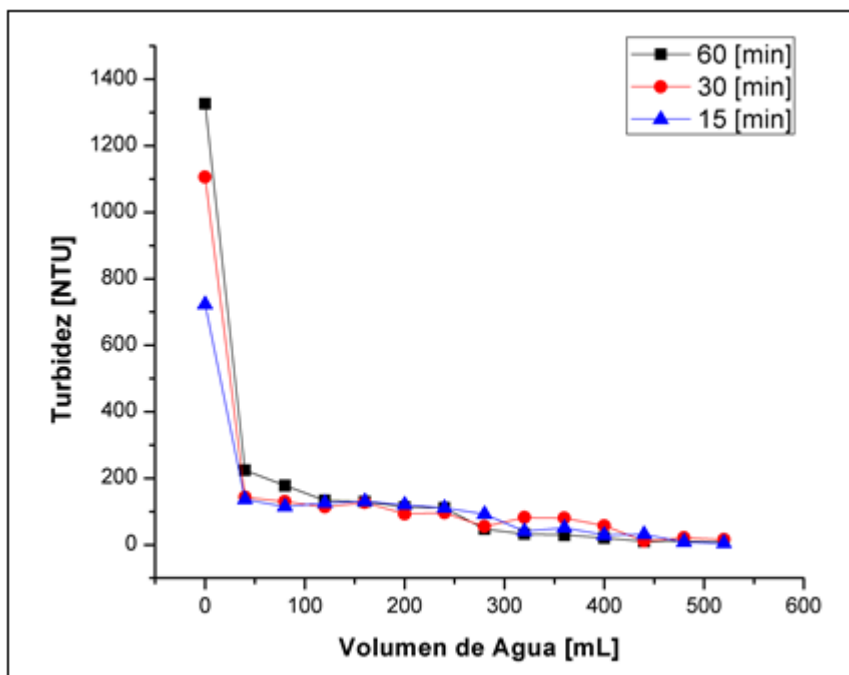
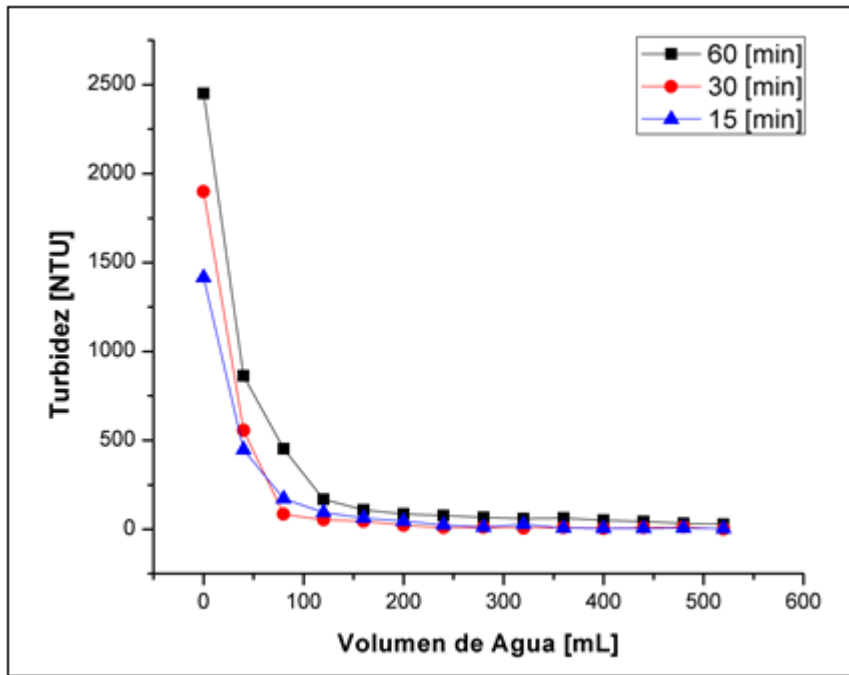


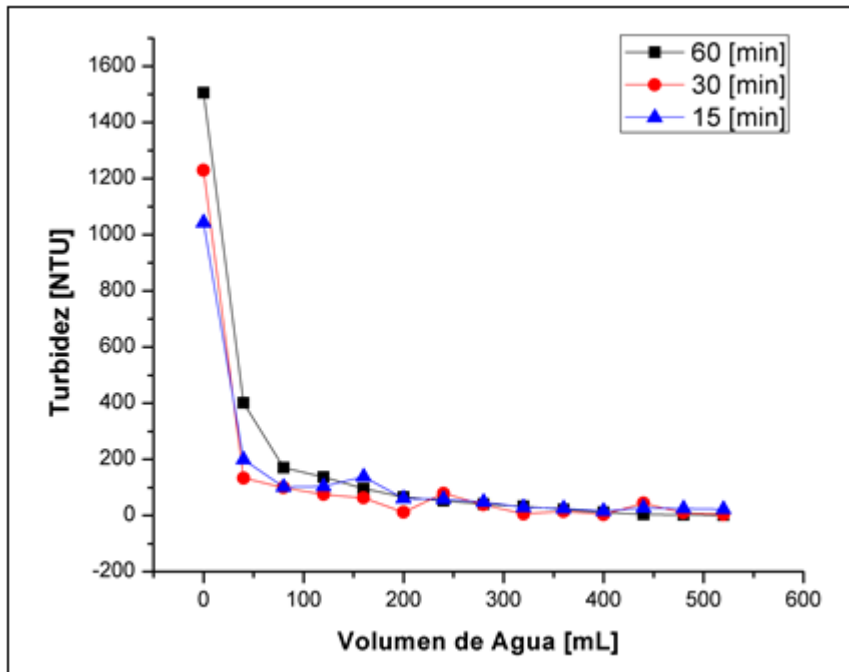
Figura 143: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a una concentración de 250 mg L<sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.

#### 7.8.2.2.3. Nonil Fenol 10M

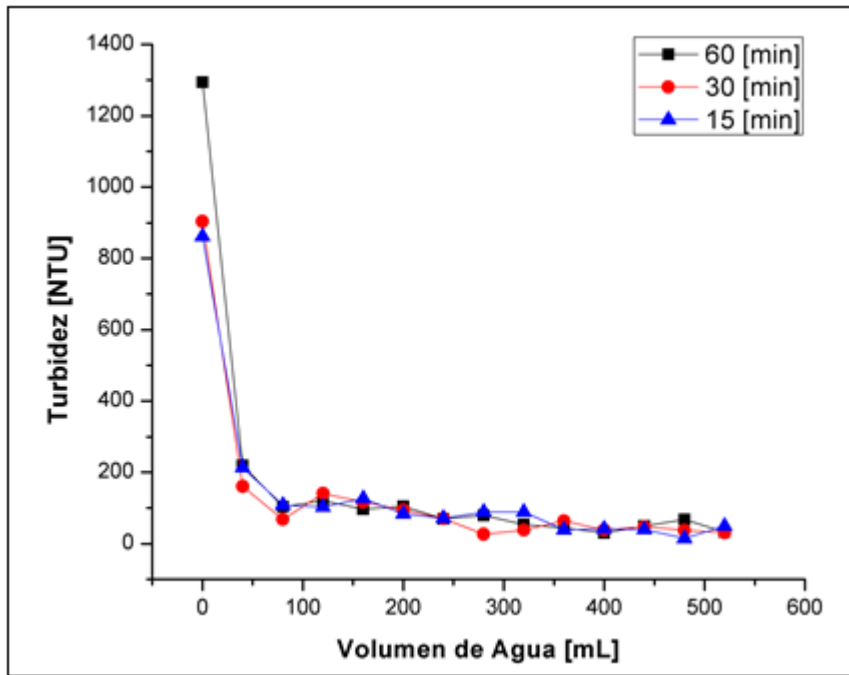




**Figura 40:** Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M a una concentración de 1.000 mg L<sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.



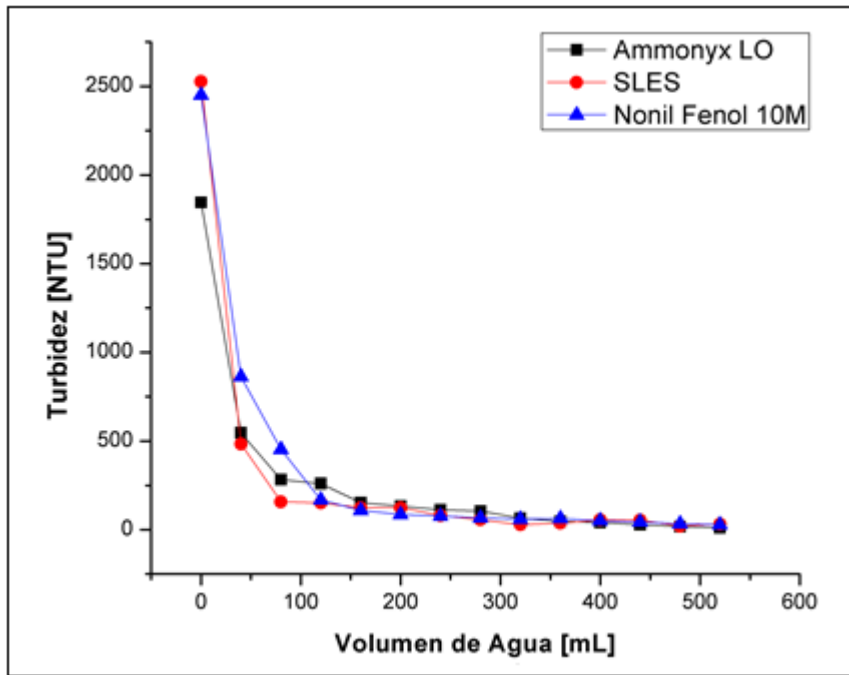
**Figura 144:** Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M a una concentración de 500 mg L<sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.



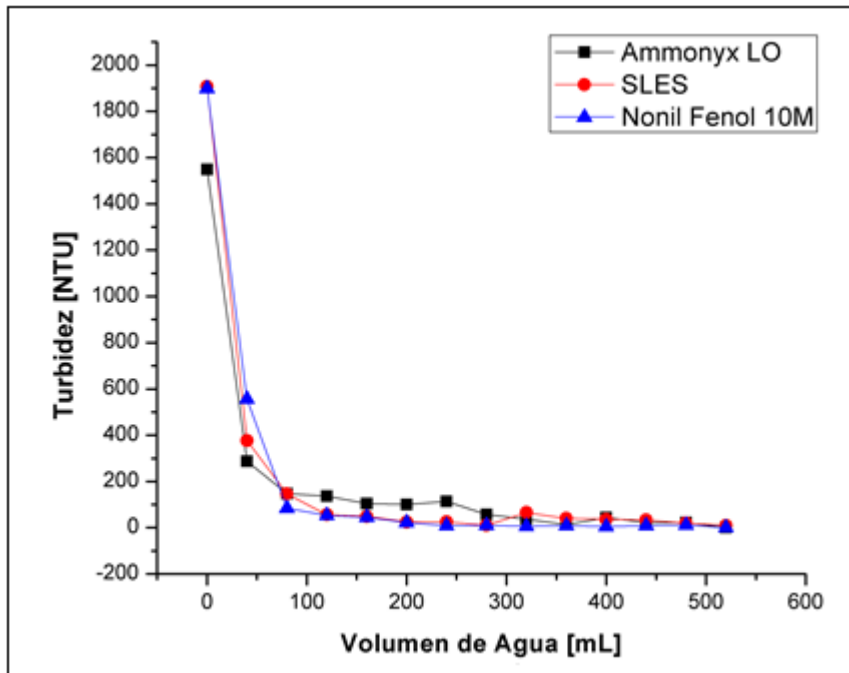
**Figura 145: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M a una concentración de 250 mg L<sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.**

### 7.8.2.3. Variación del Tipo de Surfactante

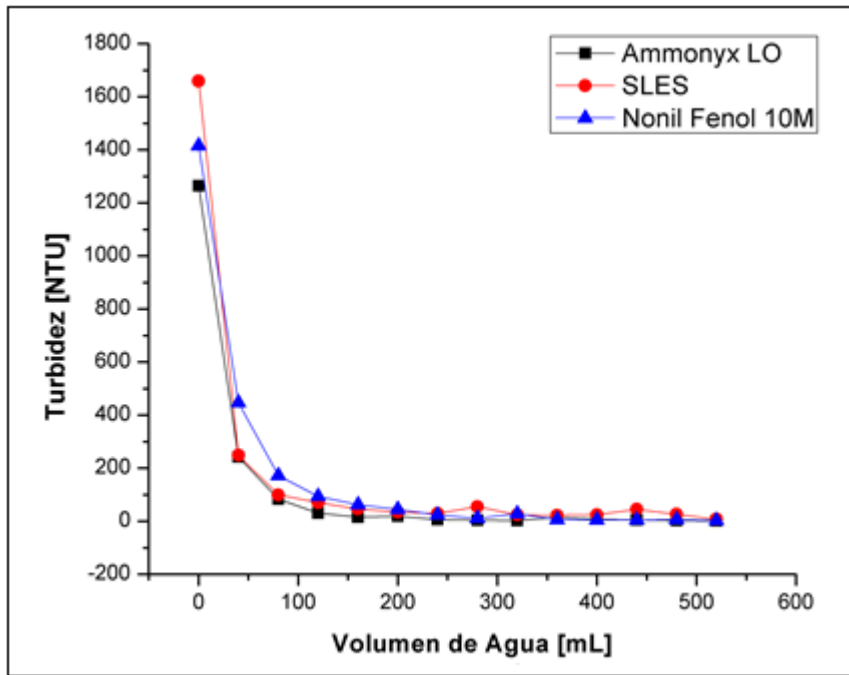
#### 7.8.2.3.1. Concentración de 1.000 mg L<sup>-1</sup>



**Figura 146:** Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$  y con un tiempo de contacto de 60 minutos.



**Figura 147:** Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$  y con un tiempo de contacto de 30 minutos.



**Figura 148: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$  y con un tiempo de contacto de 15 minutos.**

**7.8.2.3.2. Concentración de  $500 \text{ mg L}^{-1}$**

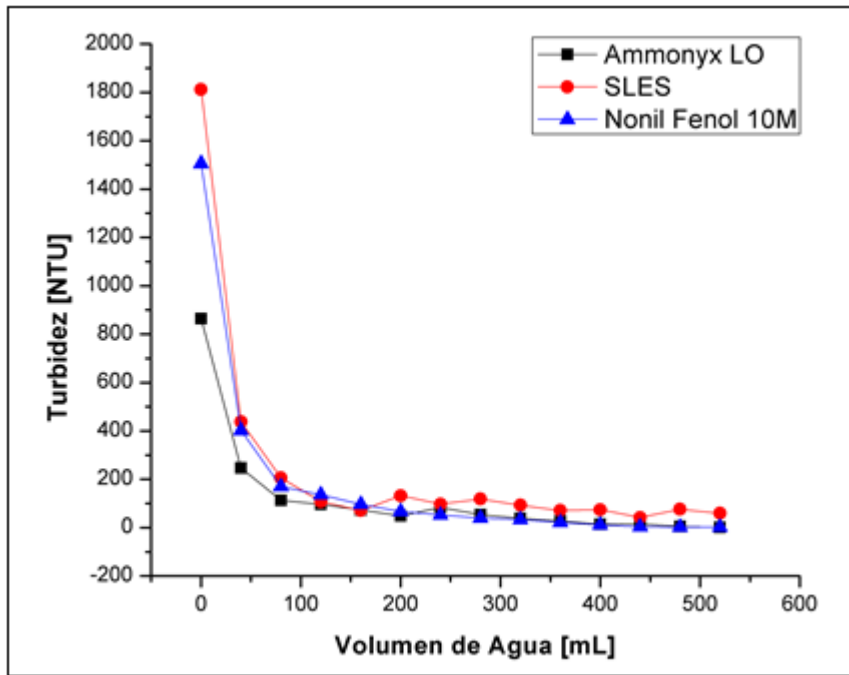


Figura 42: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 500 mg L<sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 60 minutos.

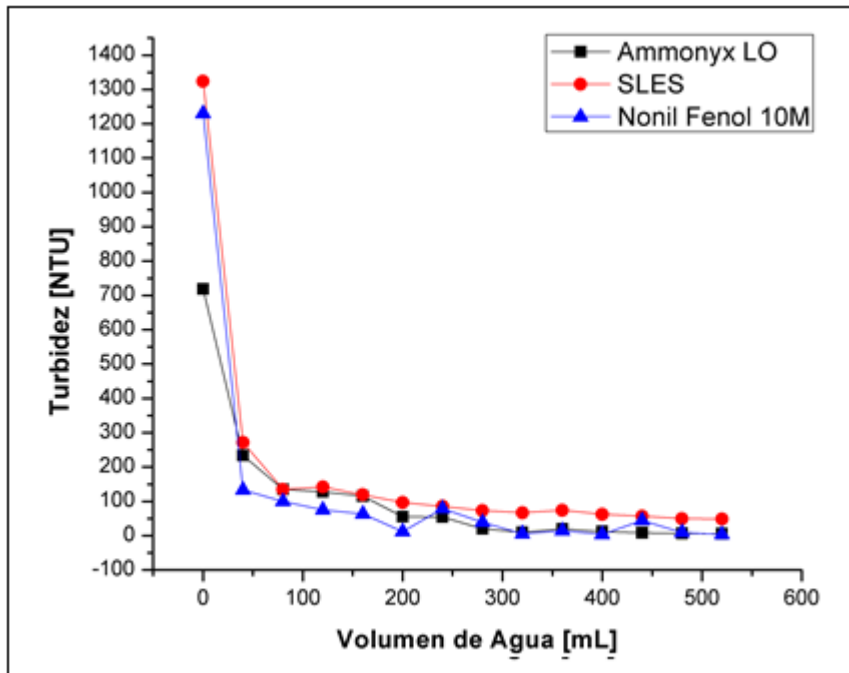
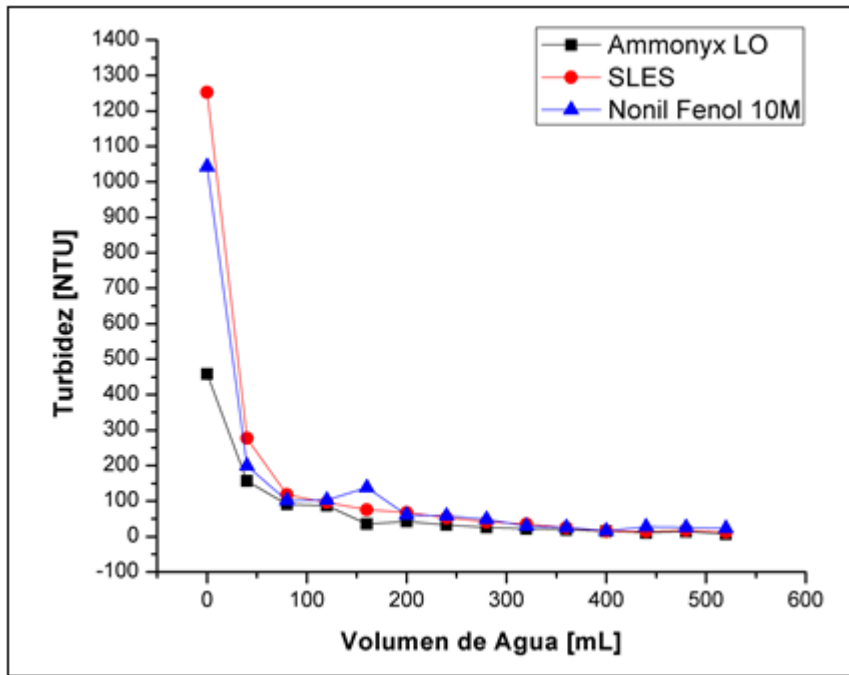
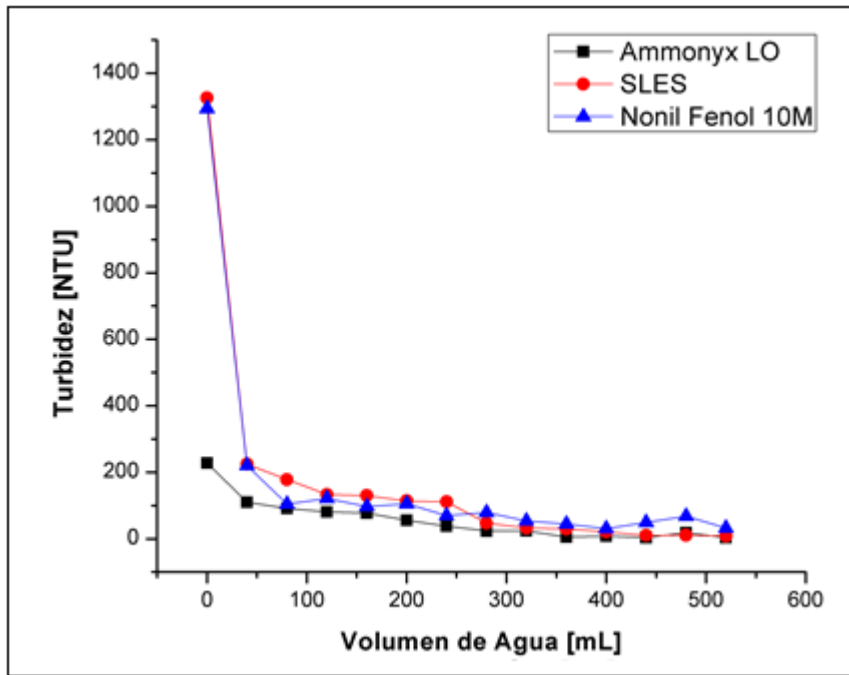


Figura 149: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 500 mg L<sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 30 minutos.

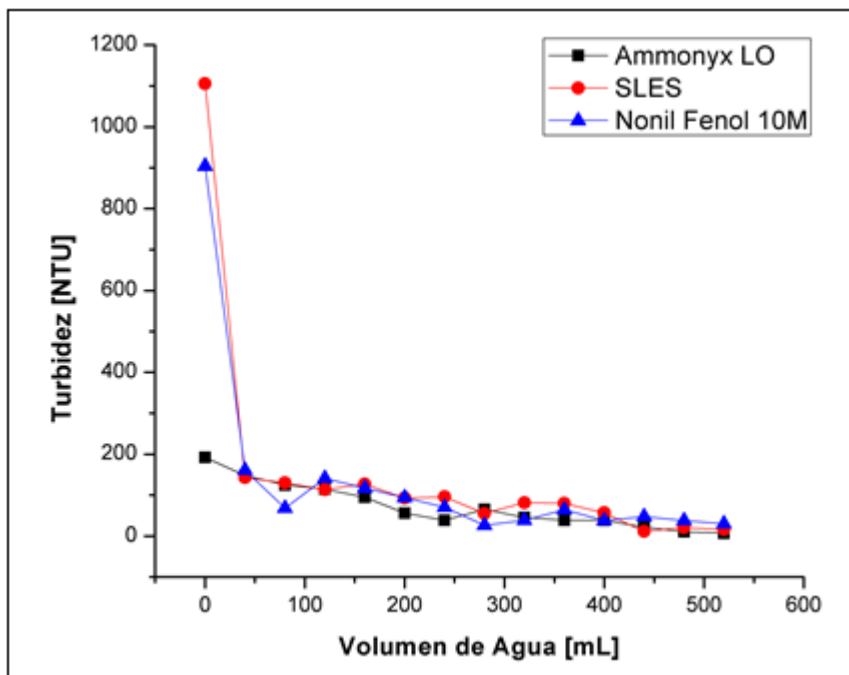


**Figura 150: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  y con un tiempo de contacto de 15 minutos.**

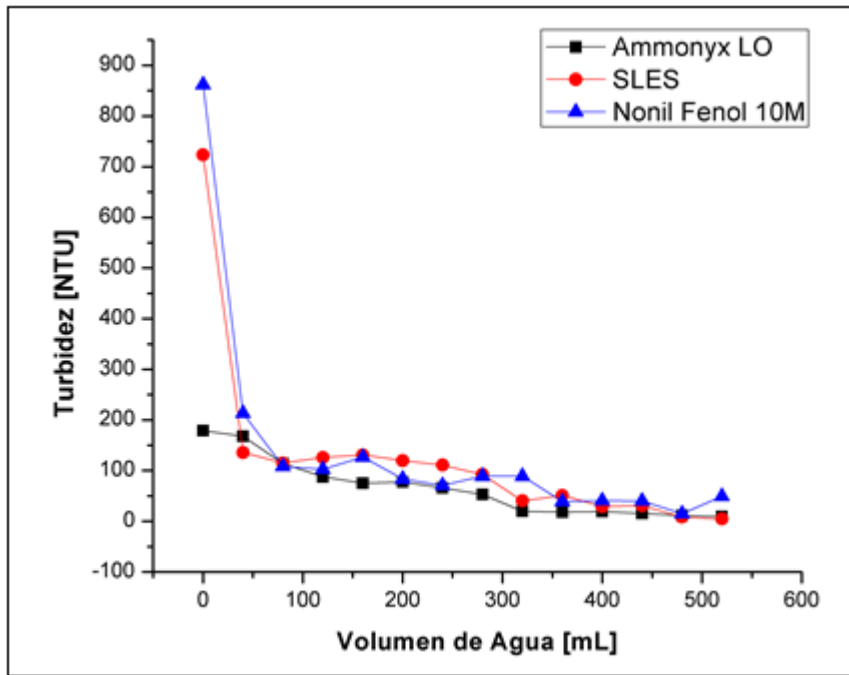
**7.8.2.3.3. Concentración de  $250 \text{ mg L}^{-1}$**



**Figura 151:** Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de  $250 \text{ mg L}^{-1}$  y con un tiempo de contacto de 60 minutos.



**Figura 152:** Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de  $250 \text{ mg L}^{-1}$  y con un tiempo de contacto de 30 minutos.



**Figura 153: Turbidez en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de  $250 \text{ mg L}^{-1}$  y con un tiempo de contacto de 15 minutos.**



### 7.8.3. Sólidos en Suspensión Acumulados

Los sólidos en suspensión acumulados se refieren a la cantidad de sólidos suspendidos que tendría el RIL obtenido desde la acumulación de cada fase líquida obtenida tras cada etapa de contacto con agua. Su cálculo se realizó según la ecuación (95).

$$C_{sol,j}^{ac} = \frac{\sum_{i=0}^j C_{sol,i}}{j} \quad (95)$$

#### 7.8.3.1. Variación de la Concentración de Surfactante

##### 7.8.3.1.1. Ammonyx LO®

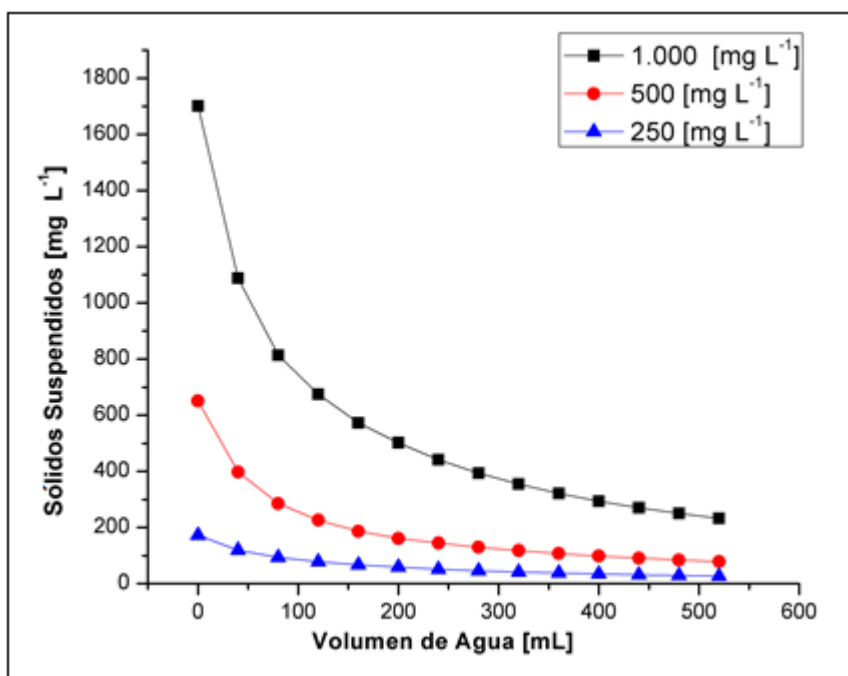


Figura 154: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Ammonyx LO® a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 60 minutos.

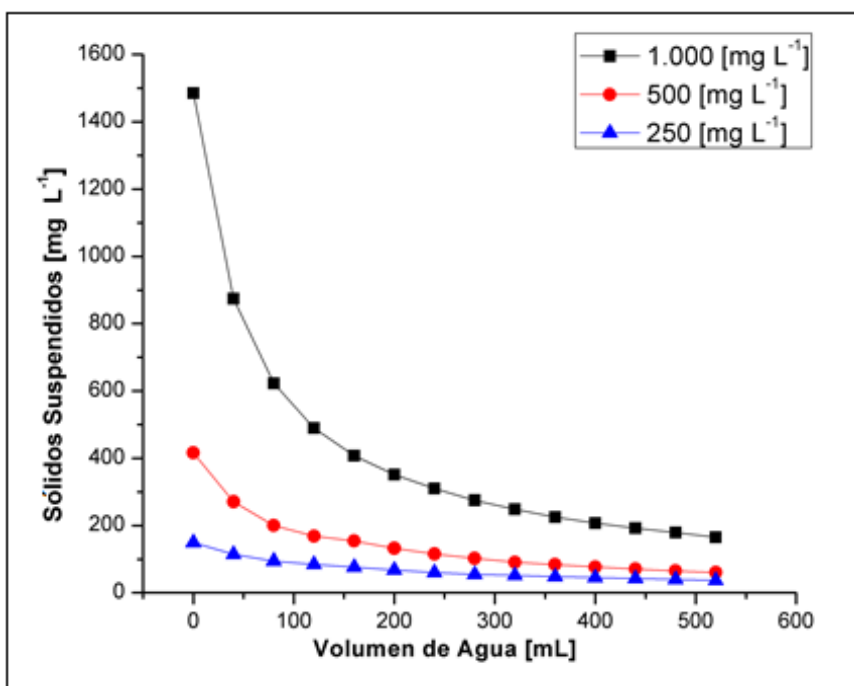


Figura 155: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Ammonyx LO® a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 30 minutos.

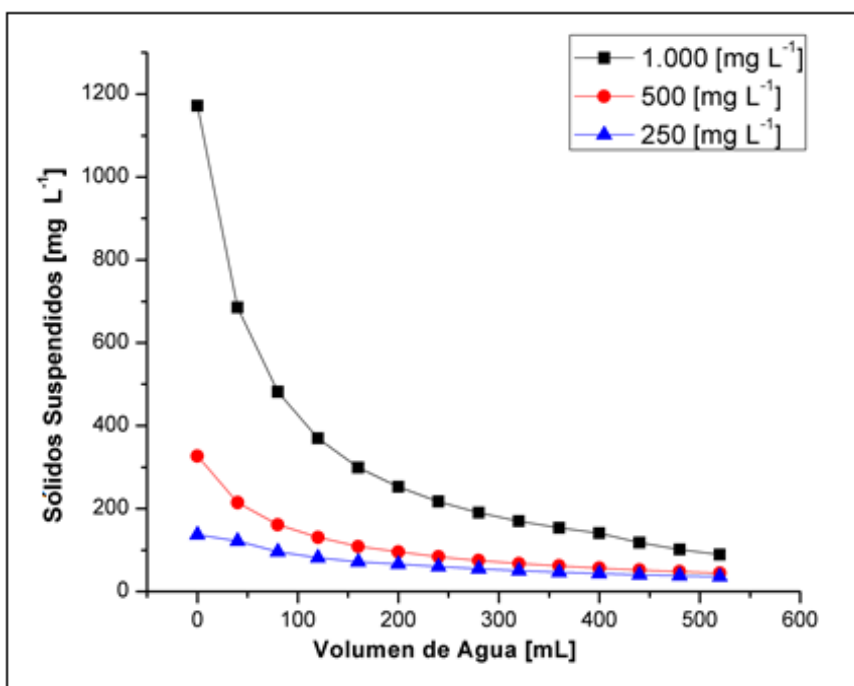


Figura 156: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Ammonyx LO® a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 15 minutos.

### 7.8.3.1.2. Lauril Éter Sulfato de Sodio

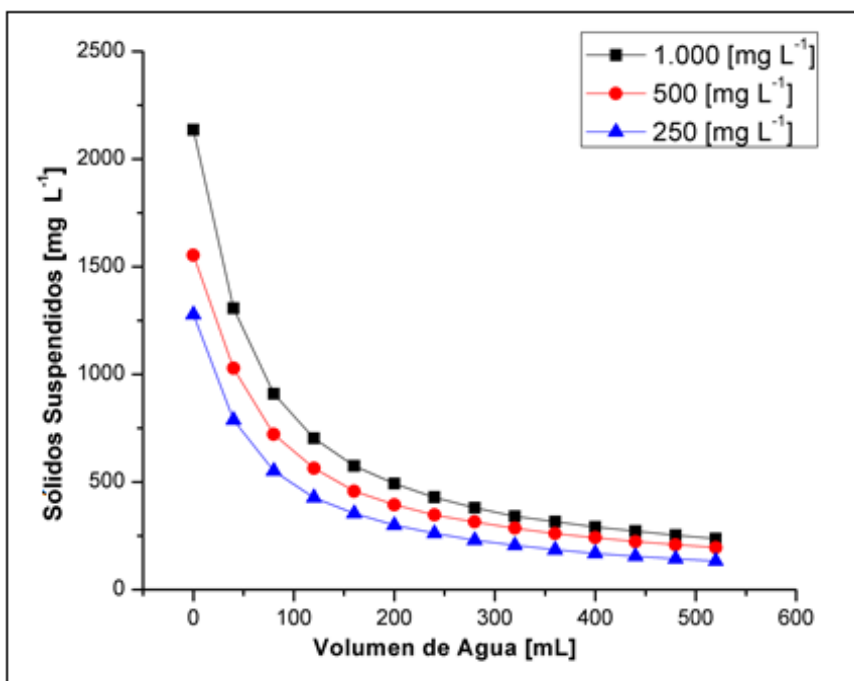


Figura 157: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 60 minutos.

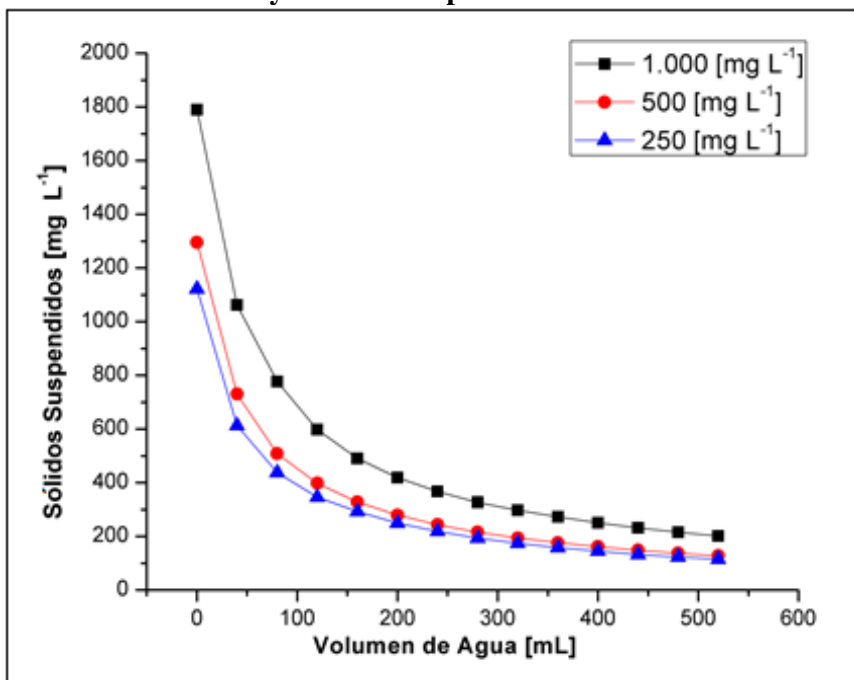


Figura 158: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 30 minutos.

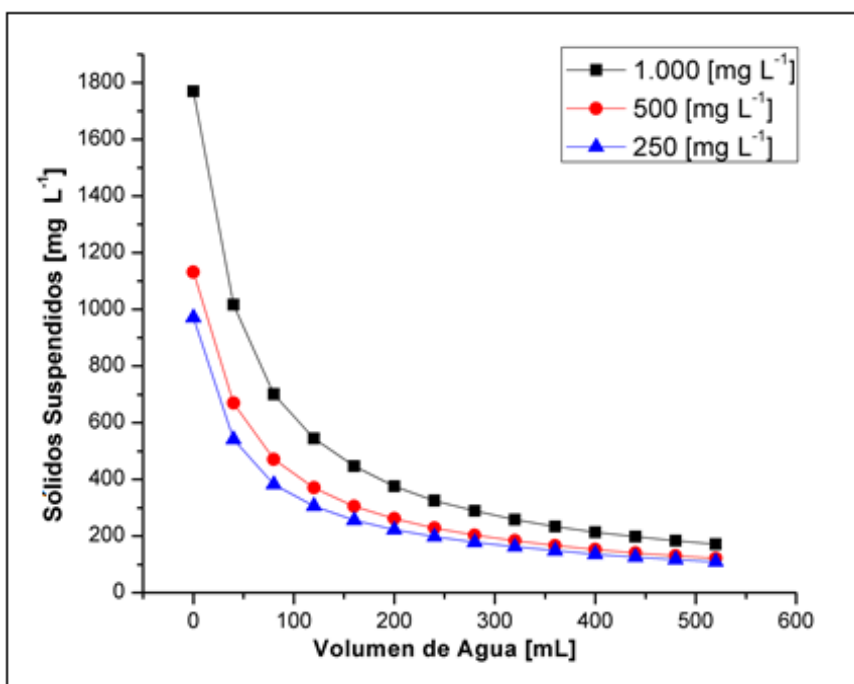


Figura 159: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 15 minutos.

### 7.8.3.1.3. Nonil Fenol 10M

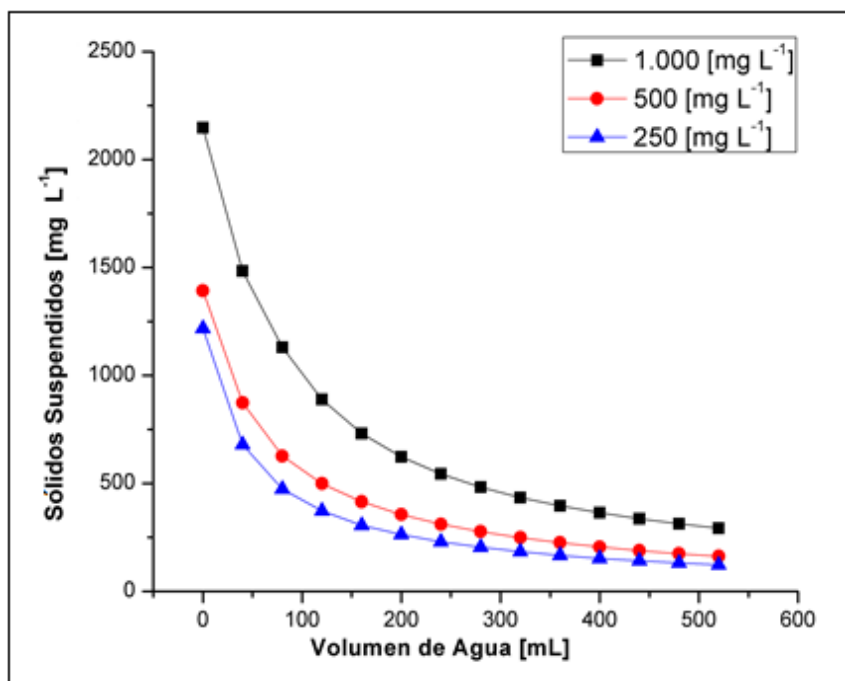


Figura 160: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Nonil Fenol 10M a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 60 minutos.

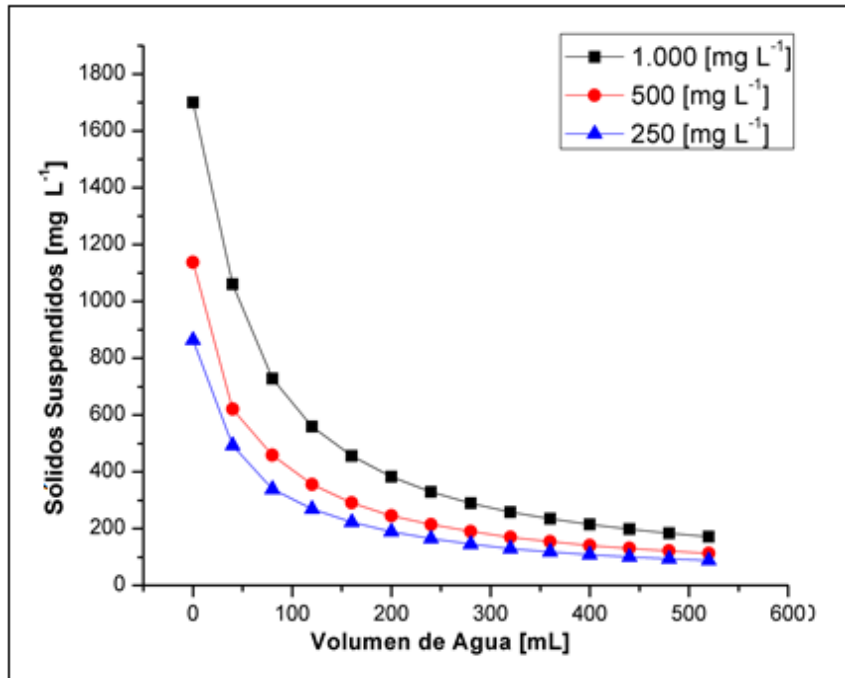


Figura 161: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Nonil Fenol 10M a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 30 minutos.

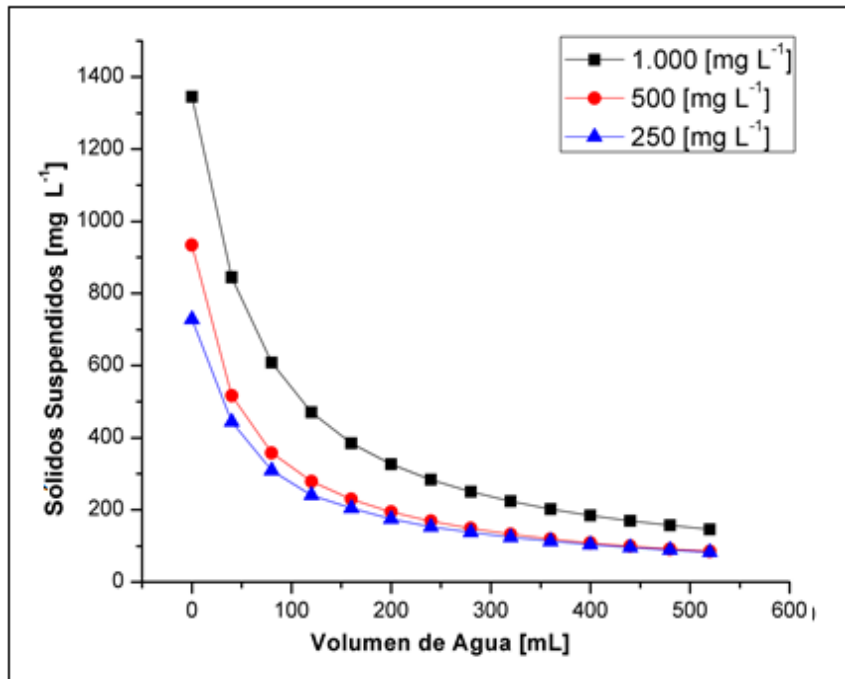


Figura 162: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Nonil Fenol 10M a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 15 minutos.

### 7.8.3.2. Variación del Tiempo de Contacto

#### 7.8.3.2.1. Ammonyx LO®

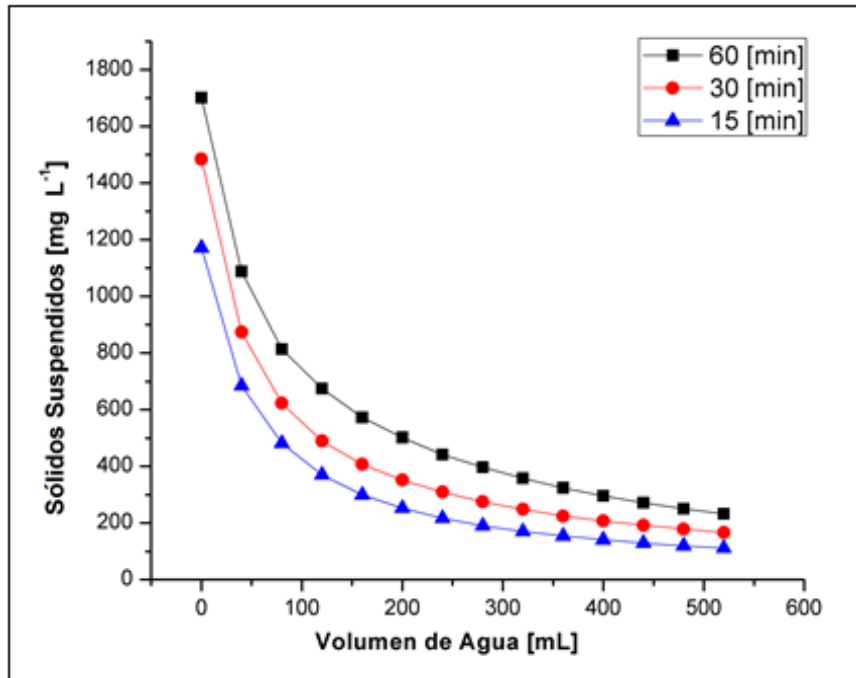


Figura 163: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx LO® a una concentración de  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$  y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.

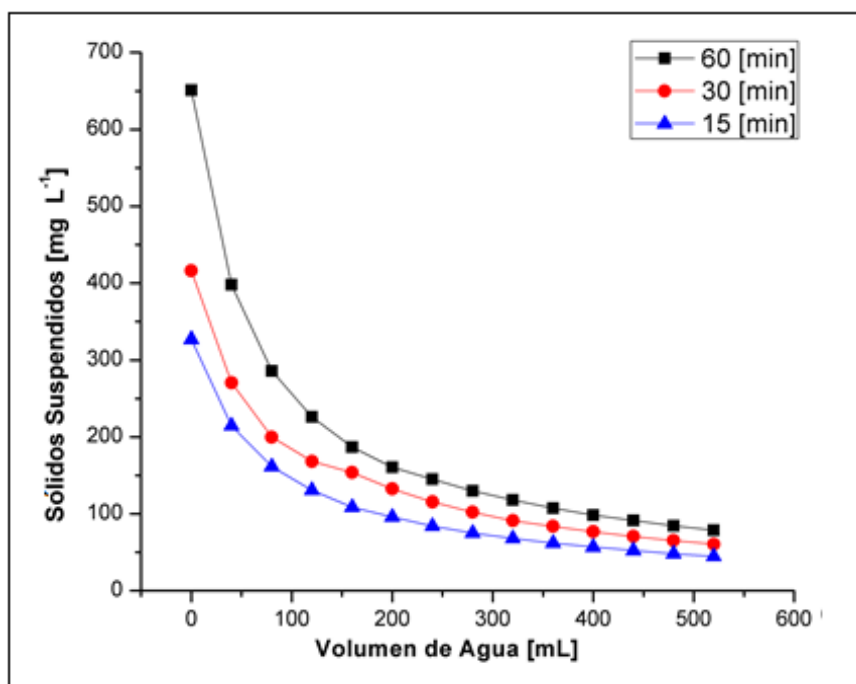


Figura 164: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx LO® a una concentración de 500 mg L<sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.

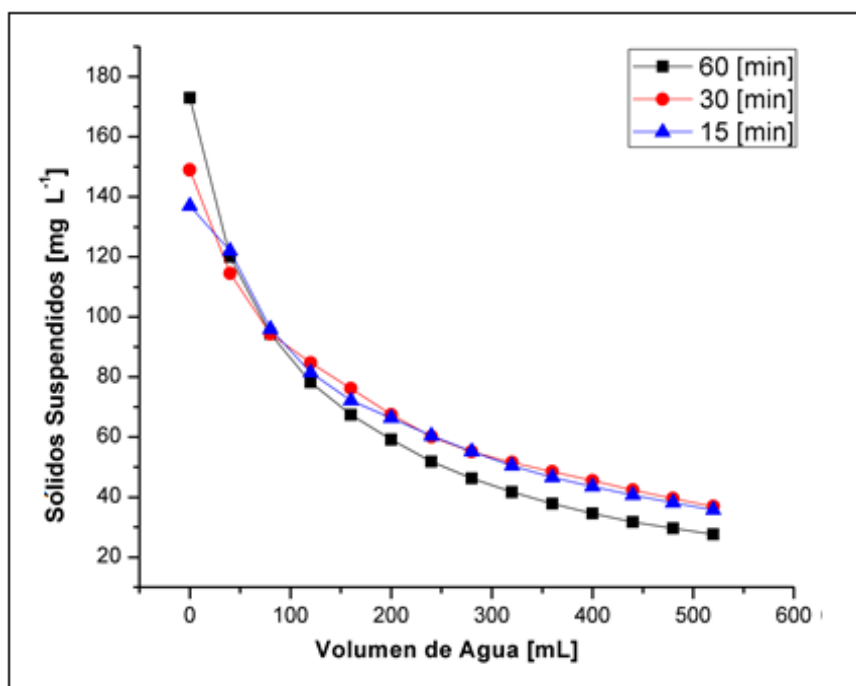


Figura 165: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx LO® a una concentración de 250 mg L<sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.

### 7.8.3.2.2. Lauril Éter Sulfato de Sodio

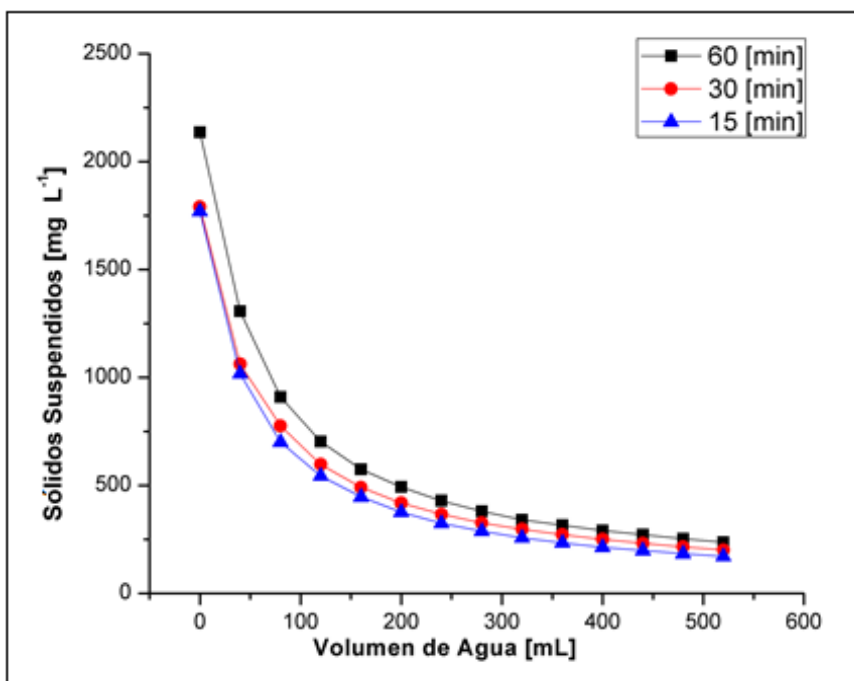


Figura 166: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a una concentración de 1.000 mg L<sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.

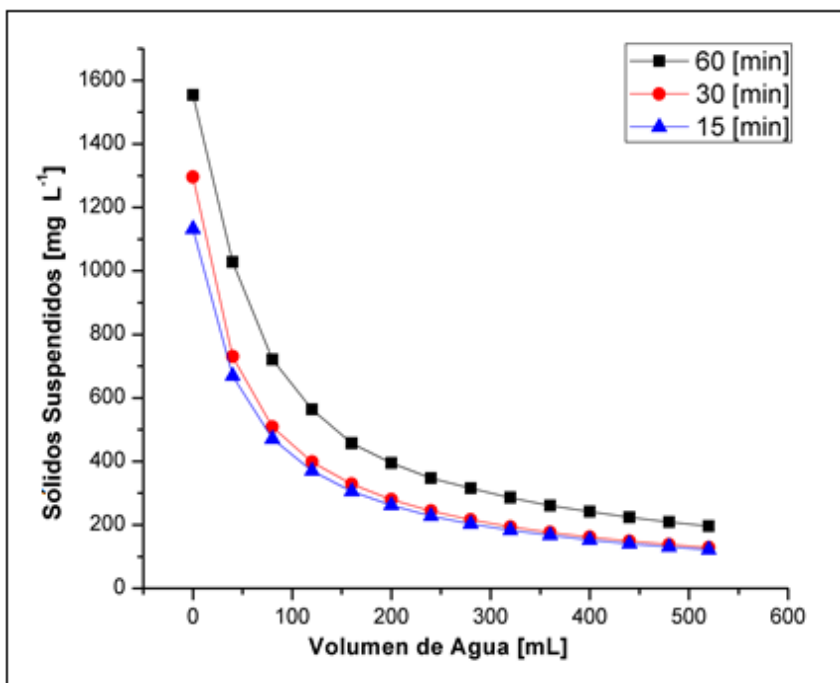


Figura 167: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a una



concentración de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.

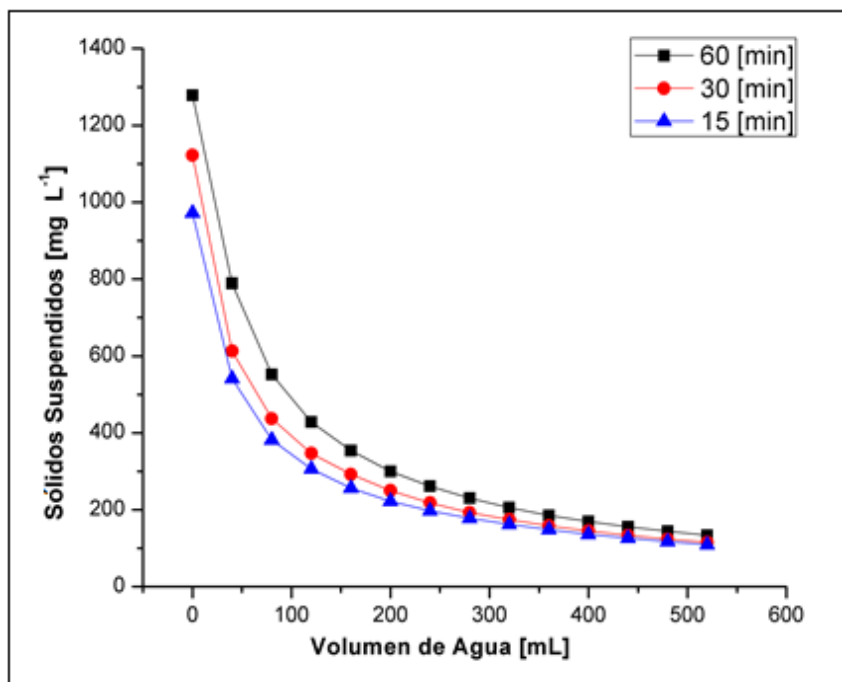


Figura 168: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a una concentración de  $250 \text{ mg L}^{-1}$  y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.

### 7.8.3.2.3. Nonil Fenol 10M

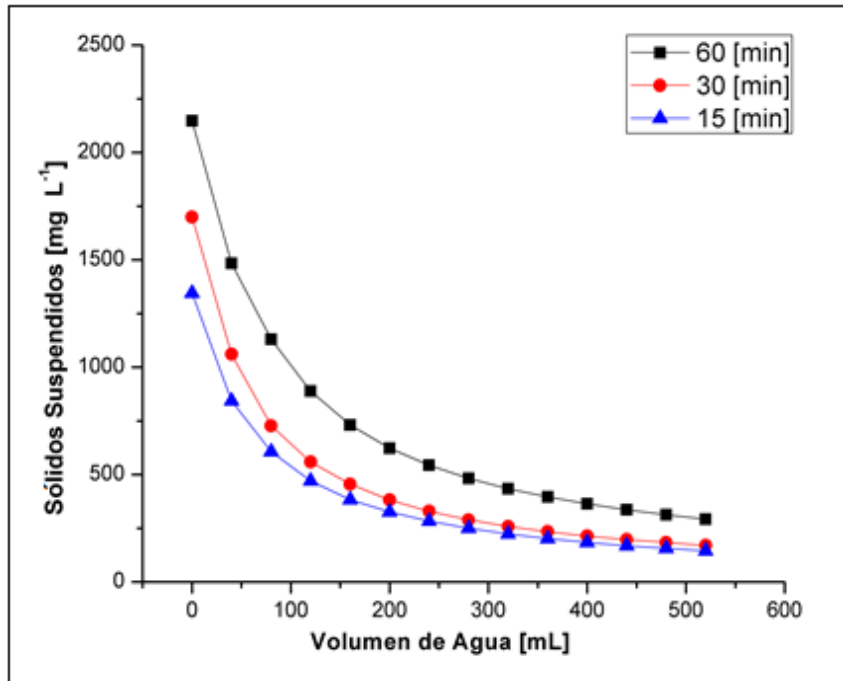


Figura 169: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M a una concentración de 1.000 mg L<sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.

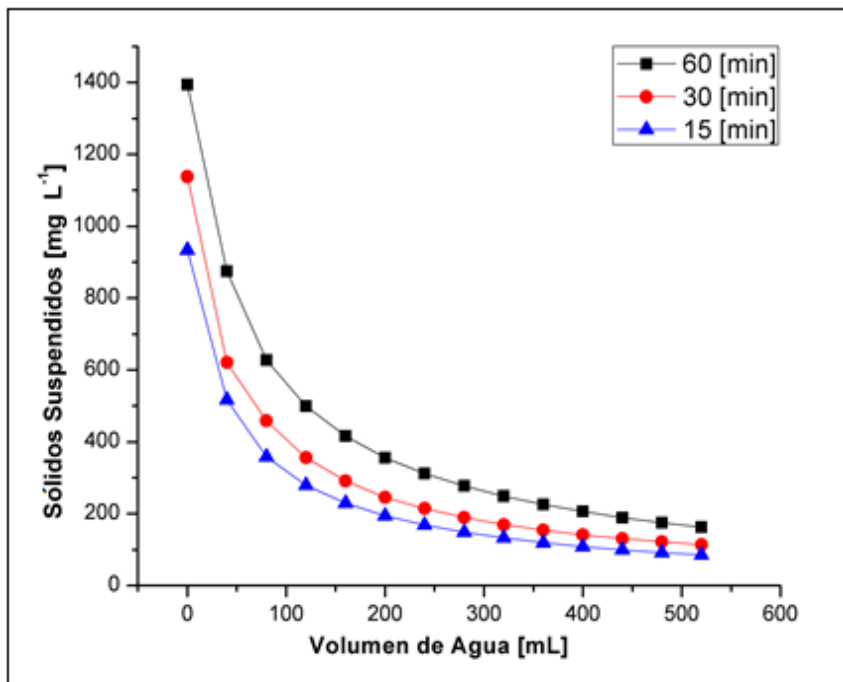


Figura 170: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M a una concentración de 500 mg L<sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.

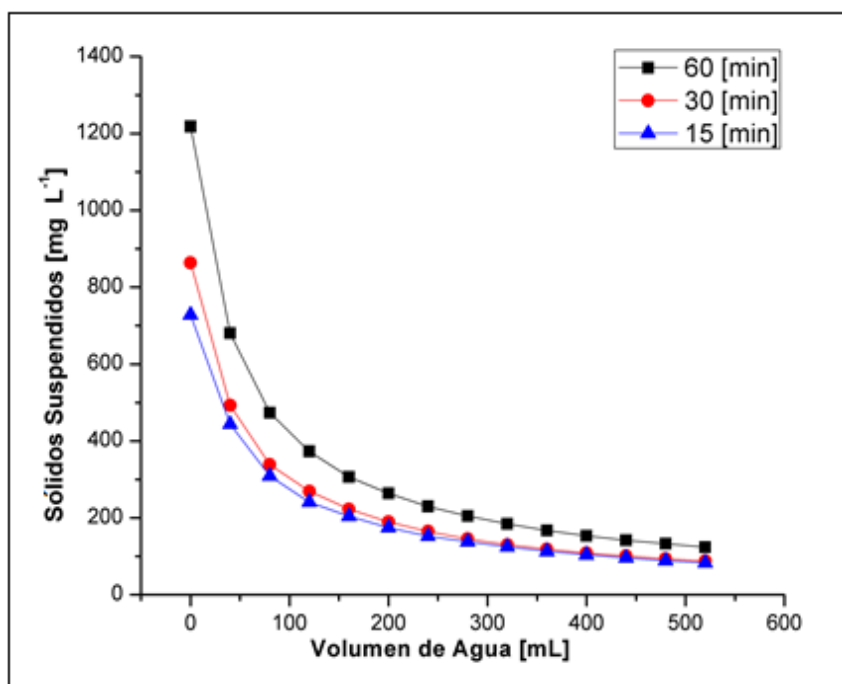


Figura 171: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M a una concentración de 250 mg L<sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.

### 7.8.3.3. Variación del Tipo de Surfactante

#### 7.8.3.3.1. Concentración de 1.000 mg L<sup>-1</sup>

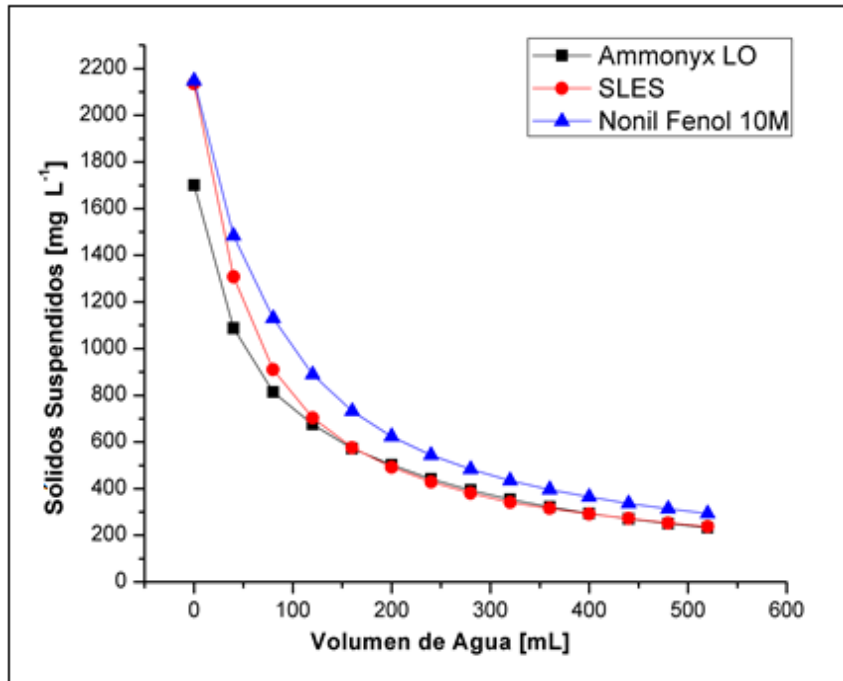


Figura 172: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 1.000 mg L<sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 60 minutos.

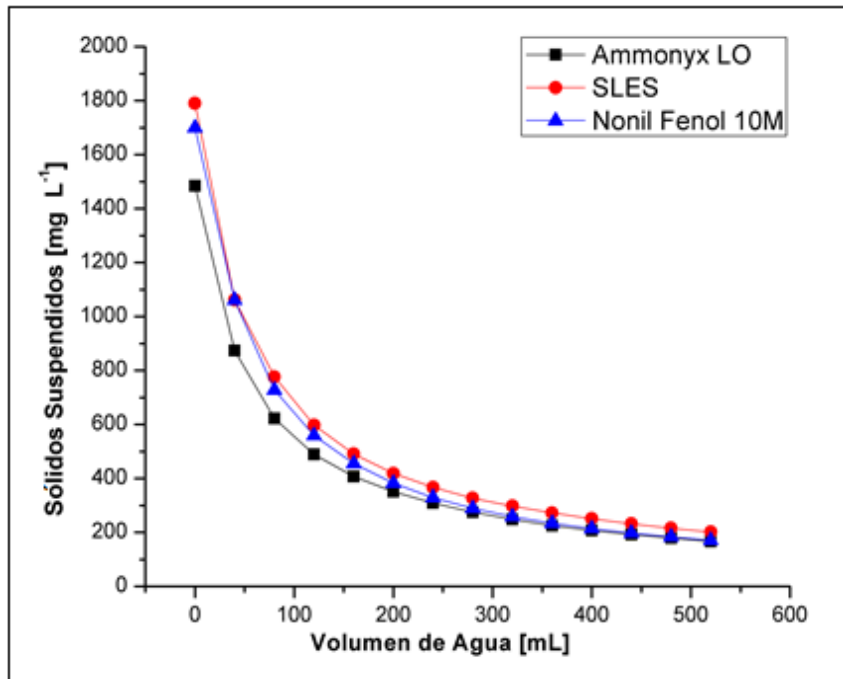


Figura 173: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 1.000 mg L<sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 30 minutos.

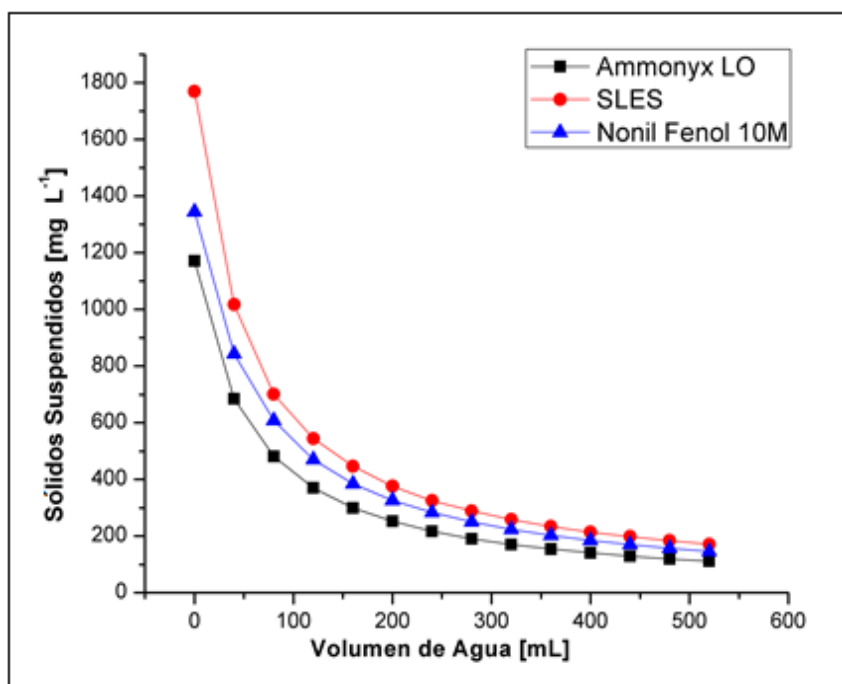


Figura 174: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 1.000 mg L<sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 15 minutos.

7.8.3.3.2. Concentración de 500 mg L<sup>-1</sup>

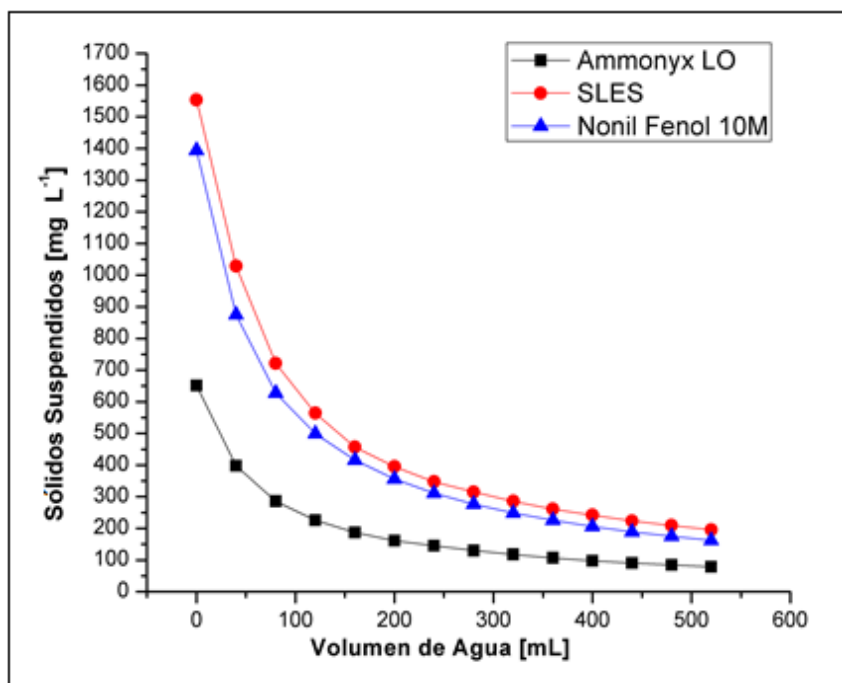


Figura 175: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 500 mg L<sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 60 minutos.

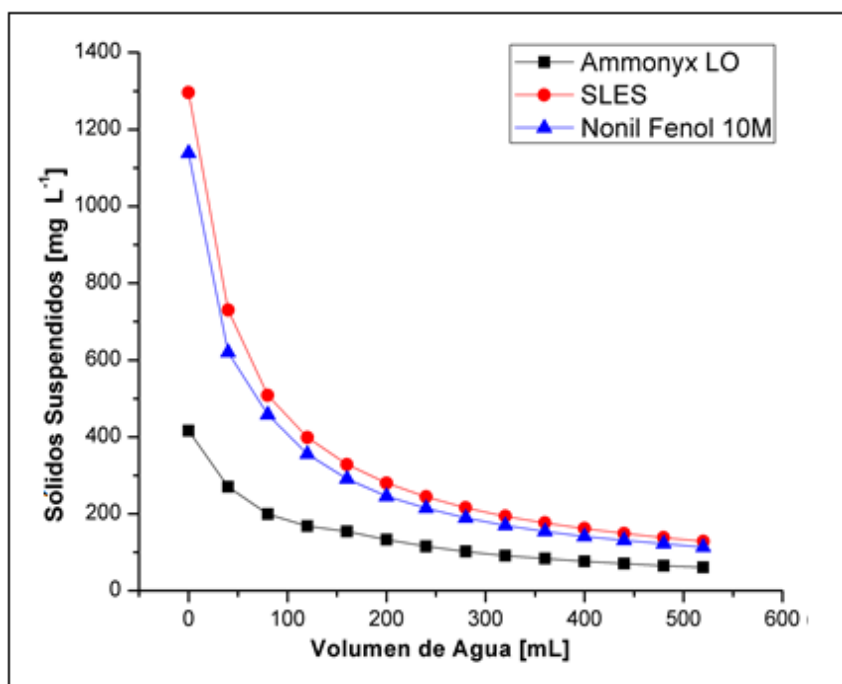


Figura 176: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  y con un tiempo de contacto de 30 minutos.

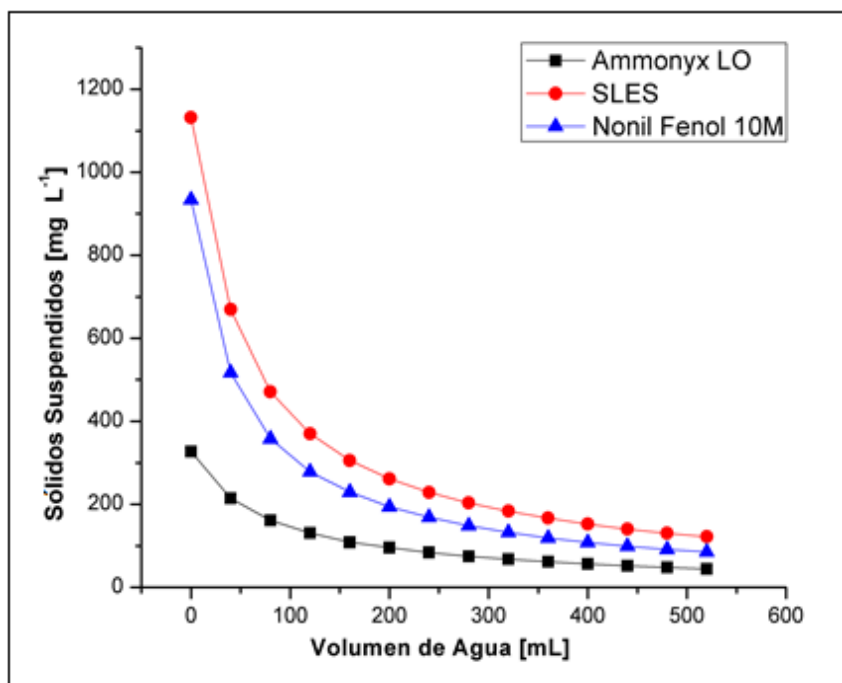


Figura 177: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  y con un tiempo de contacto de 15 minutos.

### 7.8.3.3. Concentración de 250 mg L<sup>-1</sup>

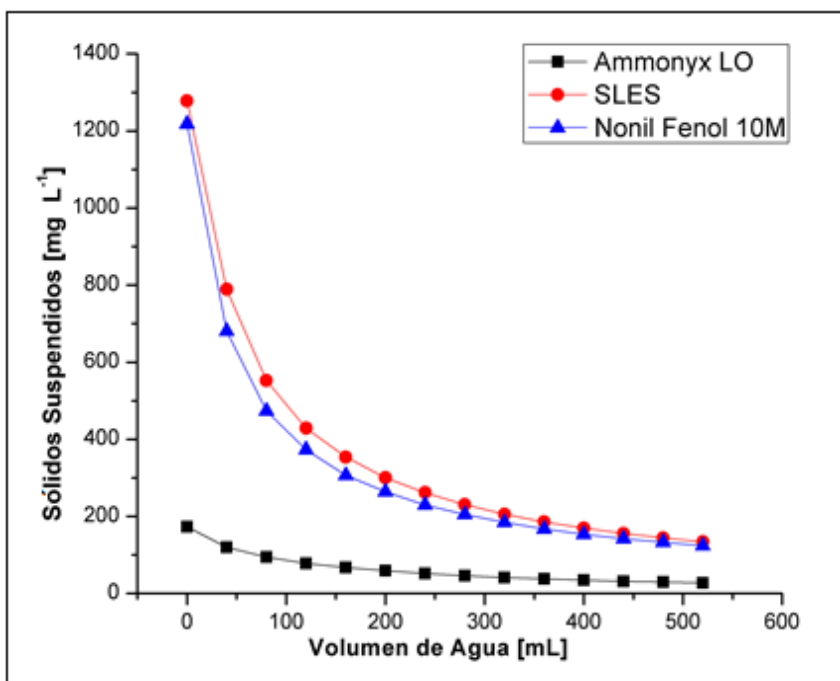


Figura 178: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 250 mg L<sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 60 minutos.

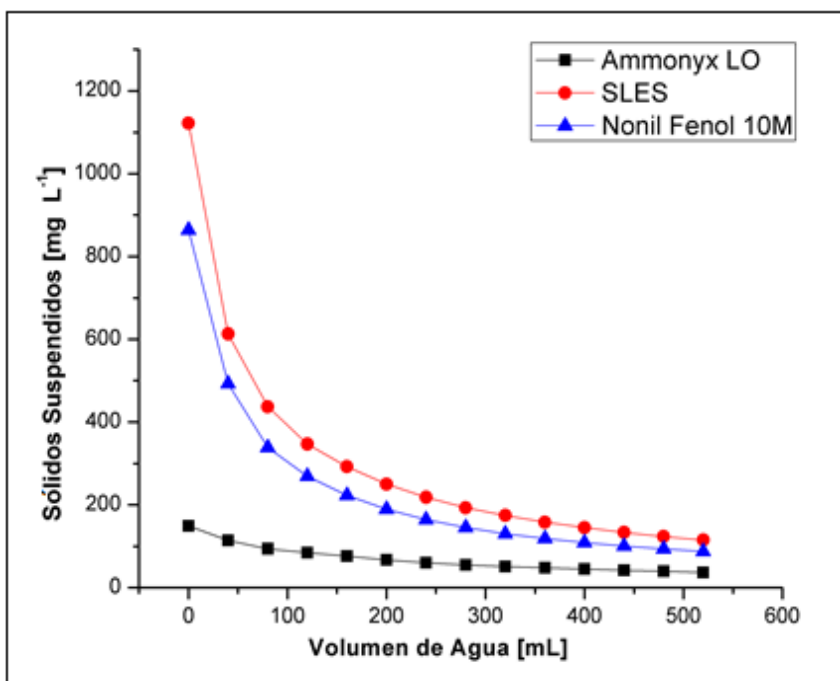


Figura 179: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 250 mg L<sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 30 minutos.

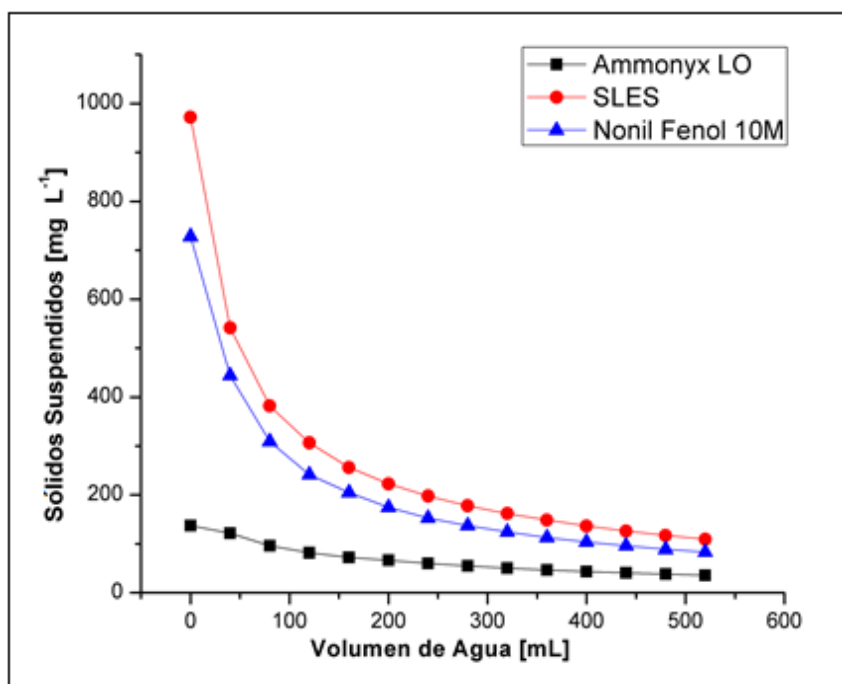


Figura 180: Sólidos en suspensión acumulados en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 250 mg L<sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 15 minutos.

## 7.9. Resultados de Demanda Química de Oxígeno en la Etapa de Eliminación de Aceites y Grasas

### 7.9.1. Variación de la Concentración de Surfactante

#### 7.9.1.1. Ammonyx LO®



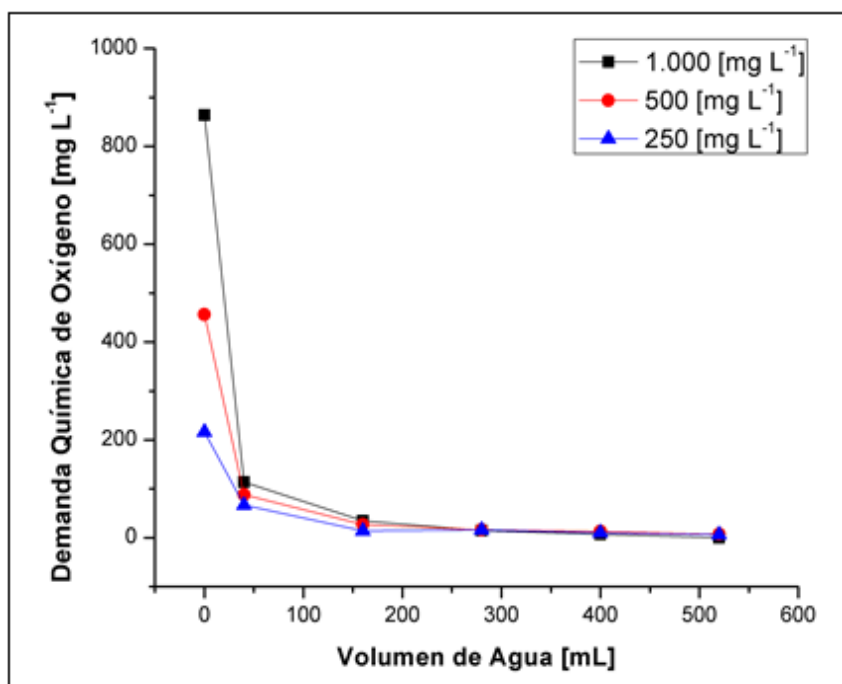


Figura 181: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Ammonyx LO® a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 60 minutos.

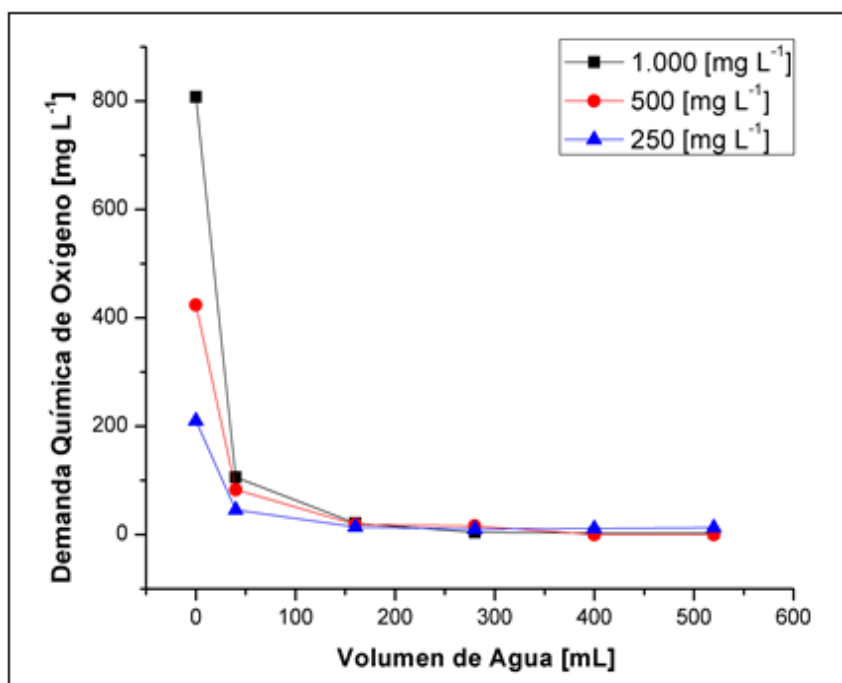


Figura 182: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Ammonyx LO® a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 30 minutos.

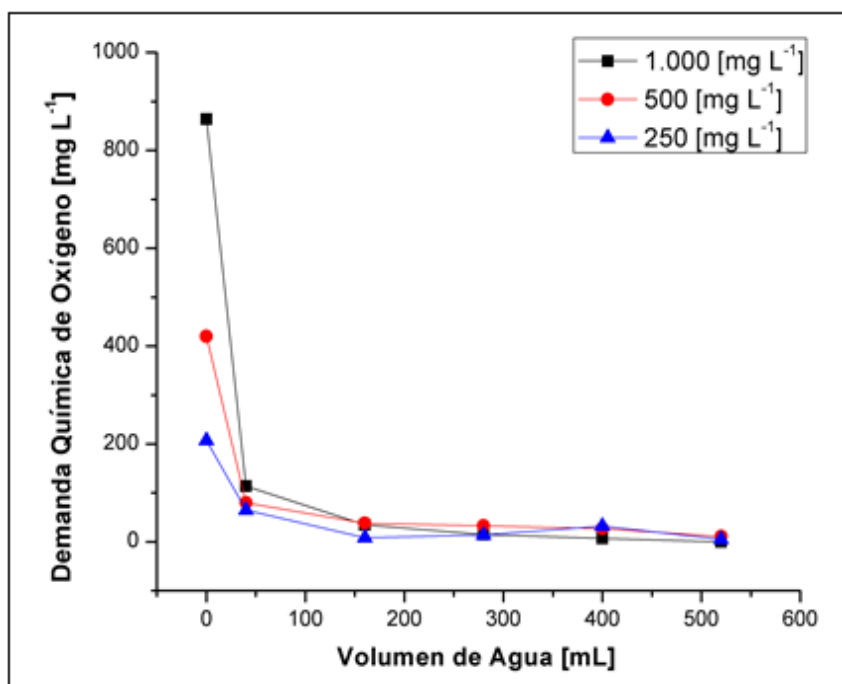


Figura 183: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Ammonyx LO® a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 15 minutos.

### 7.9.1.2. Lauril Éter Sulfato de Sodio

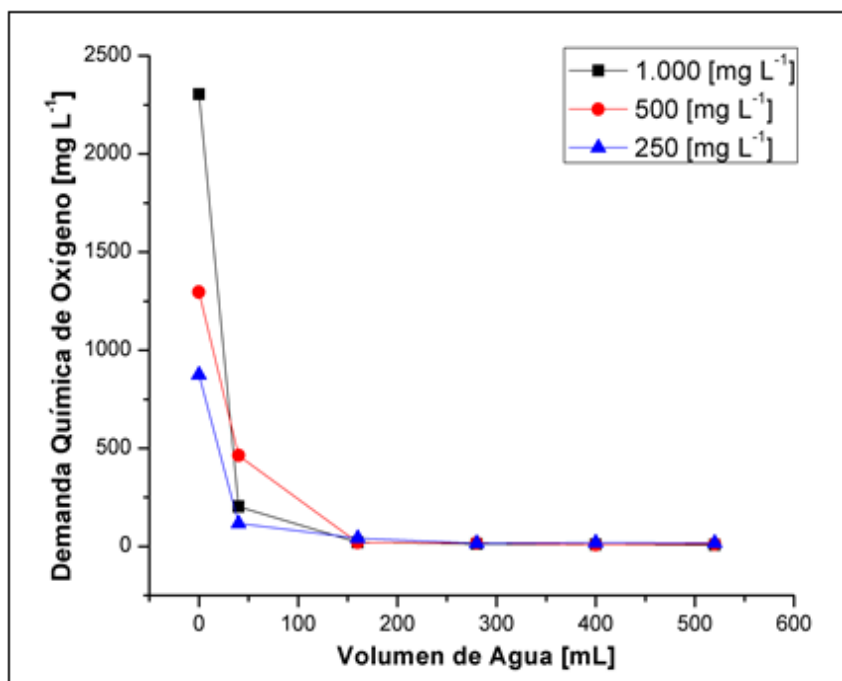
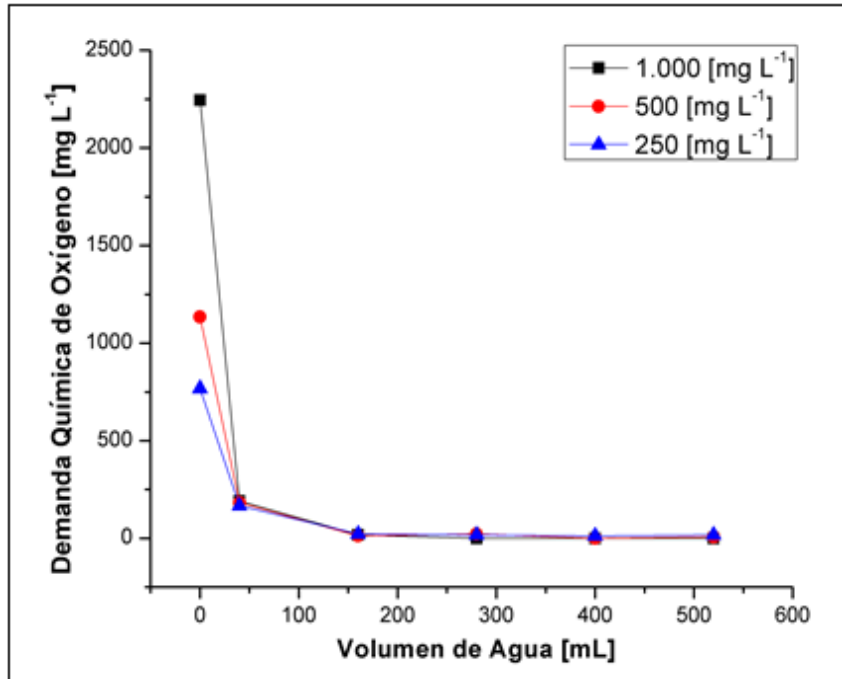
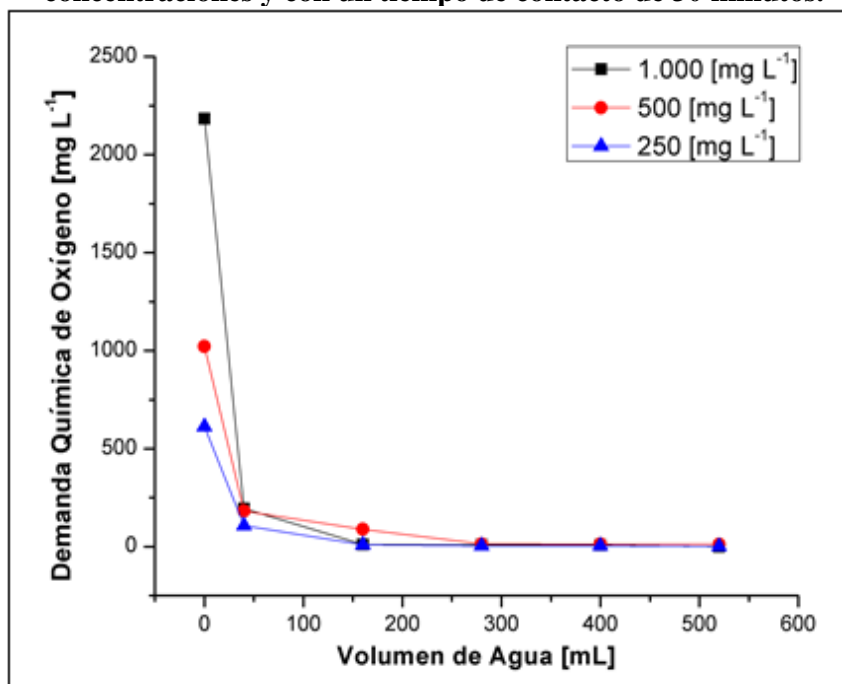


Figura 184: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 60 minutos.



**Figura 185: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 30 minutos.**



**Figura 186: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 15 minutos.**

### 7.9.1.3. Nonil Fenol 10M

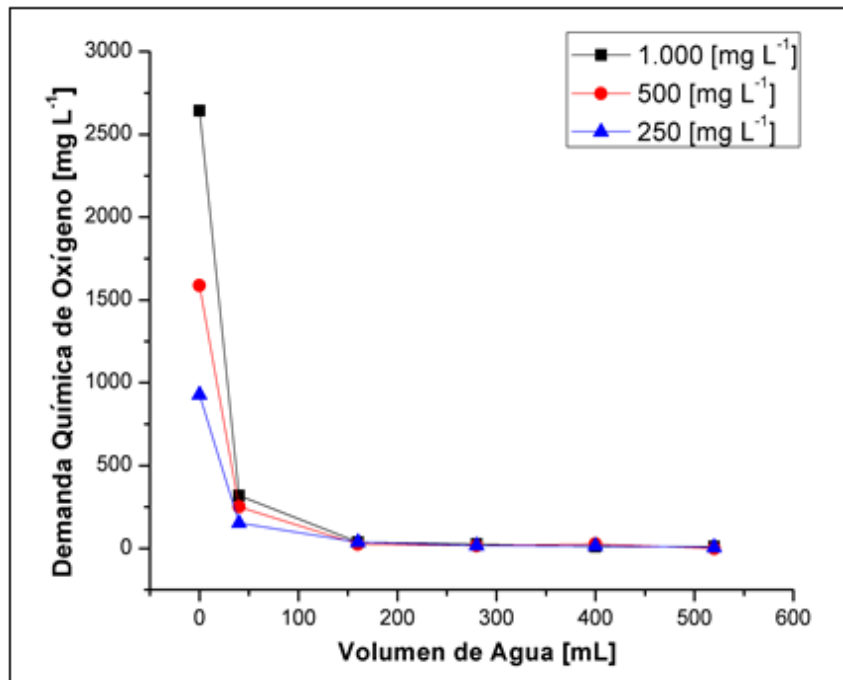


Figura 187: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Nonil Fenol 10M a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 60 minutos.

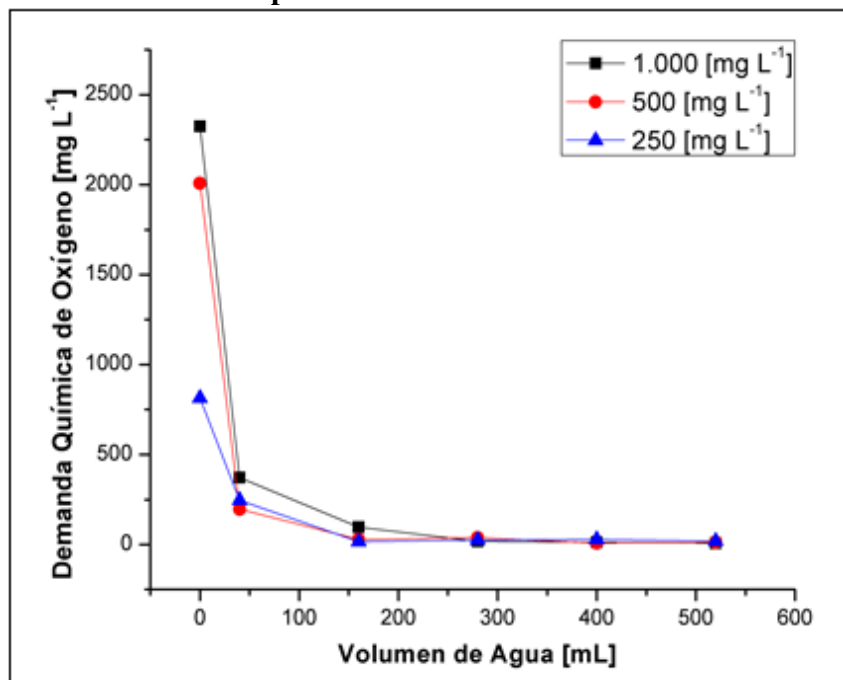


Figura 188: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Nonil Fenol 10M a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 30 minutos.

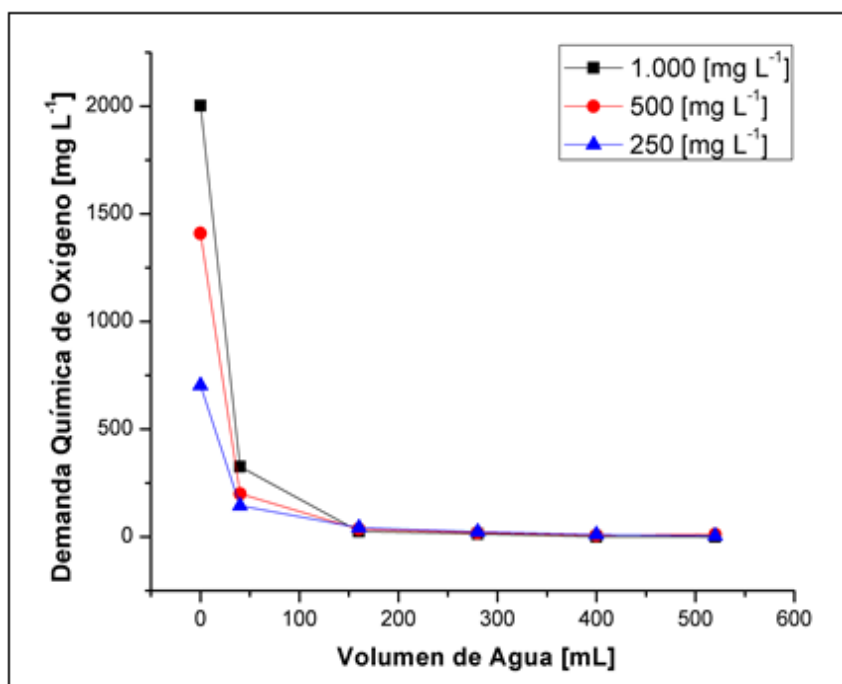


Figura 44: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para Nonil Fenol 10M a diferentes concentraciones y con un tiempo de contacto de 15 minutos.

## 7.9.2. Variación del Tiempo de Contacto

### 7.9.2.1. Ammonyx LO®

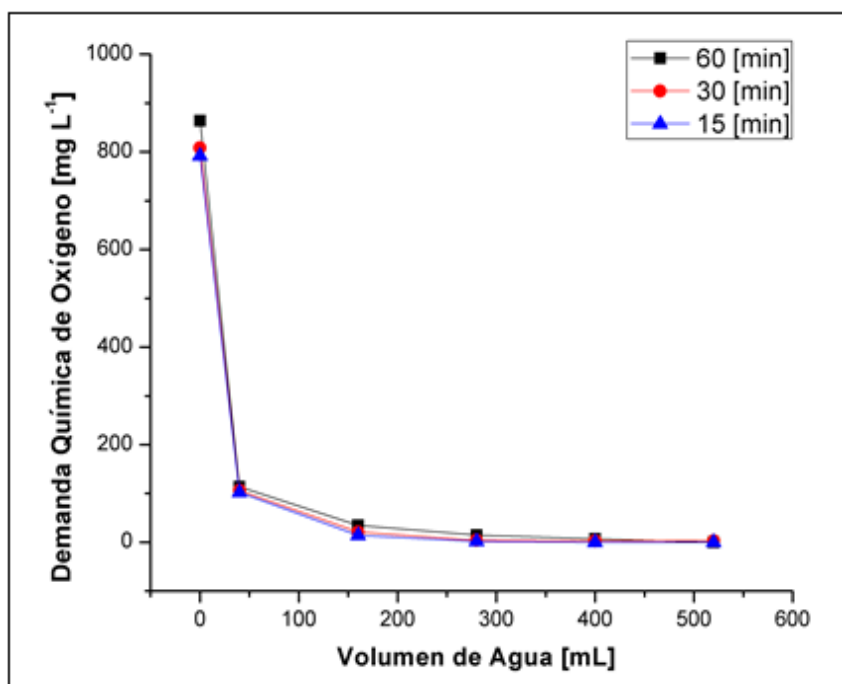


Figura 189: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx LO® a una concentración de 1.000 mg L<sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.

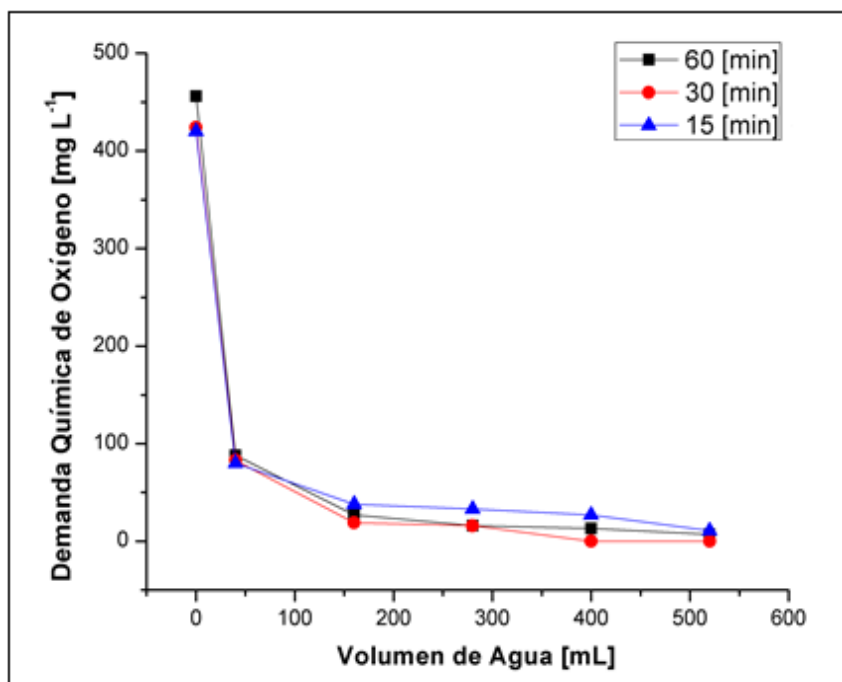
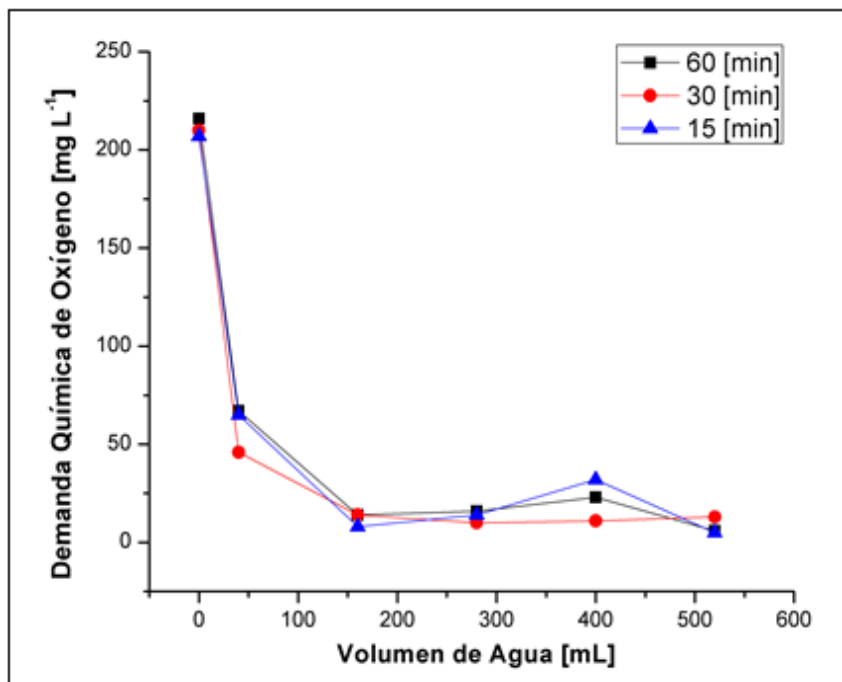


Figura 190: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx LO® a una concentración de 500 mg L<sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.



**Figura 191: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Ammonyx LO® a una concentración de 250 mg L<sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.**

### 7.9.2.2. Lauril Éter Sulfato de Sodio

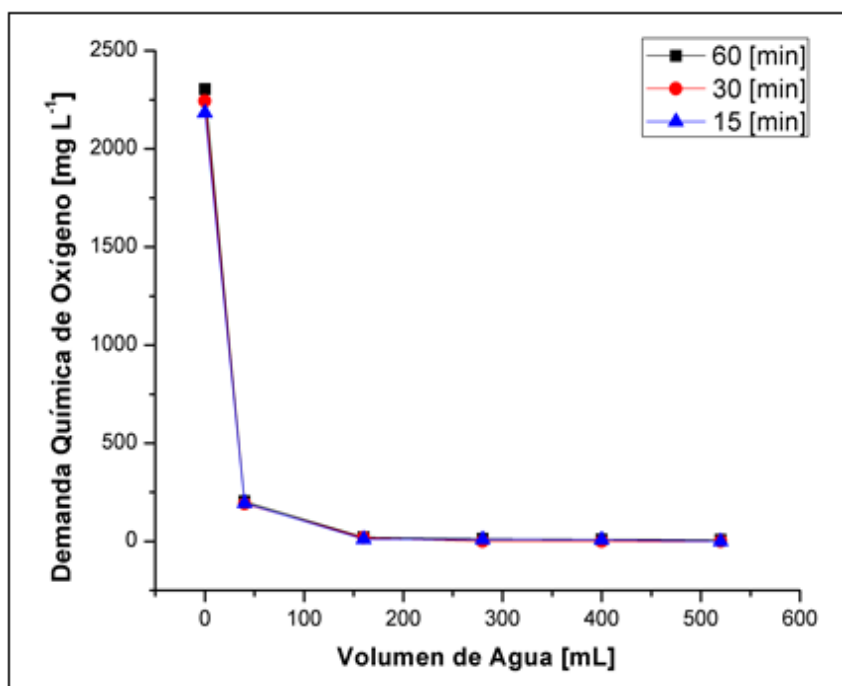


Figura 45: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a una concentración de 1.000 mg L<sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.

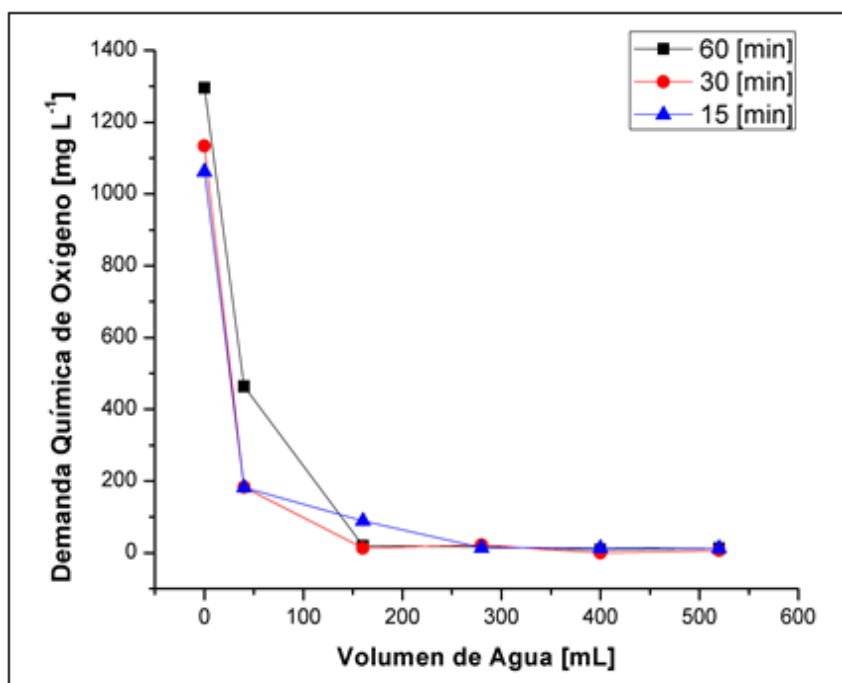
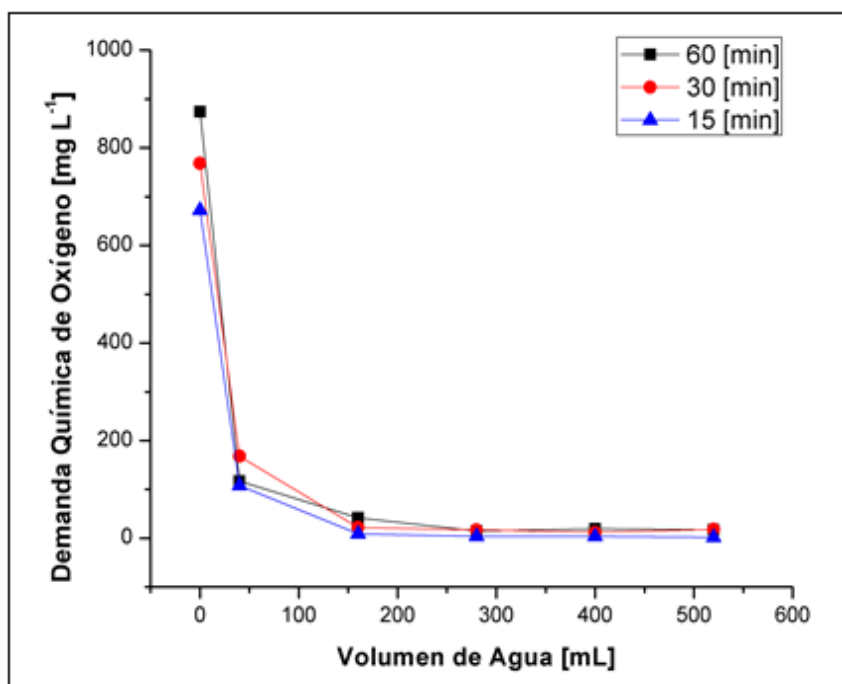


Figura 192: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a una concentración de 500 mg L<sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.





**Figura 193: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Lauril Éter Sulfato de Sodio (SLES) a una concentración de 250 mg L<sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.**

### 7.9.2.3. Nonil Fenol 10M

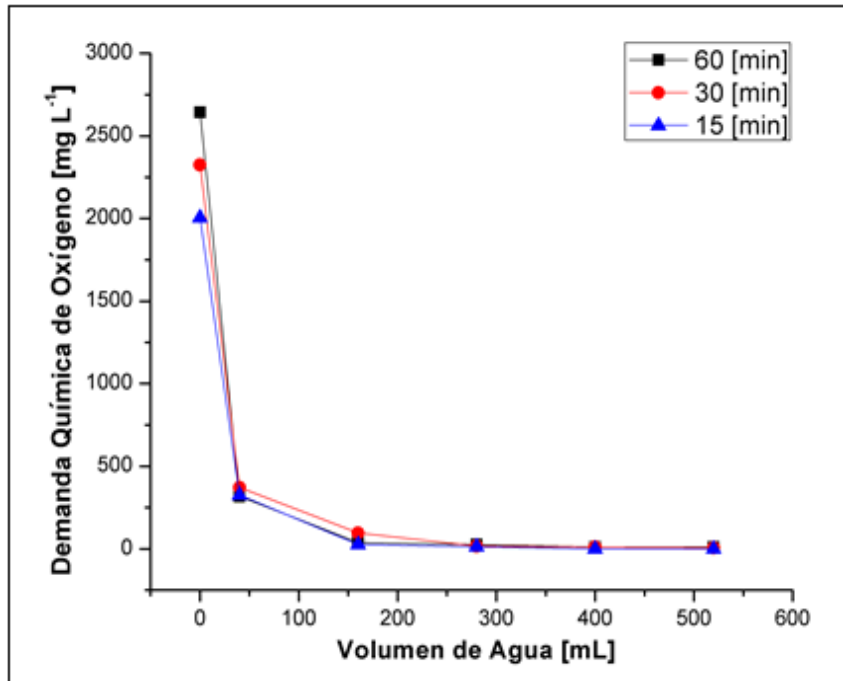


Figura 194: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M a una concentración de 1.000 mg L<sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.

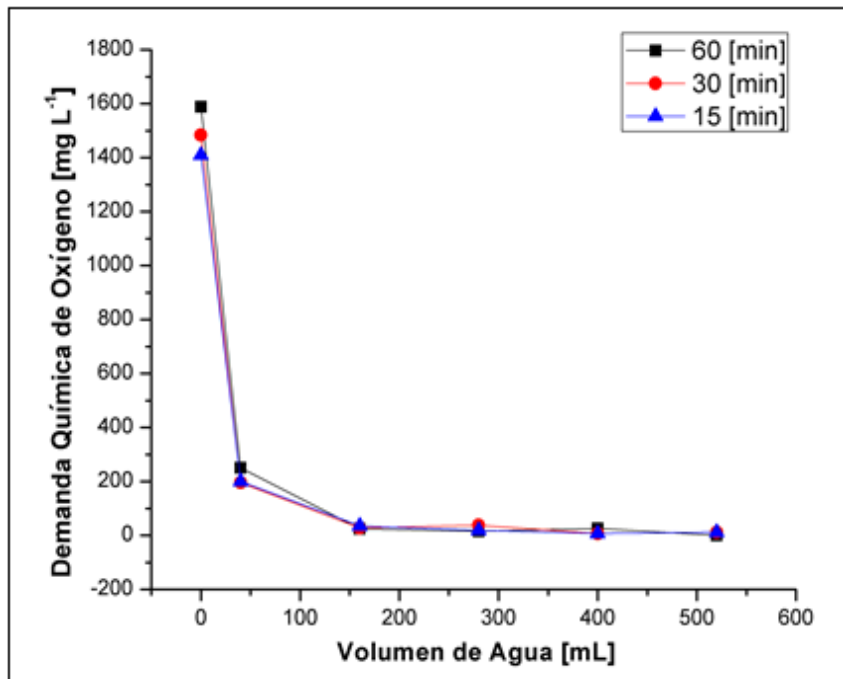


Figura 195: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M a una concentración de 500 mg L<sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.

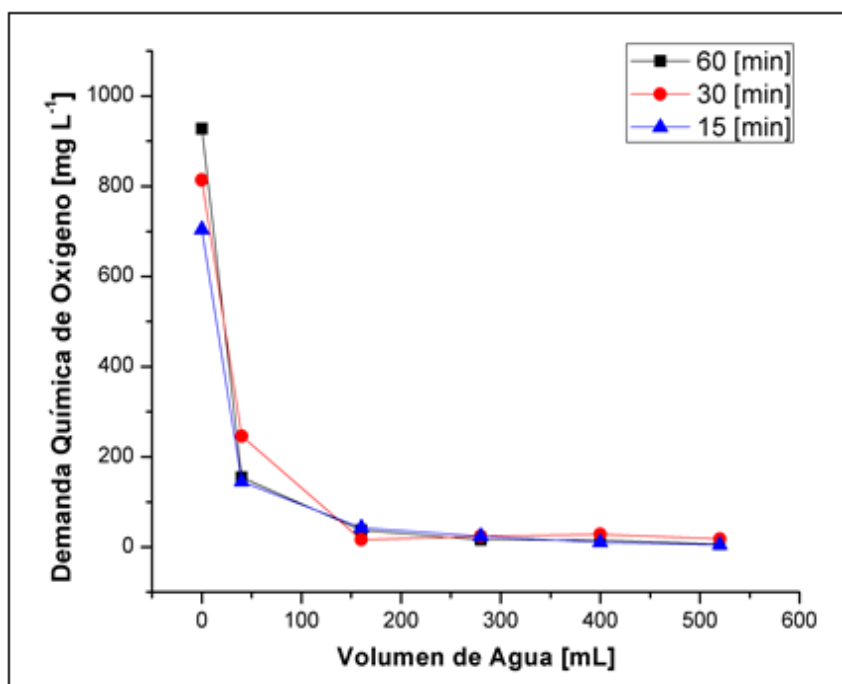


Figura 196: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para el caso de Nonil Fenol 10M a una concentración de 250 mg L<sup>-1</sup> y a diferentes tiempos de contacto entre el residuo siderúrgico y la solución de surfactante.

### 7.9.3. Variación del Tipo de Surfactante

#### 7.9.3.1. Concentración de 1.000 mg L<sup>-1</sup>

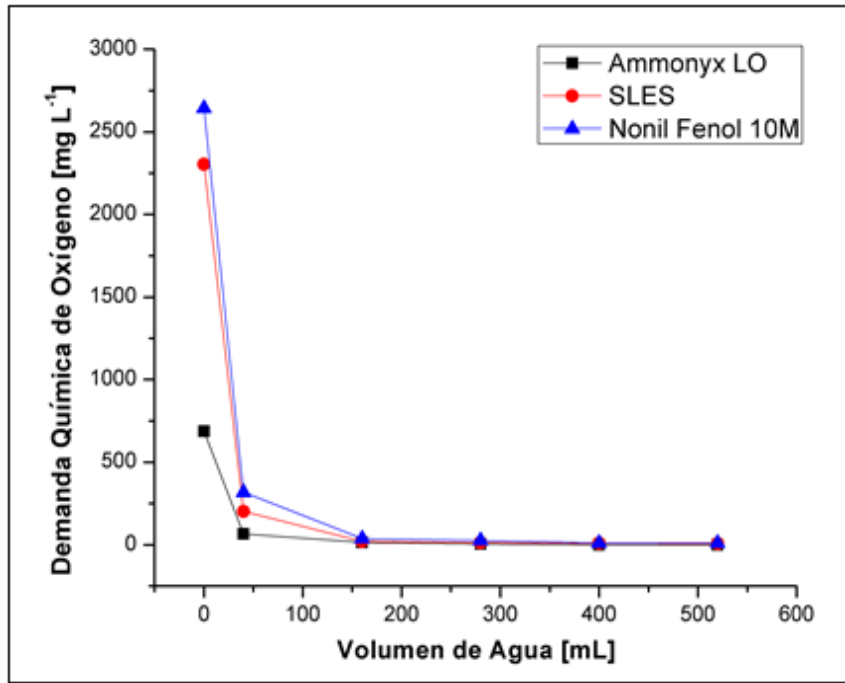


Figura 197: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 1.000 mg L<sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 60 minutos.

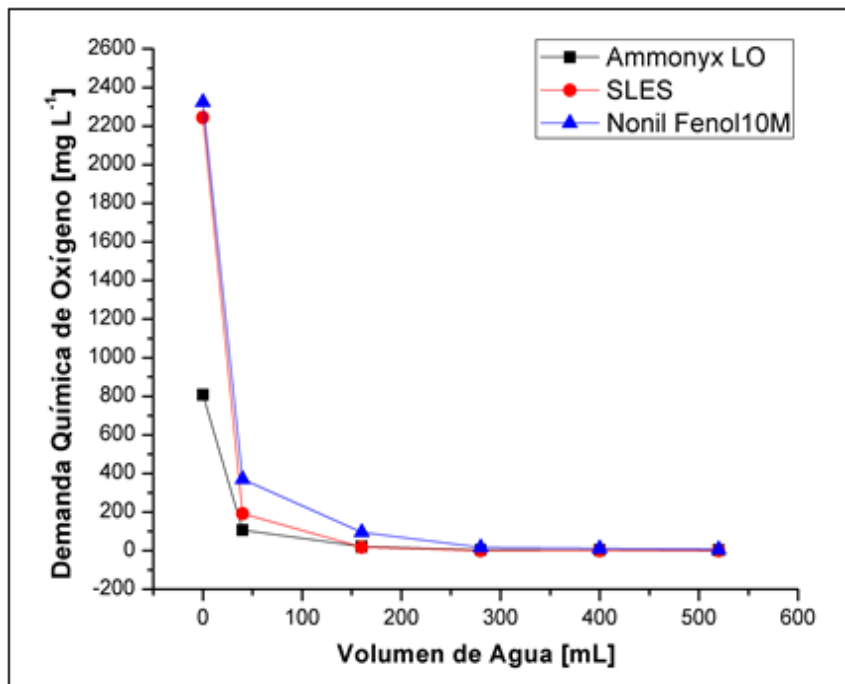


Figura 198: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 1.000 mg L<sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 30 minutos.

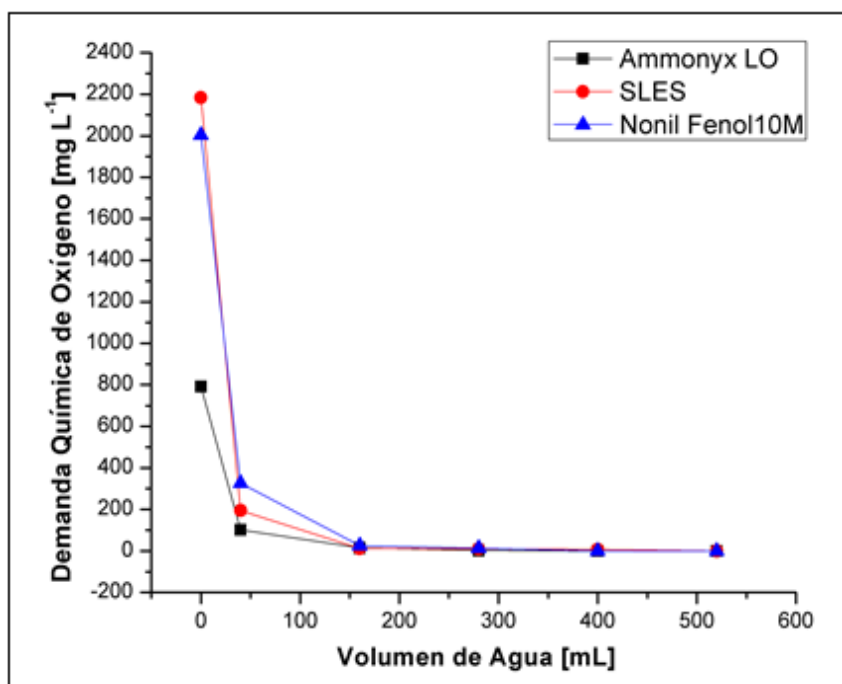


Figura 199: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 1.000 mg L<sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 15 minutos.

### 7.9.3.2. Concentración de 500 mg L<sup>-1</sup>

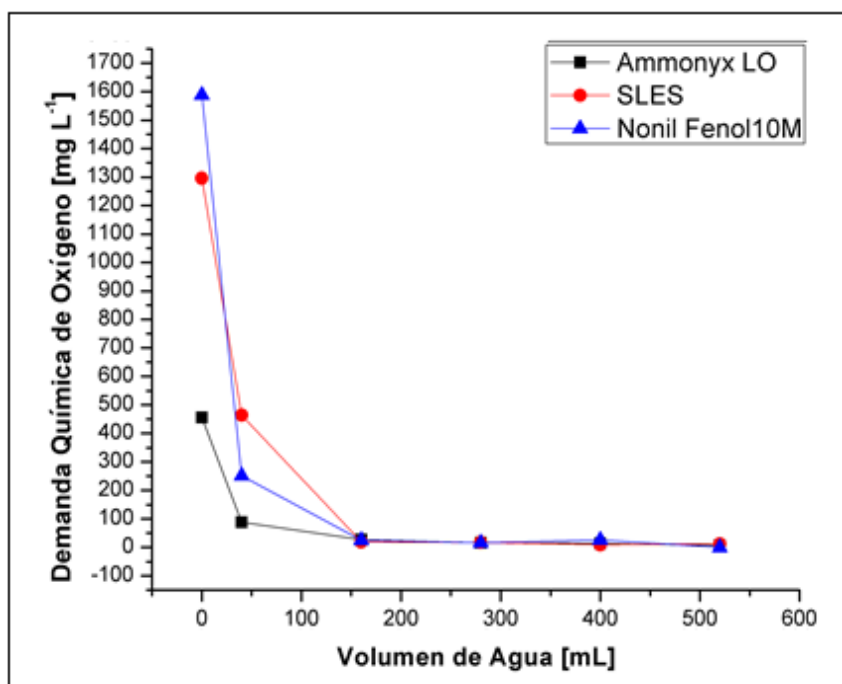


Figura 200: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  y con un tiempo de contacto de 60 minutos.

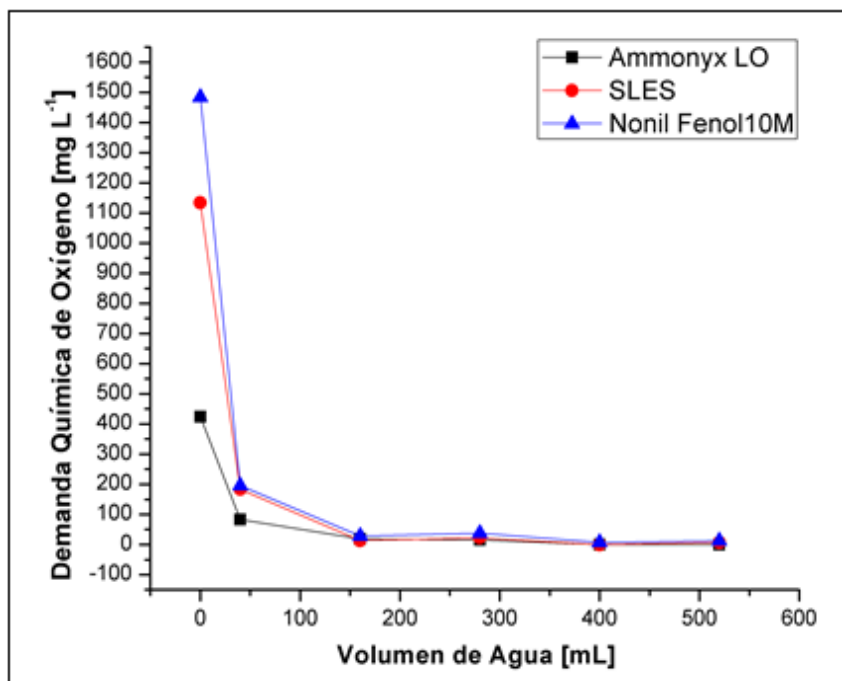


Figura 201: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  y con un tiempo de contacto de 30 minutos.

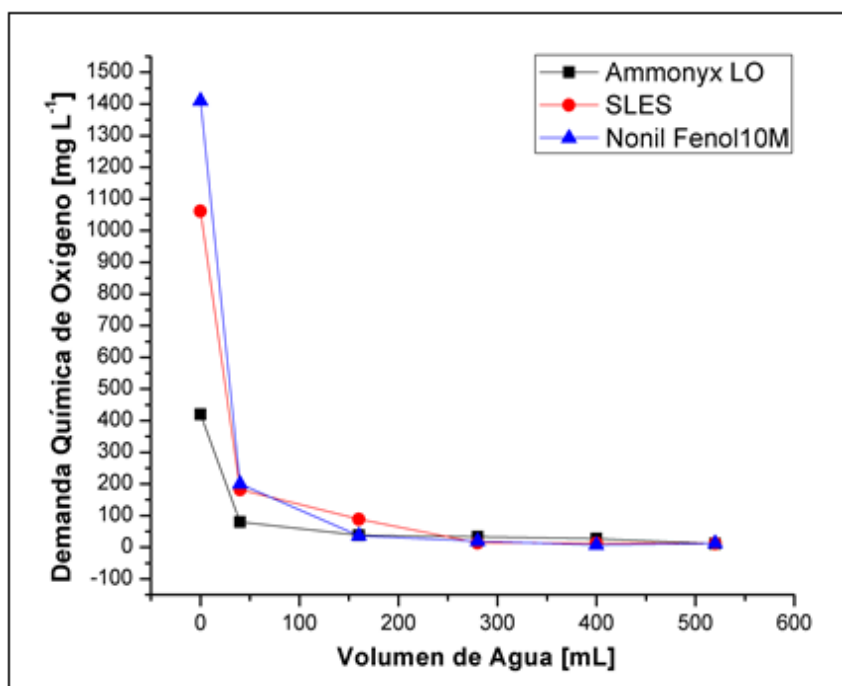


Figura 202: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  y con un tiempo de contacto de 15 minutos.

### 7.9.3.3. Concentración de $250 \text{ mg L}^{-1}$

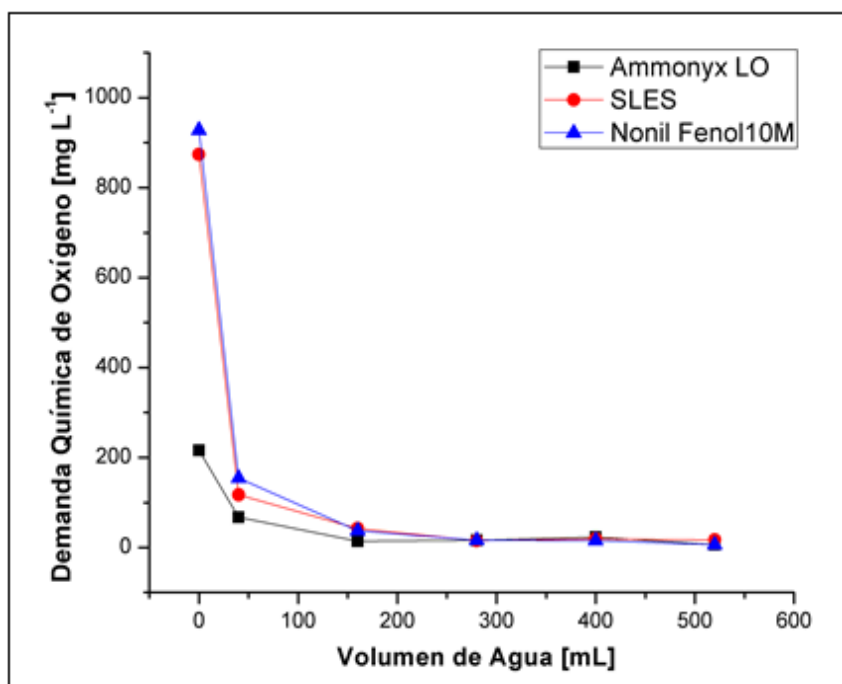


Figura 46: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 250 mg L<sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 60 minutos.

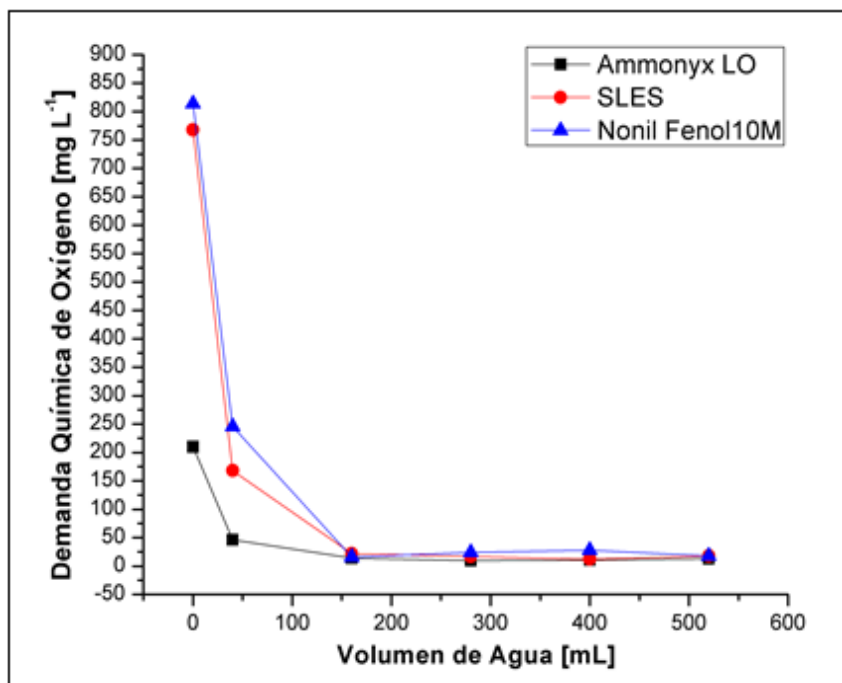


Figura 203: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 250 mg L<sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 30 minutos.



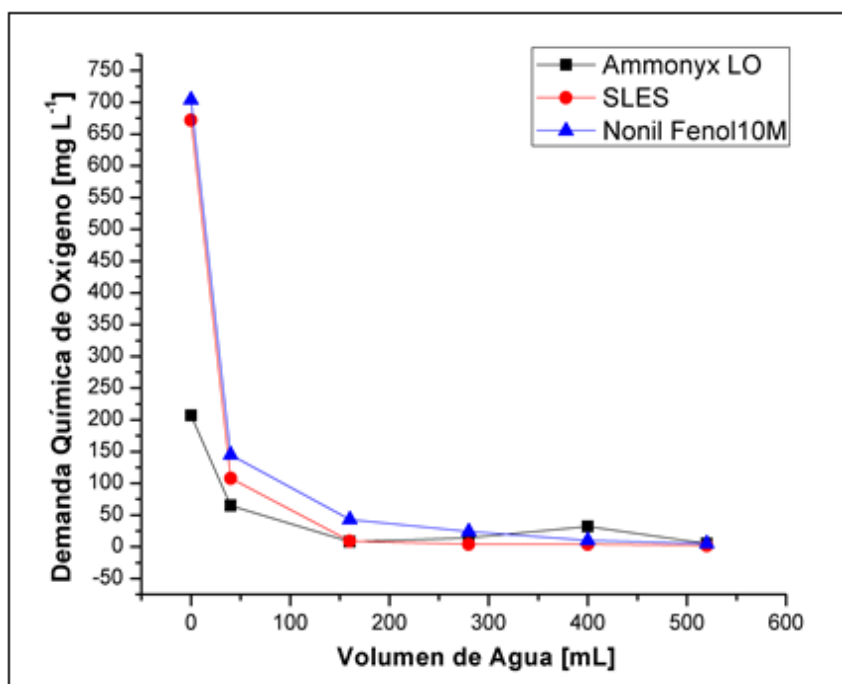


Figura 204: Demanda química de oxígeno (DQO) en función del volumen de agua utilizado para la remoción de surfactantes, para todos los surfactantes, a una concentración de 250 mg L<sup>-1</sup> y con un tiempo de contacto de 15 minutos.

## 7.10. Simulación de Modelos de Disolución Isotérmica

### 7.10.1. Adivinanza Inicial a 25°C

La adivinanza inicial para la simulación de todos los modelos de disolución fue ajustada por prueba y error con los datos experimentales obtenidos a 25°C, 300 rpm de velocidad de agitación, y partículas entre las mallas de 250 y 425  $\mu\text{m}$ , para el caso del mineral  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . La adivinanza inicial escogida y una variación de parámetros para la misma se muestran en esta sección. Los gráficos de los modelos matemáticos que divergieron de los puntos experimentales fueron omitidos.

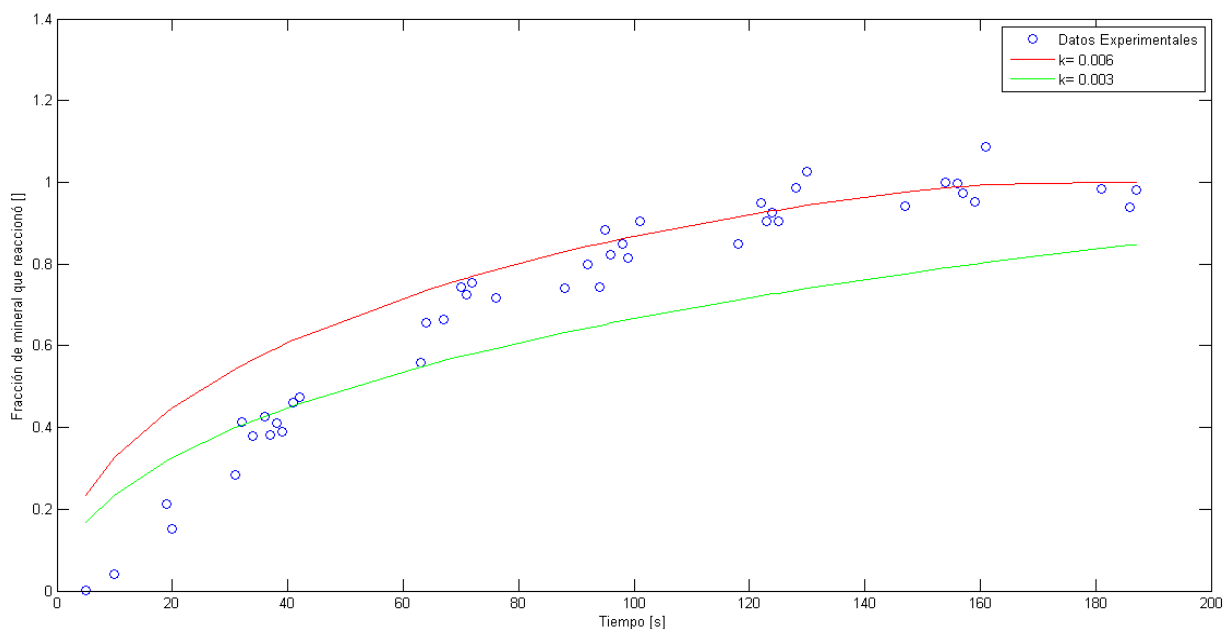
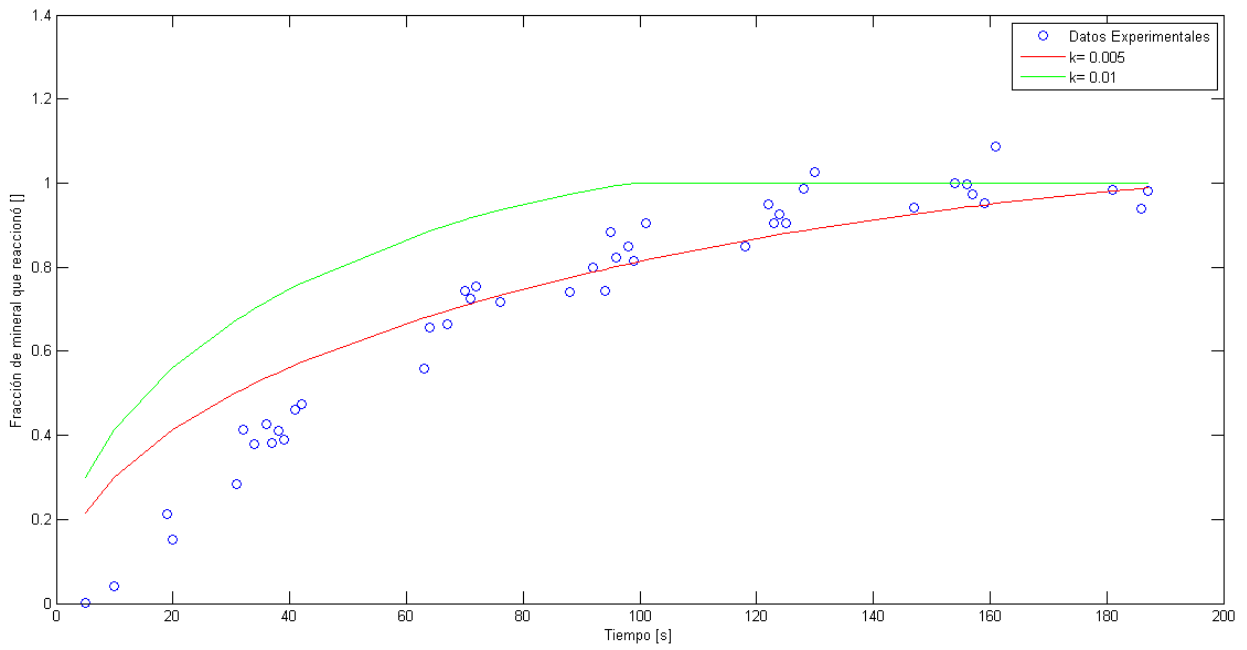
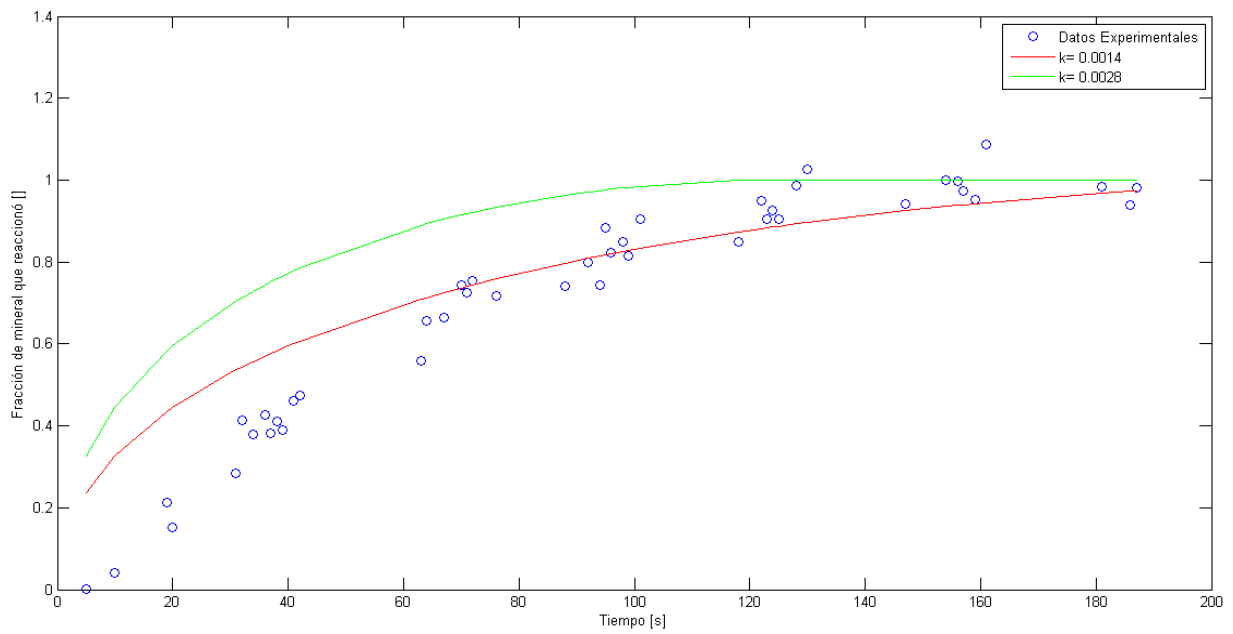


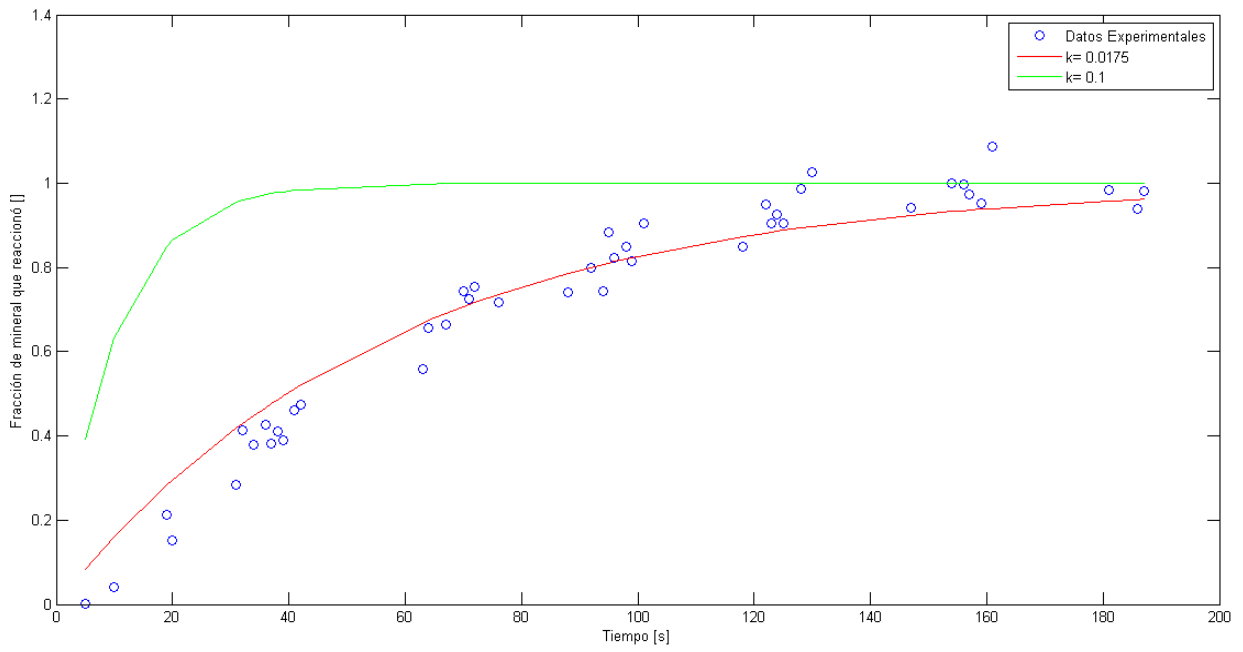
Figura 205: Ajuste de adivinanza inicial para el modelo representado por la ecuación (33).



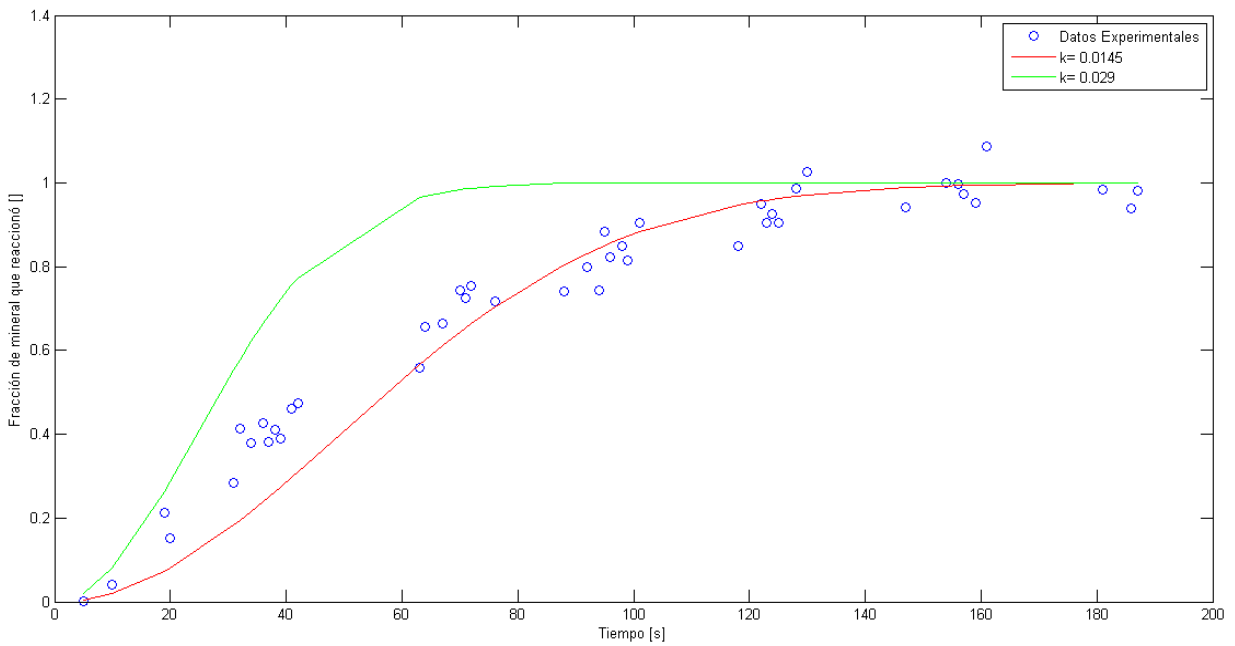
**Figura 206: Ajuste de adivinanza inicial para el modelo representado por la ecuación (34).**



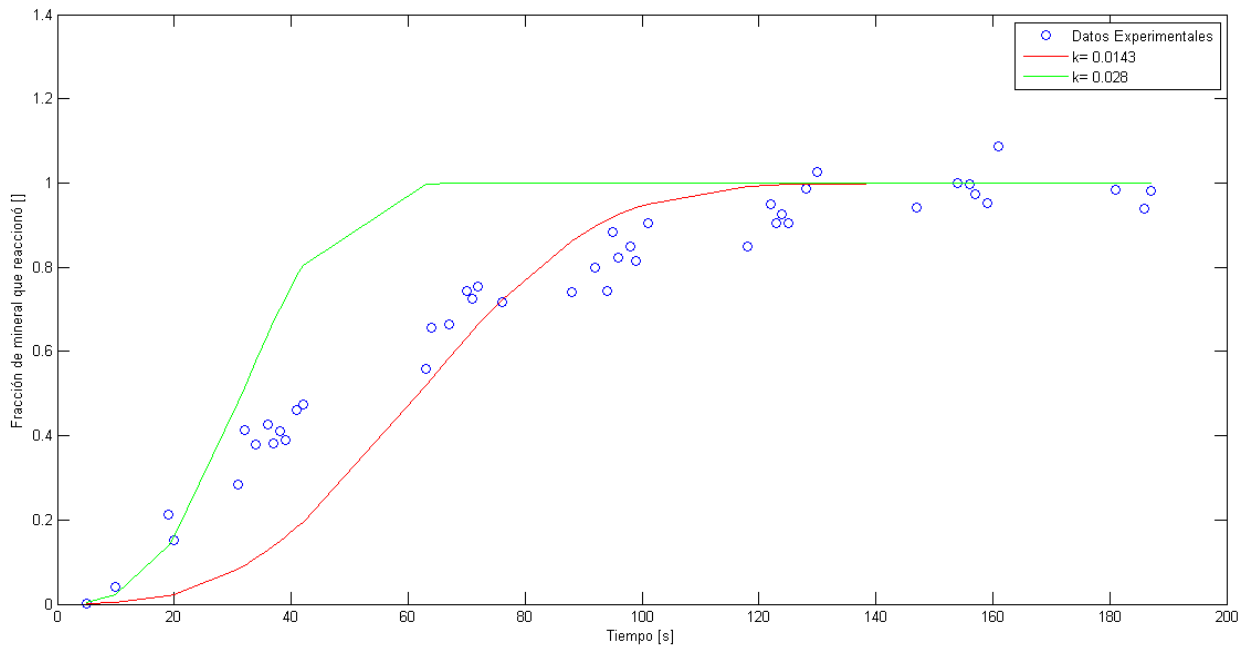
**Figura 207: Ajuste de adivinanza inicial para el modelo representado por la ecuación (36).**



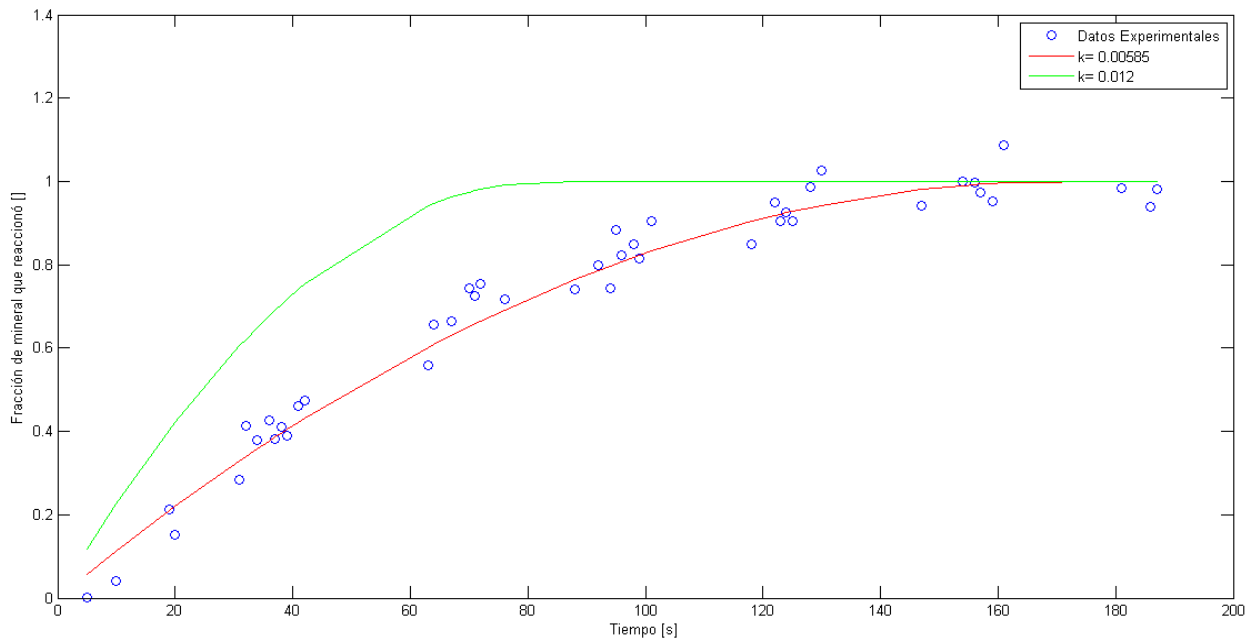
**Figura 208: Ajuste de adivinanza inicial para el modelo representado por la ecuación (37).**



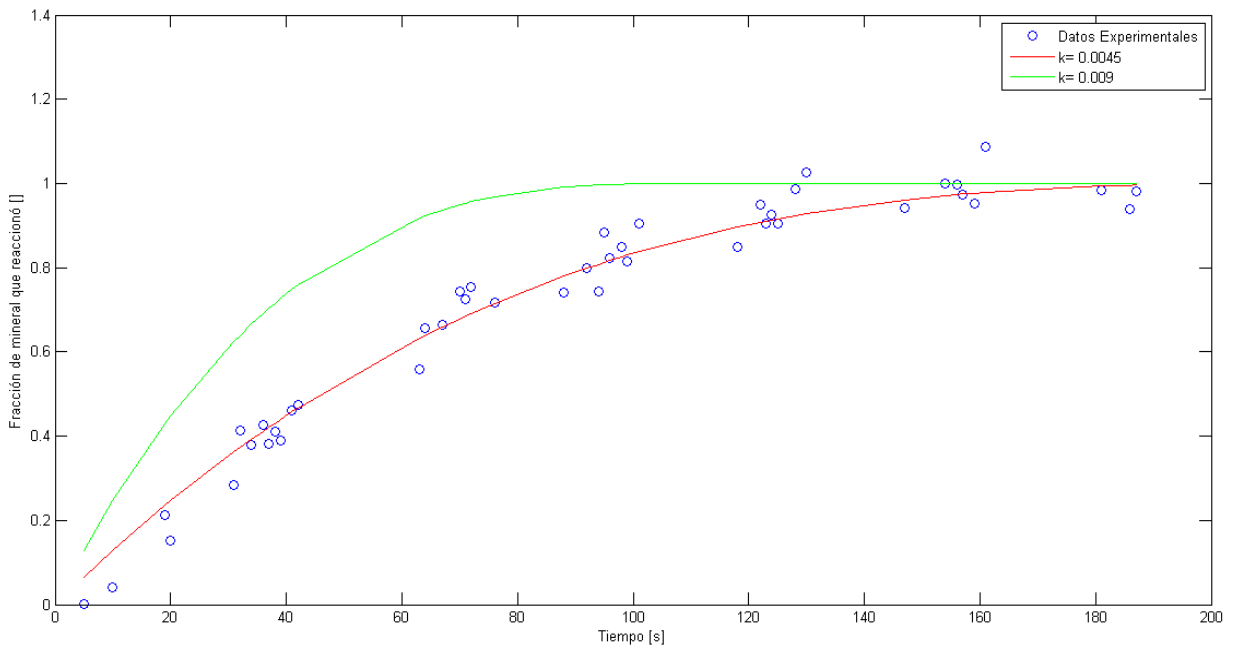
**Figura 209: Ajuste de adivinanza inicial para el modelo representado por la ecuación (38).**



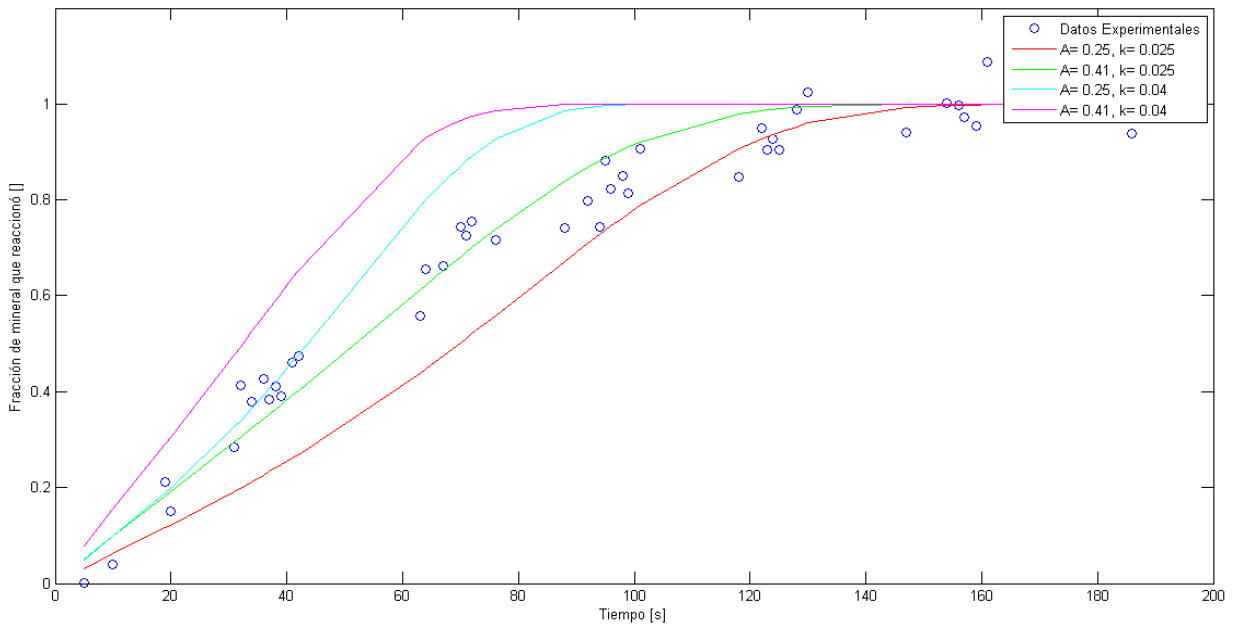
**Figura 210: Ajuste de adivinanza inicial para el modelo representado por la ecuación (39).**



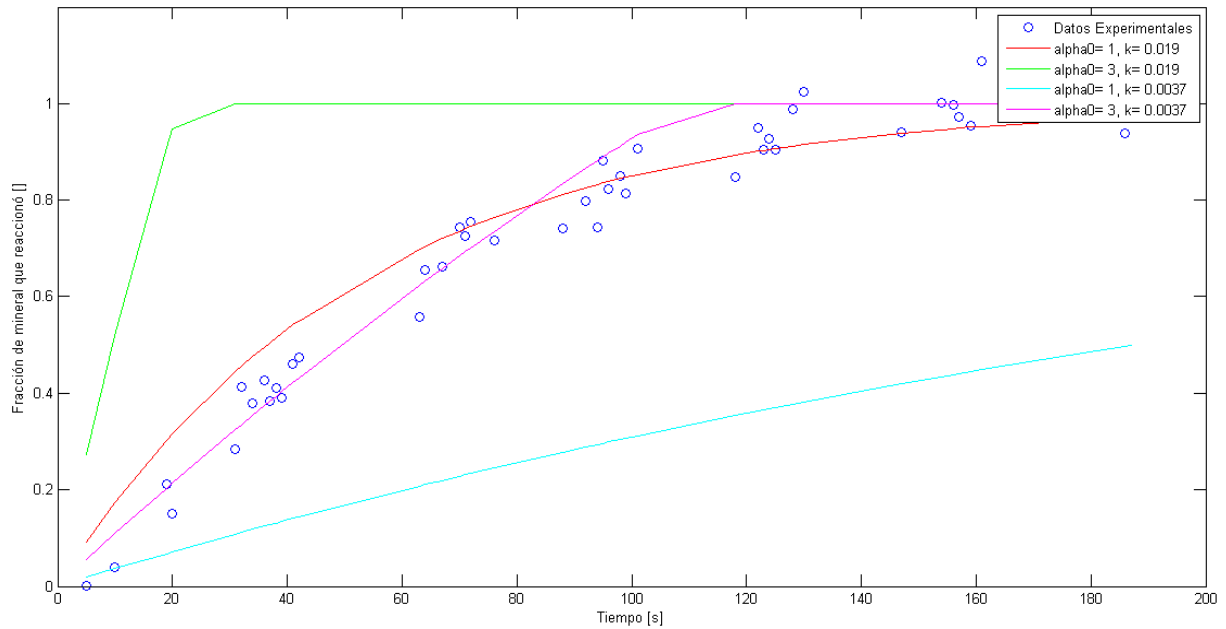
**Figura 211: Ajuste de adivinanza inicial para el modelo representado por la ecuación (41).**



**Figura 212: Ajuste de adivinanza inicial para el modelo representado por la ecuación (42).**



**Figura 213: Ajuste de adivinanza inicial para el modelo representado por la ecuación (45).**



**Figura 214: Ajuste de adivinanza inicial para el modelo representado por la ecuación (46).**

### 7.10.2. Resultados de Ajuste a Modelos Matemáticos

Luego de haber hecho los ajustes de las ecuaciones (33) a (46) a los datos experimentales presentados en el Anexo 7.10.1, se escogieron los 6 mejores en base a su coeficiente de concordancia y se ajustaron éstos a los datos experimentales de todos los experimentos isotérmicos hechos, para cada uno de los minerales en consideración. Los resultados, en cuanto a coeficiente de concordancia y RMSE, se muestran en la Tabla 42.

**Tabla 42: Bondad de ajuste de los mejores 6 modelos matemáticos para el caso de wustita.**

Ecuación del modelo	(33)		(37)		(38)	
Temperatura [°C]	$r_c$	RMSE	$r_c$	RMSE	$r_c$	RMSE
25	0,95	0,004	0,92	0,014	0,92	0,112
35	0,92	0,121	0,89	0,136	0,81	0,216
45	0,38	0,316	0,69	0,174	0,23	0,435
55	0,77	0,168	0,81	0,139	0,56	0,298
65	0,55	0,251	0,79	0,216	0,37	0,385
75	0,37	0,278	0,58	0,162	0,23	0,41
	TOTAL	0,217		0,154		0,33

**Tabla 42 (cont.): Bondad de ajuste de los mejores 6 modelos matemáticos para el caso de wustita.**

Ecuación del modelo	(41)		(45)		(46)	
Temperatura [°C]	$r_c$	RMSE	$r_c$	RMSE	$r_c$	RMSE
25	0,96	0,024	0,93	0,055	0,96	0,01
35	0,91	0,129	0,86	0,161	0,92	0,115
45	0,34	0,341	0,31	0,352	0,75	0,133
55	0,69	0,21	0,73	0,183	0,93	0,071
65	0,48	0,289	0,5	0,267	0,89	0,071
75	0,32	0,311	0,3	0,313	0,8	0,077
	TOTAL	0,244		0,243		0,089

**Tabla 43: Bondad de ajuste de los mejores 6 modelos matemáticos para el caso de magnetita.**

Ecuación del modelo	(33)		(37)		(38)	
Temperatura [°C]	$r_c$	RMSE	$r_c$	RMSE	$r_c$	RMSE
25	0,95	0,091	0,91	0,111	0,9	0,142
35	0,84	0,169	0,87	0,145	0,74	0,252
45	0,84	0,146	0,88	0,119	0,72	0,234
55	0,3	0,294	0,54	0,197	0,18	0,425
65	0,35	0,318	0,62	0,141	0,21	0,44
75	0,53	0,227	0,72	0,139	0,37	0,349
	TOTAL	0,222		0,145		0,325

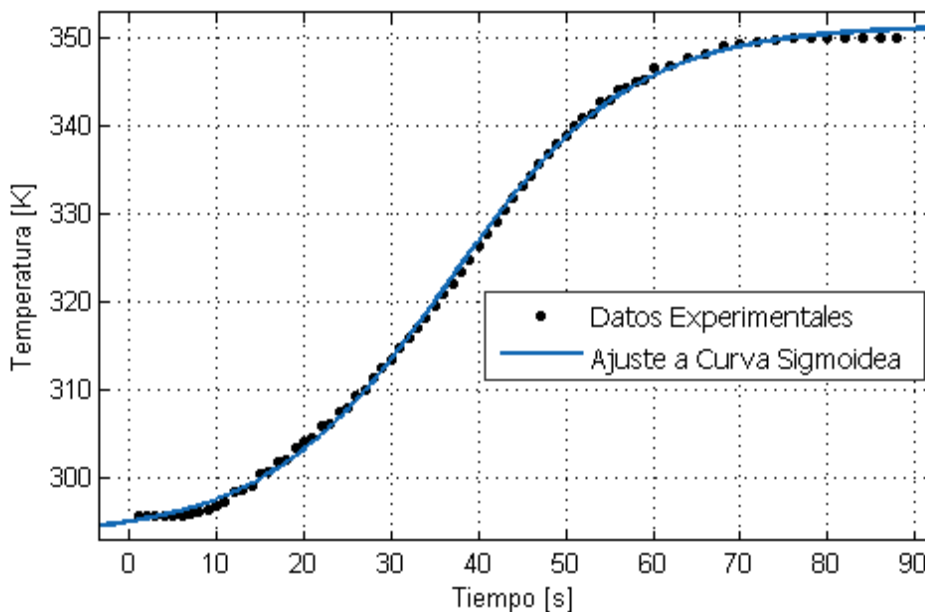
**Tabla 43(cont.): Bondad de ajuste de los mejores 6 modelos matemáticos para el caso de magnetita.**

Ecuación del modelo	(41)		(45)		(46)	
Temperatura [°C]	$r_c$	RMSE	$r_c$	RSME	$r_c$	RMSE
25	0,95	0,09	0,95	0,088	0,95	0,089
35	0,81	0,188	0,86	0,151	0,87	0,14
45	0,81	0,168	0,82	0,166	0,88	0,111
55	0,28	0,309	0,27	0,407	0,68	0,093
65	0,3	0,348	0,36	0,308	0,77	0,113
75	0,47	0,261	0,53	0,223	0,86	0,065
	TOTAL	0,244		0,248		0,105



## 7.11. Variación de la Temperatura de Solución en el Tiempo

En los experimentos no isotérmicos se midió la temperatura de la solución como función del tiempo de reacción. Estos puntos fueron ajustados de forma empírica a la ecuación (83), mediante la aplicación *Curve Fitting Tool* de MATLAB. Los resultados obtenidos pueden verse en Figura 215 y la ecuación (92). Los parámetros de bondad de ajuste se muestran en la Tabla 44.



**Figura 215: Resultados obtenidos de ajuste de la temperatura de la solución en función del tiempo de reacción.**

$$T(t)[K] = 295,9 + \frac{54,4}{1,038 + 28,18 \exp(-0,1237 \cdot t)} \quad (92)$$

**Tabla 44: Parámetros de bondad de ajuste para la temperatura de la solución en función del tiempo de reacción.**

Parámetro	Valor
Coefficiente de concordancia ( $r_c$ )	0,99
RMSE	0,51

De acuerdo a los datos presentados en la Tabla 44, el ajuste empírico hecho concuerda plenamente con los datos experimentales, teniendo un coeficiente de concordancia de 0,99, lo cual indica una correlación casi perfecta entre los datos experimentales y el ajuste empírico hecho.