



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y
MECÁNICA**

CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

**TRABAJO DE TITULACIÓN, PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL
TÍTULO DE INGENIERO EN PETROQUÍMICA**

**TEMA: RECUPERACIÓN DE HIERRO PROVENIENTE DE
ESCORIA PARA USO EN LA IMPREGNACIÓN DE
CATALIZADORES SOPORTADOS.**

AUTOR: CARLOS JEANPIER YAGOS ARIAS

DIRECTOR: ING. CATERINE DONOSO. MSC.

LATACUNGA

2018



**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA**

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo de titulación, **“RECUPERACIÓN DE HIERRO PROVENIENTE DE ESCORIA PARA USO EN LA IMPREGNACIÓN DE CATALIZADORES SOPORTADOS”** realizado por **CARLOS JEANPIER YAGOS ARIAS**, ha sido revisado en su totalidad y analizado por el software anti-plagio, el mismo cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, por lo tanto me permito acreditarlo y autorizar a **CARLOS JEANPIER YAGOS ARIAS** para que lo sustente públicamente.

Latacunga, marzo del 2018



Ing. Catherine Isabel Donoso Quimbita. MSc.

DIRECTOR



**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA**

AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD

Yo, **CARLOS JEANPIER YAGOS ARIAS**, con cedula de ciudadanía N° 0502888134 declaro que el presente proyecto de investigación, “**RECUPERACIÓN DE HIERRO PROVENIENTE DE ESCORIA PARA USO EN LA IMPREGNACIÓN DE CATALIZADORES SOPORTADOS**” ha sido desarrollado considerando los métodos de investigación existentes, así como también se ha respetado los derechos intelectuales de terceros considerándose en las citas bibliográficas.

Consecuentemente declaro que este trabajo es de mi autoría, en virtud de ello me declaro responsable del contenido, veracidad y alcance de la investigación mencionada.

Latacunga, marzo del 2018

Carlos Jeanpier Yagos Arias

C.C.: 0502888134



**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA**

AUTORIZACIÓN

Yo, **CARLOS JEANPIER YAGOS ARIAS**, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar en la Biblioteca Virtual de la institución el presente trabajo de titulación “**RECUPERACIÓN DE HIERRO PROVENIENTE DE ESCORIA PARA USO EN LA IMPREGNACIÓN DE CATALIZADORES SOPORTADOS**” cuyo contenido, ideas y criterios son de mi autoría y responsabilidad.

Latacunga, marzo del 2018

A handwritten signature in blue ink is positioned above a horizontal line. The signature is stylized and appears to read 'Carlos Jeanpier Yagos Arias'.

Carlos Jeanpier Yagos Arias

C.C.: 0502888134

DEDICATORIA

A mi Padre Dios y mi mamita Virgen, que siempre estuvieron en todo momento presente, cuidándome y protegiéndome.

A mis padres por ser la guía en el transcurso de mi vida, por ayudarme en mis estudios y dedicarme todo el tiempo posible para sobrellevar cualquier percance.

A mi hermana, Brigieth Yagos Arias, porque nunca perdió la esperanza de culminar la carrera, cuidarme y estar al pendiente de mí, siempre.

AGRADECIMIENTO

En primer lugar quiero agradecer a Papito Dios y Mamita Virgen, por nunca dejarme solo y haberme bendecido con una familia, amable, de buenos modales y excelentes amigos, en quienes siempre puedo contar.

A mis padres por su esfuerzo y sacrificio de haber solventado mis estudios, ser mi apoyo incondicional y el pilar fundamental para que no se derrumbe mi familia y mi vida.

A mi hermana, por acompañarme en los momentos más difíciles de mi vida y hacer que nunca decaiga y salga adelante a pesar de tantas adversidades.

A Fernando Zapata por ser el amigo incondicional que en todo momento se necesita.

A la Ing. Caterine Donoso, Ing. Sebastián Gaméz y Wilmer Betun porque me ayudaron en todo momento de mi tesis e hicieron lo posible para obtener buenos resultados con su conocimiento y sugerencias.

A la Ing. Alicia Guevara y el Ing. Ernesto de la Torre, por ser las personas intercesoras para llevar a cabo mi proyecto de titulación en la Escuela Politécnica Nacional, además de impartir sus conocimientos.

Al Departamento de Metalurgia Extractiva en general por abrirme las puertas y permitir desarrollar mi tesis, además de brindarme su amistad, colaboración y sincero cariño.

A mis amigos por haberme hecho parte de su vida y poder compartir momentos amenos.

A todos quienes de una u otra manera me brindaron su cariño, respeto y parte de su tiempo para lograr culminar este gran sueño.

ÍNDICE DE CONTENIDO

CARÁTULA.....	i
CERTIFICACIÓN.....	ii
AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD.....	iii
AUTORIZACIÓN.....	iv
DEDICATORIA.....	v
AGRADECIMIENTO	vi
ÍNDICE DE CONTENIDO	vii
ÍNDICE DE TABLAS.....	viii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
ÍNDICE DE ECUACIONES	x
RESUMEN.....	xi
ABSTRACT	xii
CAPÍTULO 1	
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Antecedentes.....	1
1.2. Planteamiento del problema	4
1.3. Justificación e importancia	5
1.4. Objetivos.....	7

1.4.1.	Objetivo General.....	7
1.4.2.	Objetivos Específicos	7
1.5.	Hipótesis.....	7

CAPÍTULO II

2.	MARCO TEÓRICO	8
2.1.	Escoria	8
2.1.1.	Escoria ferrosa	8
2.1.2.	Lixiviación	11
2.1.3.	Lixiviación ácida	14
2.1.4.	Mecanismo del proceso de lixiviación	15
2.1.5.	Diagrama de Pourbaix del hierro.	16
2.1.6.	Balance de materia.....	18
2.1.7.	Factores a controlar en el proceso de lixiviación.....	20
2.1.8.	Importancia Económica de la recuperación de hierro.....	21
2.1.9.	Diseño experimental.....	24
2.1.10.	Selección del diseño experimental	26

CAPÍTULO III

3.	METODOLOGÍA	28
3.1.	Materiales y equipos	29
3.1.1.	Reactivos.....	29
3.1.2.	Equipos	29
3.2.	Caracterización fisicoquímica de la escoria.....	30
3.2.1.	Caracterización física de la escoria	31

3.2.2.	Caracterización química de la escoria.....	32
3.2.3.	Ensayos de lixiviación ácida de la escoria	33
3.2.4.	Procedimiento para ensayos de lixiviación estándar para la escoria.....	34
3.3.	Lixiviación ácida de la escoria	36
3.3.1.	Lixiviación de la escoria con ácido nítrico a diferentes temperaturas	36
3.3.2.	Lixiviación de la escoria con diferentes soluciones de ácido nítrico	37
3.3.3.	Lixiviación de escoria variando la cantidad de sólidos	37
3.4.	Diseño experimental para la lixiviación de escoria	38
3.5.	Optimización de las condiciones del diseño experimental para la lixiviación de escoria	40

CAPÍTULO 1V

4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	42
4.1.	Caracterización físico química de la escoria.....	42
4.1.1.	Caracterización física de la escoria	42
4.1.2.	Caracterización química de la escoria.....	43
4.2.	Ensayos de lixiviación ácida de la escoria	44
4.2.1.	Lixiviación con soluciones de ácido nítrico a diferentes temperaturas	44
4.2.2.	Lixiviación con soluciones de ácido nítrico y diferente porcentaje de sólido	46
4.3.	Diseño experimental.....	47
4.3.1.	Matriz de diseño.....	47
4.3.2.	Recuperación de hierro en solución de la escoria.....	48
4.3.3.	Análisis de la varianza	49
4.3.4.	Ajuste del modelo matemático	51
4.3.5.	Análisis de los efectos estandarizados	52

4.3.6.	Análisis de la superficie de respuesta	54
4.4.	Optimización de las condiciones de recuperación de hierro en solución.....	61

CAPÍTULO V

5.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	62
----	---	-----------

5.1.	Conclusiones	62
------	--------------------	----

5.2.	Recomendaciones	64
------	-----------------------	----

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
---	-----------

ANEXOS	69
---------------------	-----------

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Producción de escorias de acero en diferentes países	8
Tabla 2	Composición química de la escoria de acero	9
Tabla 3	Composición química de la EAF	10
Tabla 4	Comercialización de los compuestos de hierro	22
Tabla 5	Reactivos empleados	29
Tabla 6	Equipos y materiales empleados	29
Tabla 7	Serie de tamices usados para el análisis granulométrico de la escoria	31
Tabla 8	Condiciones experimentales para los ensayos de lixiviación de escoria	36
Tabla 9	Temperaturas experimentales para los ensayos de lixiviación de escoria	37
Tabla 10	Concentración del ácido nítrico para los ensayos de lixiviación de escoria	37
Tabla 11	Porcentaje de sólido para los ensayos de lixiviación de escoria	37
Tabla 12	Matriz de diseño para la lixiviación de escoria	39
Tabla 13	Factores independientes y sus niveles para el diseño de superficie de respuesta	40
Tabla 14.	Análisis químico de la escoria	43
Tabla 15	Resultados experimentales de la recuperación de hierro de escoria	48
Tabla 16	Análisis de varianza (ANOVA) del diseño experimental de Draper-Lin	50
Tabla 17	Comparación de valores observados y ajustados para la recuperación de hierro de escoria	51

Tabla 18	Efectos estimados de la recuperación de hierro en solución.....	54
Tabla 19	Valores óptimos de la recuperación de hierro en solución	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Difusión a través de una película estacionaria que rodea a la partícula.	15
Figura 2. Diagrama de Pourbaix del hierro.....	18
Figura 3. Representación esquematizada de la extracción sólido líquido en N etapas de equilibrio, con porciones distintas del mismo disolvente.....	19
Figura 4. Producción mundial de mineral de hierro.....	23
Figura 5. Evolución del precio del mineral de hierro (\$/ton).....	24
Figura 6. Modelo general de un proceso.....	25
Figura 7. Esquema de la metodología aplicada a la escoria.....	28
Figura 8. Equipo de deslamado y tamizado con las mallas utilizadas para el análisis de granulometría.....	32
Figura 9. Diagrama de la metodología aplicados para recuperar hierro a partir de la escoria.....	34
Figura 10. Escoria de acería producida por la fabricación de acero.....	42
Figura 11. Recuperación de hierro en solución a partir de lixiviaciones con ácido nítrico a diferentes temperaturas.....	45
Figura 12. Recuperación de hierro en solución a partir de lixiviaciones con ácido nítrico con diferente porcentaje de sólido.....	46
Figura 13. Recuperación de hierro en solución de las diferentes combinaciones experimentales de la matriz de diseño.....	49
Figura 14. (a) Grafica de probabilidad normal para la recuperación de hierro en solución con $p=0,05$; (b) Diagrama de Pareto estandarizada para recuperación de hierro en solución con $p=0,05$	53
Figura 15. Superficies y contornos estimados generados a partir de un modelo cuadrático que muestra el efecto de la temperatura de lixiviación (A),	

concentración de ácido nítrico(B), tiempo (C) y porcentaje de sólido
(D) en la recuperación de hierro en solución..... 60

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1. Ecuación polinómica cuadrática de segundo orden.	40
Ecuación 2. Relación matemática para la recuperación de hierro en escoria	51

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se evalúa los factores del proceso de lixiviación ácida, para la recuperación de hierro en solución proveniente de escoria de acería. Las variables empleadas fueron: temperatura de lixiviación (25-70 °C), concentración del ácido nítrico (1-3 mol/L), tiempo de agitación (8-24 horas), porcentaje de sólidos (5-15 %), y como variable de respuesta, el porcentaje de recuperación de hierro en solución, mediante un diseño experimental de superficie de respuesta. Se aplicó un diseño compuesto reducido de Draper-Lin rotatable y aleatorio, con dos puntos centrales y con 3 grados de libertad, generándose 18 ensayos a evaluar. Para la caracterización fisicoquímica de la escoria, se utilizó las técnicas analíticas como espectrometría de absorción atómica (AA) y fluorescencia de rayos X (FRX), presentando un contenido inicial de 14,95% de Fe. Además, se realizó un proceso de molienda y tamizado al mineral para obtener un diámetro de partícula ($d_{80} = 71,94 \mu\text{m}$), por medio un molino de rodillos, bolas y un tamiz vibratorio con un # de malla de 100-400. Se determinó las mejores condiciones para el proceso de lixiviación y se optimizó mediante el software STATGRAPHICS, permitiendo alcanzar una recuperación de hierro de 85,466% cuando se trabaja con una temperatura de 25 °C, una concentración de HNO_3 de 3 (mol/L) con un tiempo de 24 horas de agitación a 750 rpm y porcentaje de sólidos del 10%. Al optimizar el proceso se alcanzó una recuperación del 88,218%. Se analizó mediante un diagrama de Pareto, grafica de probabilidad y superficie el efecto de cada variable en el proceso. La concentración del agente lixivante y el porcentaje de sólidos, además de su interacción, son significativos en el proceso. El proyecto de titulación brindó una rentabilidad atractiva del 33,62% en las mejores condiciones óptimas del proceso de lixiviación para recuperar hierro de escoria.

PALABRAS CLAVE:

- **LIXIVIACIÓN**
- **AGENTE LIXIVIANTE**
- **METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA**

ABSTRACT

In the present work of investigation, the factors of the process of acid leaching are evaluated, for the recovery of iron in solution coming from steel slag. The variables used were: leaching temperature (25-70 °C), nitric acid concentration (1-3 mol/L), agitation time (8-24 hours), percentage of solids (5-15%), and as a response variable, the percentage of recovery of iron in solution, by means of an experimental response surface design. A reduced composite design of rotatable and random Draper-Lin was applied, with two central points and with 3 degrees of freedom, generating 18 tests to be evaluated. For the physicochemical characterization of the slag, the analytical techniques were used as atomic absorption spectrometry (AA) and X-ray fluorescence (FRX), presenting an initial content of 14,95% of Fe. Besides, a grinding process was carried out and sieving the ore to obtain a particle diameter ($d_{80} = 71,94 \mu\text{m}$), by means of a roller mill, balls and a vibrating screen with a mesh size of 100-400. The best conditions for the leaching process were determined and optimized using the STATGRAPHICS software, allowing to achieve an iron recovery of 85.466% when working with a temperature of 25 °C, an HNO₃ concentration of 3 (mol/L) with a time of 24 hours of agitation at 750 rpm and percentage of solids of 10%. When optimizing the process, a recovery of 88.218% was reached. The effect of each variable in the process was analyzed using a Pareto diagram, probability graph and surface area. The concentration of the leaching agent and the percentage of solids, in addition to their interaction, are significant in the process. The project offered an attractive profitability of 33.62% in the best optimal conditions of the leaching process to recover slag iron.

KEYWORDS:

- **Leaching**
- **Leaching agent**
- **Response Surface Methodology**

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

La escoria de horno de arco eléctrico o también conocida como escoria negra, proveniente de la etapa de fusión en la fabricación de acero, es un residuo inevitable que no tiene una utilización específica por lo que son desechadas. (Cedex, 2013). En el 2013, acerca de 1.600 millones de toneladas de acero bruto se produjeron en todo el mundo, constituyendo el 30% de ellas en EAF “Electric Arc Furnace”. (F. Kukurugya, 2015).

La escoria derivada de la producción de acero, se considera potencialmente reutilizable en la mayoría de países industrializados, con un 50% de utilización en la construcción de carreteras, y el restante en productos de construcción, aditivos utilizados para la mejora del suelo, formación de vidrio en un enfriamiento rápido, ingeniería civil, uso metalúrgico para recuperación de metales, material sinterizado, además, como material para la producción de cemento y concreto, tratamiento de aguas residuales, aplicación en la captura de CO₂ y desulfuración de gases de combustión. (J. F. P. Gomes, 2006). (M. Gelfi). (Geisiler, 1996). (Huang Yi, 2012).

La composición química de la escoria de horno de arco eléctrico está constituida en su mayoría de óxidos como son: (11-20%) de SiO₂, (30-50%) de CaO, (5-6%) de Fe₂O₃, (8-22%) de FeO, (10-18) de Al₂O₃, (8-13%) de MgO, (5-10%) MnO, (2-5%) de P₂O₅. (Huang Yi, 2012). (Huiting Shen, 2003). (D. M. Proctor, 2000).

La escoria EAF está constituida mayoritariamente por hierro, lo que conlleva a estudiar metodologías de recuperación del mismo. (Felipe Legorreta G. PhD, 2015). Describe la lixiviación para la recuperación de hierro utilizando soluciones de ácido oxálico, analizando los efectos de concentración de ácido y la temperatura sobre los parámetros cinéticos.

(Huiting Shen, 2003), relata que las escorias de EAF, contienen una cantidad de metales valiosos, en su mayoría hierro, que mediante la aplicación de tecnologías

para el procesamiento de minerales, como: lixiviación, tostado, separación magnética, trituración y molienda, es posible recuperar elementos como: Zn, Al, Fe, Cu, logrando ahorrar recursos metálicos y protegiendo al medio ambiente.

(LI Jinping, 2007), presenta un método para la extracción eficiente de aluminio y hierro de las escorias de calderas, que utilizan carbón como combustible, además de un análisis elemental de las soluciones lixiviadas con ácido sulfúrico, mediante XRF, XRD, SEM, obteniendo una eficiencia de recuperación del hierro del 94,60%, con una temperatura de 80°C, durante 24 horas, incrementando la eficiencia al elevar la temperatura.

(N. Menad, 2014), describe la separación de óxidos de hierro mediante la técnica de separación magnética, ya que contiene hasta un 35% de compuestos de hierro. Primero se realiza una molienda, debido a que la trituración es muy importante evitando la sobreproducción de partículas finas, ya que disminuye la eficacia de separación magnética. Se utilizó dos variantes de separación, la primera con una separación magnética seca, con tamaños de partículas de 1mm, 400 μm , 200 μm , obteniendo restos de hierro. La segunda es una separación magnética húmeda con un tamaño de partícula de 63 μm , lo que me permite recuperar partículas ferromagnéticas (óxidos de hierro).

El hierro es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre, y el segundo más abundante en la tierra y está presente en más de 600 minerales, impurezas de procesos químicos, concentrados de: Zn, Ni, Pb, Cu, Mn, Ti. Se encuentran como óxidos, silicatos, sulfatos arsenatos, fosfatos, hidróxidos, entre otros. Ecuador, posee alrededor de 6562 establecimientos para la fabricación de hierro y acero, de los cuales se deriva una escoria rica en este elemento sin ser aun utilizada en un proceso petroquímico. (Andres Peña, 2012). (Geus, 1986).

Los óxidos de hierro y el hierro metálico se utilizan en diferentes procesos químicos como: reducción de alquenos y alquinos, hidrogenación y trans hidrogenación, reducción de aldehídos y cetonas, reducción de iminas y nitro derivados, reacción de Fischer Tropsch, síntesis de amoniac. (Geus, 1986). (Bauer, 2015).

(Geus, 1986), realiza un estudio bibliográfico y propone la preparación de

catalizadores de hierro y sus aplicaciones, considerando la impregnación de soportes, deposición y precipitación, además de las propiedades catalíticas para que sea provechosa la obtención de catalizadores de hierro. Son muy utilizados en la conversión de cambio de monóxido de carbono a alta temperatura, en la deshidrogenación de etilbenceno en estireno y en la eliminación de sulfuro de hidrógeno de mezclas de gases reductores, también en el proceso de obtención de amoníaco, en la síntesis de Fischer-Tropsch y en la reacción de sustitución aromática electrofílica. (Sigma Aldrich, 2017). (Ríos, 2002).

1.2. Planteamiento del problema

A nivel mundial la fabricación de acero empleando un EAF tiene una alta demanda debido a su aplicabilidad, rentabilidad y aceptación industrial, desechando un subproducto denominado residuo o escoria negra, la cual es desalojada en gran magnitud generando un gran problema ambiental y económico por la generación de contaminantes hacia el medio ambiente.

Ecuador, posee una demanda de 800 mil toneladas métricas en la fabricación de hierro y acero. De este proceso se obtienen las escorias y los polvos de acería, que se recicla en una relación de 100 Kg de escoria por cada tonelada de chatarra utilizada, la cual al ser analizada presenta compuestos de hierro, que son muy útiles en la fabricación de catalizadores que posteriormente será aplicados en la industria petroquímica como sustancias catalíticas para reacciones de hidrogenación, deshidrogenación, oxidación, etc. (Romo, 2014). (Granja, 2008).

Por lo tanto, es importante el estudio de la escoria proveniente del proceso de fabricación de acero, ya que se pretende dar un valor económico al residuo por medio de la lixiviación en solución acida, para la recuperación de metales y posterior uso en la fabricación de catalizadores, siendo un gran desarrollo en el país y de mucha importancia para la industria petroquímica.

1.3. Justificación e importancia

Hoy en día, uno de los problemas más importantes a nivel mundial es la disposición de escorias de hornos de arco eléctrico, generados en la producción de acero, debido al contenido de metales pesados presentes en la misma. Ecuador, no presenta un tratamiento físico químico de realce, por lo que resulta en problemas de contaminación ambiental.

Uno de los metales presentes en este residuo es el óxido de hierro FeO , por lo que es recomendable la recuperación del mismo, para procesarlo e incrementar su valor agregado en la producción de catalizadores soportados.

La industria química y petroquímica busca el desarrollo de nuevos catalizadores para la obtención de nuevos productos y no solo innovaciones en catalizadores, para mejorar los procesos prácticos de productos existentes. Además, existe un interés en el desarrollo de nuevos materiales para procesos de catálisis en campos como la descontaminación y valoración de la biomasa. Generando una serie de materiales catalíticos de óxidos metálicos que son menos costosos y en mayor proporción, diferenciándolos del oro y platino que son más costosos y menos disponibles. (Juárez, 2015).

El sector industrial necesita de la catálisis para conseguir productos innovadores como son polímeros, productos farmacéuticos, mejora de la calidad de gasolina mediante reacciones de alquilación de aromáticos y la electroquímica en la producción de pilas de combustible. (Salvador, 2004).

A medida que la tecnología va madurando, se está desarrollando catalizadores a partir de la recuperación de residuos de otros procesos, generando un menor impacto ambiental y reduciendo la contaminación de procesos químicos y petroquímicos, lo que genera una alternativa de mitigación al impacto ambiental.

La preparación, selección de los componentes y procedimientos para el desarrollo de catalizadores, se realiza con el fin de lograr una adaptación en un proceso catalítico de la industria petroquímica, presentando propiedades que caracterizan a los catalizadores: actividad, selectividad y estabilidad, con componentes habituales como soportes en su estructura para ser empleados.

Actualmente, se dispone de información técnica y científica para la lixiviación de metales pesados en escorias, constituyendo una base sólida para desarrollar catalizadores, reacciones catalíticas y descubrir relaciones causa efectos con las que se acelera el proceso de catalizadores. El éxito en el desarrollo que puede lograrse con estos estudios puede conducir a la identificación de principios y estrategias propias y específicas en la preparación de catalizadores de hierro.

Considerando la información recopilada, Ecuador tiene una producción de 800 mil toneladas métricas de fabricación de acero que genera un subproducto de alto contenido de hierro. (Romo, 2014). El presente proyecto pretende lixiviar la escoria utilizando ácido nítrico como solvente para recuperar la mayor parte de hierro, generando un valor agregado al producto, dando una importancia y conservación de un impacto ambiental, que conlleva la deposición en grandes cantidades de este residuo. Además, el resultado de este proyecto sirve como iniciativa al desarrollo de catalizadores de hierro soportados.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo General

- Recuperar hierro proveniente de escoria para uso en la impregnación de catalizadores soportados.

1.4.2. Objetivos Específicos

- Determinar la composición química de la escoria proveniente del proceso de fabricación de acero, mediante técnicas analíticas como: fluorescencia de rayos X (XRF) y absorción atómica (AA).
- Evaluar el porcentaje de recuperación de hierro de escorias mediante lixiviación con ácido nítrico.
- Determinar las condiciones óptimas de lixiviación para alcanzar la mayor recuperación de hierro.
- Evaluar el comportamiento del ácido nítrico como solvente de lixiviación variando la concentración, temperatura, tiempo de agitación y porcentaje de sólidos.

1.5. Hipótesis

Es posible alcanzar una recuperación del 50% de Fe proveniente de escorias EAF, mediante lixiviación con ácido nítrico.

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Escoria

El producto desechado en los procesos de fabricación de acero se lo denomina escoria, la cual es un residuo sólido, compuesta de elementos de acuerdo a sus materias primas utilizadas en los procesos de fabricación de hierro, carbono, entre otros. Además, es un recurso secundario de metales dañinos o pesados generando una contaminación ambiental y un residuo sin valor agregado.

Acorde a las características y los orígenes se producen diversas escorias como subproductos de procesos metalúrgicos, clasificándolas en tres categorías generalmente, en escorias ferrosas, no ferrosas y de incineración.

2.1.1. Escoria ferrosa

a. Escoria de acero

La escoria no ferrosa es proveniente del proceso de fabricación de acero, es un desperdicio de los hornos básicos de oxígeno (BOF slag) y los hornos de arco eléctrico (EAF slag).

A nivel mundial ocupa un rango de producción de 10-20% en peso en la producción de acero. En la tabla 1, se muestra la producción de escoria de acero en diferentes países. (Huiting Shen, 2003).

Tabla 1

Producción de escorias de acero en diferentes países

País	Millones de toneladas (BOF + EAF)
Europa	12
USA	8
China	14.07

CONTINUA



Japón 12.6

Fuente: (Huiting Shen, 2003).

Composición física y química de la escoria de acero

La escoria de acero presenta una densidad que esta entre 3.3-3.6 g/cm³, además tiene una contextura dura y muy resistente al desgaste gracias a su alto contenido de hierro (Fe). Su estructura consiste principalmente en: SiO₂, CaO, Fe₂O₃, P₂O₅, FeO, MnO, MgO, Al₂O₃.

De acuerdo con el tipo de horno, grados de acero y método de pretarataamiento, la composición química de la escoria varía. En la tabla 2, se observa la composición química en general de las BOFS (Escoria de horno básico de oxígeno) y EAFS (Escoria de horno de arco eléctrico)

Tabla 2

Composición química de la escoria de acero

% de Óxidos / Escorias	BOFS	EAFS
CaO	45-60	30-50
SiO₂	10-15	11-20
Al₂O₃	1-5	10-18
Fe₂O₃	3-9	5-6
FeO	7-20	8-22
MgO	3-13	8-13
MnO	2-6	5-10
P₂O₅	1-4	2-5

Fuente: (Huang Yi, 2012).

b. Escoria de horno de arco eléctrico (Electric Arc Furnace Slag)

La EAFS, proviene de la fabricación de acero que se compone de dos etapas:

La primera denominada fusión o metalurgia primaria, donde se produce la fusión de las materias primas, es decir, la chatarra de hierro dulce o acero, mineral de hierro y ferroaleaciones. Interviene la etapa de oxidación, para eliminar impurezas de Manganeso y Silicio, también la desfoforación y la formación de escoria donde se acumula todas las impurezas. Al final se obtiene las denominadas escorias negras. (Cedex, 2013).

La etapa de afino constituye en eliminar los óxidos metálicos, la desulfuración y la descarbonación del acero. El presente líquido, se alimenta al horno-cuchara junto a una escoria blanca, siendo agitando con un agente inerte (argón). (Cedex, 2013).

La composición química está condicionada por el tipo de chatarra utilizada, el tratamiento del proceso y las variables de operación del proceso. La producción de escoria resulta del tratamiento de los gases de salida del horno de arco eléctrico (EAF) y oscilan entre 15000 y 25000 toneladas por año. En la tabla 3, se detalla el porcentaje de contenido de óxidos presentes en la EAF.

Tabla 3
Composición química de la EAF

Óxidos	Porcentaje (%)
CaO	22-60
SiO ₂	11-37
FeO	0.5-4
Fe ₂ O ₃	38
MgO	4-12
Cr ₂ O ₃	1-8
TiO ₂	0.6-2

CONTINUA



MnO	1-4
Al₂O₃	2-8
P₂O₅	0-0.02

Fuente: (Cedex, 2013).

c. Aplicaciones de las escorias

El residuo del proceso de fabricación de acero en hornos de arco eléctrico posee diferentes aplicaciones, según las investigaciones que se ha realizado para establecer el uso potencial de la escoria en diferentes actividades. Indica que se ha demostrado que la escoria puede ser utilizada en la agricultura como propósito para mejorar las condiciones del suelo, también en la industria de la construcción como aditivo para la fabricación del cemento y construcción de carreteras. (Rastovčan).

Según las propiedades físico mecánicas de la escoria indica su uso en la construcción de carreteras como propósitos de: construcción de presas y camas, capas no enlazadas de pavimentos de carreteras (capas de cojinetes y amortiguadores), capas de rodamientos unidos de material de piedra granular, capas asfálticas de pavimento de carretera, ya sea completamente o como aditivo para piedra. (Rastovčan).

La aplicación, básicamente se puede dividir en dos partes, una es la utilización directa en el proceso de fabricación de hierro y acero; y la otra incluye la recuperación de metales. Puede incluirse en los procesos de sinterización, alto horno, o acero para la sustitución de piedra caliza y dolomita. También se recupera el hierro en una cantidad notable, siendo utilizado en el desarrollo de catalizadores de hierro, que conformando parte fundamental de las reacciones químicas en la industria petroquímica, como se da en la utilización de la reacciones de hidrogenación y deshidrogenación. (Huiting Shen, 2003).

2.1.2. Lixiviación

a. Generalidades

La lixiviación es el proceso u operación unitaria que tiene la finalidad de

extracción o remoción de un componente soluble denominado como soluto contenido en un sólido mediante la utilización de un solvente afín para el elemento o componentes a lixiviar. En sí, los solutos de interés se difunden hacia la solución acuosa, separándose del componente sólido original.

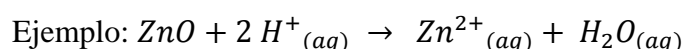
Es un proceso fundamental de la hidrometalurgia y su objetivo es disolver en forma total o parcial un sólido con el fin de recuperar varios elementos metálicos contenidos en una muestra. La solución disolvente y el mineral son los elementos principales que conforman una lixiviación.

Acorde al tratamiento del mineral el proceso de lixiviación puede ser indirecto o directo; la lixiviación directa es cuando el mineral nativo está en contacto directamente con el disolvente, en cambio la lixiviación indirecta es cuando existe un pretratamiento del material modificando el contenido del material al fin de conseguir un producto soluble al estar en contacto con el disolvente.

Existen ecuaciones químicas correspondientes a diferentes tipos de lixiviación y se las detalla a continuación:

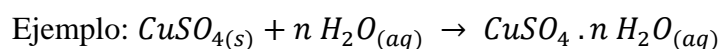
Disolución ácida

Es aplicado a gran parte de óxidos metálicos existentes en la naturaleza. El ácido más utilizado es el sulfúrico, debido a su gran poder disolvente, bajo costo, disminución de pérdidas durante la manipulación, además de la disponibilidad y sus características químicas y físicas.



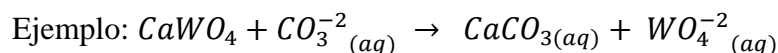
Disolución de sales

Por lo general es aplicado en yacimientos con sales minerales que se disuelven fácilmente en agua, un ejemplo, es la mena que puede ser sometido a un proceso previo que transforme los minerales a sales solubles en agua.



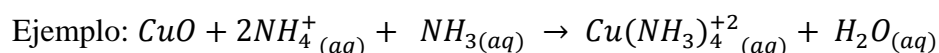
Intercambio Básico

Este tipo de reacciones generan un nuevo sólido insoluble en los residuos.



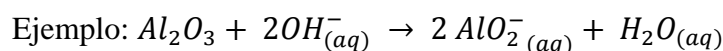
Disolución con formación de Iones Complejos

Es utilizado industrialmente en la lixiviación de concentrados de cobre sulfurados, porque la formación de iones complejos aumenta la solubilidad de sales poco solubles con una gran selectividad.



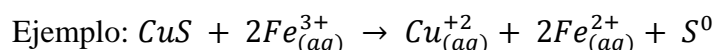
Disolución Alcalina

Se aplica a menas consumidoras de ácido sulfúrico, por ejemplo menas de carbonatos de calcio.



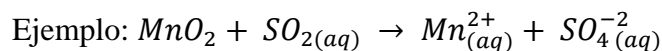
Lixiviación con oxidación

Se emplea en la lixiviación de sulfuros y algunos metales, y los agentes más utilizados son Fe^{3+} y O_2 .



Lixiviación con reducción

Se puede utilizar en minerales que son más solubles en sus estados de valencias inferiores.



En el caso del hierro se utiliza una disolución ácida, teniendo en cuenta que para cualquier sistema de lixiviación es inevitable la co-disolución de otros elementos e impurezas, generándose soluciones poli-iónicas que deben ser purificadas antes de recuperar el hierro desde las soluciones.

2.1.3. Lixiviación ácida

La lixiviación ácida es el proceso más utilizado para la recuperación de metales presentes en escorias de los procesos de fabricación de acero, empleando una solución ácida para llevar a cabo la extracción líquido sólido.

La rentabilidad de esta operación va a estar determinada por el consumo de un ácido y el porcentaje de recuperación del metal. La concentración es un parámetro fundamental en el proceso, ya que al aumentar la concentración de ácido en las soluciones lixiviantes impulsa una mayor recuperación de metales.

El proceso de lixiviación en solución ácida es una disolución selectiva de constituyentes de un mineral en la solución, mediante un proceso de reacción y de transporte de materia, además consiste en la remoción de una o varias sustancias solubles, mediante la acción de un agente lixivante que disuelve la sustancia o metal de interés. (Valero, 2011).

Según el pH de la solución la lixiviación se puede dividir en ácida o neutra, es decir mayor o menor a 4,5. Una solución ácida es alcanzada con un exceso de ácido en adición al material a lixiviar, donde se obtiene gran cantidad de impurezas en la solución lixiviada. Una solución neutra se debe a un exceso del material y deficiencia de ácido, generando pocas impurezas y conllevando a un mayor tiempo en el proceso.

El proceso de lixiviación puede ser colectivo o selectivo debido a la extracción de los minerales. La lixiviación selectiva es la separación de un mineral de interés de un conjunto inicial en la muestra a lixiviar, mientras que la lixiviación colectiva es la disolución de varios minerales existentes en el material. Para ambos procesos los parámetros fundamentales son la concentración de ácido, la cantidad de material y sus propiedades, garantizando una disolución de interés.

Los parámetros que garantizan un proceso eficiente son termodinámicos y cinéticos. En los factores cinéticos interviene la velocidad de dilución y el tiempo, ya que genera impurezas que son insolubles en el disolvente. Los factores termodinámicos son la temperatura del proceso, concentración del disolvente y otros que se puede distinguir en un diagrama de Pourbaix.

2.1.4. Mecanismo del proceso de lixiviación

El mecanismo de lixiviación es un conjunto de etapas donde interviene una partícula del material al estar en contacto con el disolvente. En la figura 1, se observa las etapas para una partícula esférica, las mismas que se describen a continuación:

1. Difusión del agente lixivante hacia la superficie de la partícula, atravesando la capa límite.
2. Difusión del agente lixivante hacia la zona de reacción, al interactuar en el interior de la partícula.
3. Reacción química.
4. Difusión del mineral soluble hacia la superficie de la partícula.
5. Difusión del mineral soluble a la concentración de la solución a través de la capa límite.

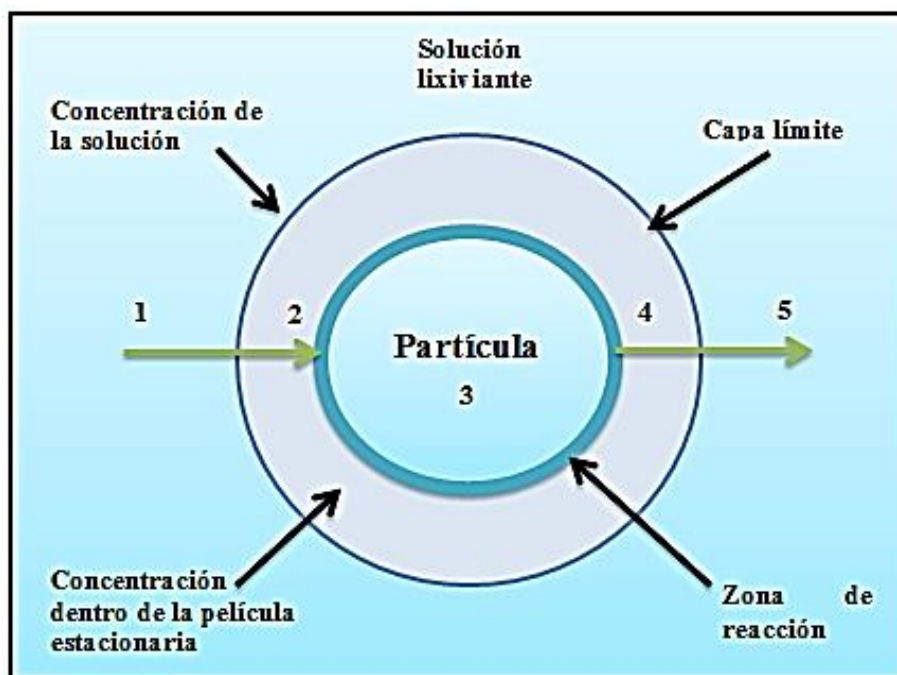


Figura 1. Difusión a través de una película estacionaria que rodea a la partícula.

Fuente: (Ibujés, 2011).

El conjunto de estas etapas son fundamentales para determinar la velocidad del proceso de lixiviación, que en un inicio va a ser alta debido a la inexistencia de

los fenómenos de difusión y a la reacción química que ocurre en la superficie de la partícula, mientras que al transcurrir el tiempo la velocidad de reacción decrece, ya que la zona donde se produce la reacción se va alejando de la partícula, por ende el agente lixivante y el material necesitan de un tiempo mayor para difundirse en el interior de la partícula.

En el mecanismo de reacción la velocidad de lixiviación puede ser controlada por: la velocidad de reacción entre el agente lixivante y el mineral, donde los productos tardan en difundirse debido a la zona formada alrededor de la partícula y la velocidad de difusión del agente lixivante a través del sólido, donde la difusión del agente lixivante se vuelve lento por su complicada difusión. (Ibujés, 2011).

Los casos del mecanismo de reacción se pueden activar o desactivar de acuerdo al contacto que existe entre el agente lixivante y la partícula, además de la temperatura. Por lo general, en el proceso de lixiviación se añade un dispositivo que permita un mayor contacto entre la partícula y el agente lixivante, como lo es un agitador, teniendo en cuenta que aun así existirá partículas tan finas disueltas la solución, que no se verán afectadas, generando problemas cinéticos en el proceso.

El tamaño de partícula es considerable en el proceso de la lixiviación, ya que permite aumentar o disminuir la interacción entre el soluto y el disolvente, entre más pequeña sea la dimensión de la partícula más contacto existirá entre el agente lixivante y el mineral, reduciendo el tiempo de operación y generando la liberación del componente a lixiviar.

La temperatura es un parámetro muy importante que determina la solubilidad con respecto a los componentes metálicos de interés del material a lixiviar, por lo que se suele trabajar a mayor temperatura que la del ambiente, considerando que tampoco es factible trabajar en rangos altos a la de su punto de ebullición, ya que se produce la evaporación de la misma y se disminuye la eficiencia del proceso. También, ayuda en la aceleración de las reacciones involucradas en el proceso incrementando la concentración de los productos.

2.1.5. Diagrama de Pourbaix del hierro.

Los diagramas de Pourbaix son un esquema grafico conocido como diagrama

Eh – pH o predominancia - área, que relaciona el potencial redox en función del pH proporcionando información de las especies termodinámicamente estables para un elemento dado, en un determinado rango enmarcado en el voltaje y el pH. (CARRIAZO J-G, 2007).

Por lo general, estos diagramas presentan el potencial redox en el eje vertical mientras que en el eje horizontal se visualiza el pH (potencial hidrógeno) que corresponde al logaritmo negativo de la concentración de los iones hidrógeno involucrados en la solución donde se da la reacción.

Estos diagramas predicen el desarrollo de los diferentes elementos generados en distintas fases y reacciones, que se puede visualizar en el esquema, pero no la velocidad con que se desarrollan, generando una gran limitación de utilización. La velocidad puede variar de acuerdo al control de variables y limitaciones de transferencia de masa, presentando valores altos y bajos.

Las líneas limitantes de las diferentes zonas de los elementos o compuestos observados en el gráfico varían de acuerdo a parámetros añadidos al Eh – pH, como la temperatura, concentración de iones en la solución y presión del sistema, como se puede visualizar en la figura 2, un ejemplo de hierro con azufre.

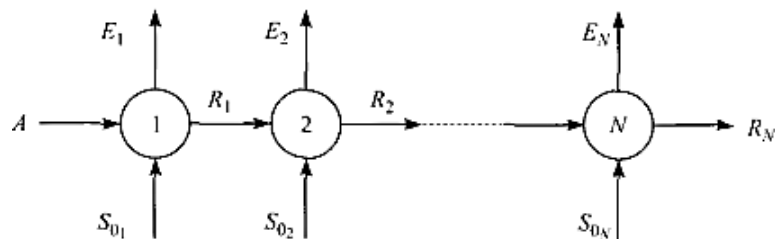


Figura 3. Representación esquematizada de la extracción sólido líquido en N etapas de equilibrio, con porciones distintas del mismo disolvente.

Fuente: (Cuesta, 2004).

La realización de los balances de materia global y de componente, para cada una de las etapas de contacto, se describe en las siguientes ecuaciones:

Etapas 1:

$$S_{01} + A = E_1 + R_1 = T_1$$

$$z_{r1} = \frac{A * x_A + S_{01} * y_{S0}}{A + S_{01}}$$

$$S_{01} = A \frac{x_A - z_{r1}}{z_{r1} - y_{S0}}$$

$$E_1 = T_1 \frac{z_{r1} - x_1}{y_1 - x_1}$$

Etapas 2:

$$S_{02} + R_1 = E_2 + R_2 = T_2$$

$$z_{r2} = \frac{R_1 * x_1 + S_{02} * y_{S0}}{R_1 + S_{02}}$$

$$S_{02} = R_1 \frac{x_1 - z_2}{z_{r2} - y_{S0}}$$

$$E_2 = T_2 \frac{z_{r2} - x_2}{y_2 - x_2}$$

Etapas 3:

$$S_{03} + R_2 = E_3 + R_3 = T_3$$

$$z_{r2} = \frac{R_2 * x_2 + S_{O_3} * y_{S_0}}{R_2 + S_{O_3}}$$

$$S_{O_3} = R_2 \frac{x_2 - z_{r3}}{z_{r3} - y_{S_0}}$$

$$E_3 = T_3 \frac{z_{r3} - x_3}{y_3 - x_3}$$

En caso de ser más etapas el cálculo continúa sucesivamente.

2.1.7. Factores a controlar en el proceso de lixiviación.

Se pueden analizar distintas variables operacionales en la lixiviación. Las principales son:

Concentración del agente lixivante

La concentración del agente lixivante es una de las fuerzas impulsoras más importantes ya que de acuerdo a su pH pueden ser básicas o ácidas. En este caso, la acidez de la solución va a permitir el contacto entre el mineral y agente lixivante, logrando una mejor interacción y una recuperación efectiva. La concentración del ácido en la solución impulsa la cinética de la recuperación del mineral deseado, también permite que no se disuelva otras impurezas en la solución de acuerdo a otros parámetros controlados en el proceso. (Valero, 2011).

Tiempo de lixiviación

Es una variable que está determinada por la cinética de lixiviación del mineral de acuerdo al contacto con el agente lixivante. El tiempo estima la duración del proceso de lixiviación, indicando que tan demorado puede ser, además del periodo en donde se da la recuperación elevada del mineral deseado y que tan rentable puede ser.

Temperatura del proceso

La temperatura incrementa la solubilidad del mineral con el agente lixivante logrando determinar la condición más óptima para la recuperación del metal de interés, además aumenta el coeficiente de difusión del ácido en las partículas del

mineral, lo que provoca una mayor velocidad de extracción. Sin embargo hay que considerar en que rango se desarrolla la operación, porque puede provocar la evaporación del agente lixivante y disminuir la eficiencia del proceso.

Granulometría

La granulometría hace referencia al tamaño de partícula del mineral, considerando que entre más fina sea, mejora la cinética de lixiviación y además existe un mejor contacto con el agente lixivante. Al tener un mineral no tan fino se realiza procesos de molienda, trituración y tamizado logrando conseguir un diámetro adecuado para desarrollar el proceso.

Velocidad de lixiviación

Es la rapidez con que el mineral sólido se disuelve en la solución del agente lixivante con determinada concentración. La velocidad de transferencia de masa desde la superficie sólida de la partícula a la solución es el factor que controla la totalidad del proceso.

2.1.8. Importancia Económica de la recuperación de hierro

La tecnología con el pasar de los años ha ido evolucionando, logrando una mejora en la rentabilidad del proceso de recuperación de un mineral en función de su composición química del material. El hierro es un elemento de relativa abundancia en la corteza terrestre.

El uso de hierro es más común en la obtención de aceros estructurales, hierro fundido, hierro forjado, para la fabricación de diversas maquinarias industriales con un fin en particular. Otros usos del hierro y de sus compuestos es la fabricación de tintes, abrasivos e imanes. El hierro comercial contiene otros elementos como el carbono o diferentes impurezas que alteran sus propiedades físicas para la producción de acería.

Los compuestos de hierro pueden formarse debido a la valencia con la actua, las condiciones y su aplicabilidad algún fin deseado. En la tabla 4, se observa diferentes compuestos de hierro, sus componentes principales y sus usos en la industria, abarcando un 95% de todo el tonelaje de metal producido en el mundo.

(Lenntech, 2017).

Tabla 4
Comercialización de los compuestos de hierro

Compuesto de hierro	Componentes principales	Usos	Propiedades
Hierro galvanizado	Recubrimiento de hierro y zinc	Carrocerías de vehículos de motores	Resiste a la oxidación Maleable
Hierro fundido	Hierro con un 5% de carbono, y en ciertos casos de 1-3% de silicio	Hornos, motores cilíndricos, cilindros, campamentos	Se oxida fácilmente, además es un material duro y quebradizo
Acero	Hierro con un contenido de carbono inferior al 1%	Edificios, maquinaria, latas, transporte y contenedores electrodomésticos	No se oxida Maleable
Acero inoxidable	Hierro, carbono, cromo y níquel	Piezas de vehículos Motores Equipos de hospitales	No se oxida Maleable
Herramientas de acero	Hierro, carbono, vanadio, cromo, tungsteno y/o molibdeno	Herramientas de corte	Muy duro Quebradizos
Óxidos de hierro	Óxidos de hierro	Industria química o plantas petroquímicas	Catalizadores precursores en polímeros y mejora de calidad de combustibles

CONTINUA



Hierro radioactivo	Fe^{59}	Medicina	Elemento marcador en investigaciones de metalurgia y bioquímica
---------------------------	-----------	----------	---

La utilización de compuestos de hierro es bien alta y diversa en la industria, además los diferentes usos de los compuestos de hierro radica altamente en la fabricación de acero con alto consumo siendo China el principal consumidor de hierro a nivel mundial con un incremento del 56,5% al 68.8% en los últimos años. (Oyanader, 2013).

El alto consumo de hierro ha incrementado la producción mundial del mineral de hierro como se muestra en la figura 4, la participación de los países mayoritarios en la producción de mineral de hierro. Siendo Australia el país más productor con 41% de hierro seguido por Brasil con un 21% de la producción mundial. (Oyanader, 2013). Australia produce actualmente 811 millones de Toneladas métricas seguidas de Brasil que es la mitad de esta producción.

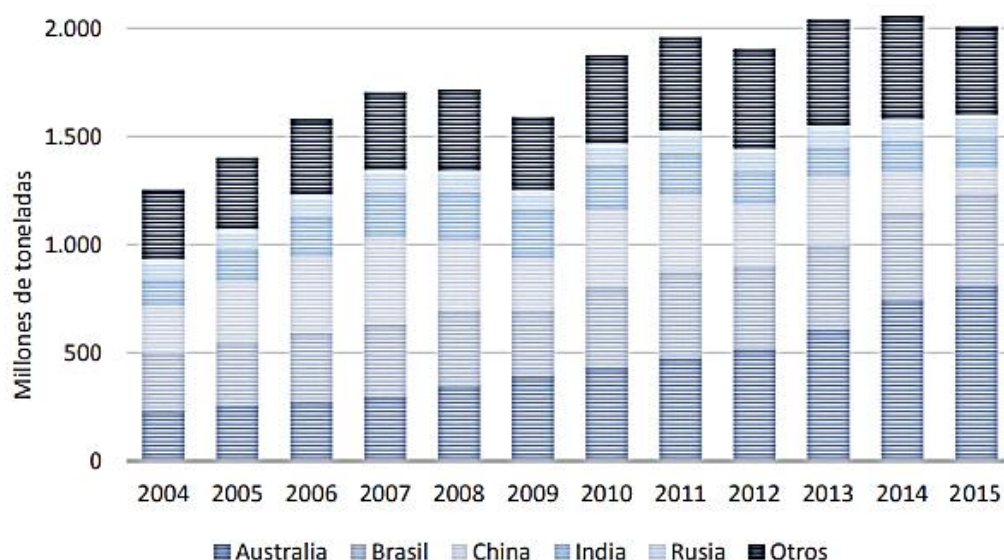


Figura 4. Producción mundial de mineral de hierro.

Fuente: (Oyanader, 2013).

En la figura 5, se observa la evolución del precio del hierro desde el 2010, presentando una tendencia entre altos y bajos de acuerdo al período, manteniendo

actualmente un precio de \$55,2 y \$54 por tonelada.

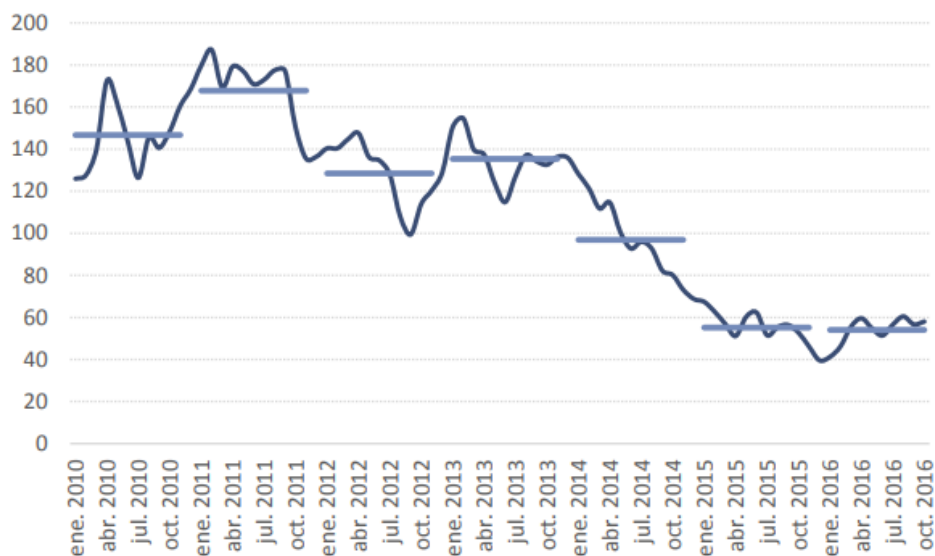


Figura 5. Evolución del precio del mineral de hierro (\$/ton)

Fuente: (Steel, 2011).

De acuerdo a estas graficas se indica que el consumo del hierro es muy elevado lo que indica que es de suma importancia para la industria, con fines específicos.

Para muchos procesos con los que se trabaja en la industria petroquímica se emplea reactivos para la transformación de la materia. Hoy en día estos reactivos son reemplazados por catalizadores menos dañinos al medio ambiente y de menor costo, por ende se indaga en nuevos catalizadores con nuevos materiales como son los óxidos de hierro, ya que permite cumplir diversas funciones convirtiéndolos en materiales óptimos para la catálisis y contribuyendo así con la química ambiental.

2.1.9. Diseño experimental

El diseño experimental es una temática con varios parámetros y un procedimiento de planeación y análisis estadístico para evaluar los resultados de un proceso, con el objetivo de evaluar y obtener conclusiones validas de acuerdo a los factores que han intervenido en el experimento y su manera de aplicabilidad. Es necesario comprender que es un proceso para indagar en un buen diseño experimental ya que es la transformación de variables de entrada y salidas mediante factores controlables o no controlables como se puede identificar en la figura 6.

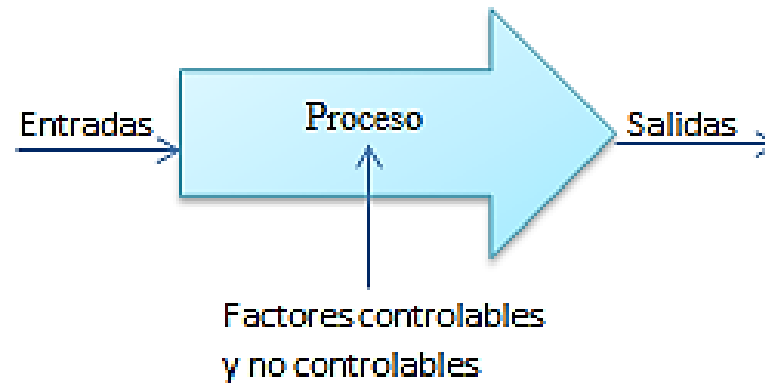


Figura 6. Modelo general de un proceso

Fuente: (Montgomery D. C., 2004)

La figura 6 presenta las entradas y factores que modifican la salida o representa la evaluación del proceso. Las variables controlables pueden variar en el diseño obteniendo el papel clave para una respuesta óptima, mientras que las variables no controlables pueden ser responsables de la inconsistencia del rendimiento del producto. Es importante determinar los parámetros óptimos del proceso para maximizar el resultado, especialmente en nuevos procesos de desarrollo de productos. (Jiju, 2014).

El diseño experimental es considerado como parte fundamental en un proyecto científico, ya que se utiliza para evaluar diferentes problemas que surgen en un proceso con una serie de actividades con el fin de mejorar el rendimiento de un proceso de manufactura, la reducción de tiempo y minimización de costos.

La optimización de un proceso en un diseño experimental es una herramienta a determinadas condiciones, para observar los efectos que puede surgir, con el objetivo de mejorar por completo la realización del experimento causado por las variables independientes, con una alta precisión de la relación causa efecto. Por lo tanto, es indispensable escoger bien las variables independientes para realizar el análisis del proceso y observar el resultado en las variables dependientes. (Feliberto, 2010).

El objetivo de un diseño experimental según (José Alberto Montoya, 2011) es obtener información clara, suficiente y concisa que se pueda controlar o mejorar, además de darle una validez a la investigación, teniendo en cuenta parámetros como

aleatorización, independencia de la muestra, simplicidad, réplicas y selección de muestras o variables. Los parámetros de un proceso me indican los resultados que tan viables y efectivos pueden ser.

2.1.10. Selección del diseño experimental

El diseño experimental es una prioridad en el desarrollo de una investigación, con la finalidad de modificar u optimizar una línea de proceso en la investigación planteada, esperando resultados óptimos y deseables para el usuario.

Box y Wilson en los años 50 desarrollan una metodología para la aplicación en procesos químicos, denominada superficie de respuesta (MSR) por la perspectiva grafica que se genera por medio de un modelo matemático. Se utiliza mucho en textos sobre quimiometría. (Myers, Montgomery, & Anderson-Cook, 2016).

La MSR emplea funciones polinomiales para describir, modelar, explorar, desplazar, con una serie de técnicas matemáticas y estadísticas que se basan en modelos empíricos en el diseño experimental hasta llegar a la optimización del proceso.

La MSR presenta una serie de fases cuando se trata de optimizar un proceso, las cuales son: (1) selección de variables independientes de mayor efecto en el proceso y la delimitación la región experimental, conforme a la experiencia y el objetivo esperado por el usuario, (2) elección del diseño experimental y desarrollo de la investigación acorde a la matriz experimental seleccionada, (3) procedimiento estadístico y matemático de los datos experimentales obtenidos mediante el ajuste de una función polinomial, (4) evaluación del modelo, (5) verificación de la región optima, caso contrario realizar un desplazamiento óptimo, (6) obtener resultados óptimos para las variables estimadas. (Almeida Bezerra, Santelli Erthal, Oliveira Padua, Silveira Villar, & Amélia Escaleira, 2008).

La metodología de Superficie de Respuesta utiliza técnicas para interpolar o aproximar las variables de un diseño, estas pueden ser lineal, no lineal, estocástico, polinomial, entre otras. Se crea una interpolación o aproximación de una hipersuperficie n-dimensional en el espacio dimensional asignado por el número de variables más la función objetivo para ser analizada u optimizada, con el objetivo de

realizar una optimización rápida basada en la evaluación analítica de la función y la información recopilada del proceso siendo necesario y suficiente para un resultado exacto y óptimo. (Cavazzuti, 2013).

CAPÍTULO III

3. METODOLOGÍA

El presente trabajo de investigación tiene por objetivo la recuperación de hierro de escoria y evaluación del ácido nítrico como solvente en el proceso de lixiviación con diferentes parámetros y metodología explicada en los siguientes tópicos.

Para la caracterización fisicoquímica de la escoria, se sometió a una reducción de tamaño con el uso de molinos de rodillos y de bolas para lograr un tamaño de partícula menor a 2 mm. El material se homogenizó para luego ser utilizado en los ensayos posteriores.

Los ensayos de lixiviación se desarrollan en un lecho agitado a 750 revoluciones por minuto con la ayuda de un agitador magnético y una plancha de calentamiento, modificando parámetros como la temperatura, porcentaje de sólidos, concentración de ácido nítrico en la solución y tiempo de residencia en el proceso que se desarrolla con ácido nítrico HNO_3 como solvente.

En el proceso de lixiviación se obtuvo una solución fuerte y una solución débil producto de la filtración de la pulpa, además de una torta remanente. La solución fuerte es la que posee mayor concentración del mineral de interés de la escoria y la solución del lavado es de menor concentración ya que es producto de la filtración de la pulpa con agua destilada.

En la figura 7, se presenta el esquema de la metodología aplicada para el tratamiento y proceso de lixiviación de la escoria.

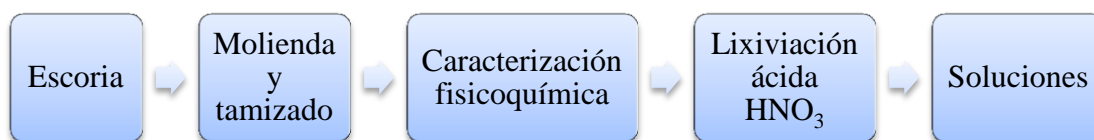


Figura 7. Esquema de la metodología aplicada a la escoria.

3.1. Materiales y equipos

3.1.1. Reactivos

Las especificaciones de los reactivos que se utiliza en el proyecto de investigación se detallan en la tabla 5.

Tabla 5
Reactivos empleados

Reactivo	Especificaciones
Ácido nítrico	Proveedor: Sigma Aldrich ® Pureza: 69%
Ácido clorhídrico	Proveedor: Sigma Aldrich ® Pureza: 37%
Ácido fluorhídrico	Proveedor: Sigma Aldrich ® Pureza: 40%
Peróxido de hidrógeno	Proveedor: Sigma Aldrich ® Pureza: 50%
Agua destilada	
Escoria	Escoria de acería

3.1.2. Equipos

En el presente trabajo de titulación se utilizaron los equipos y materiales disponibles en la Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería Química y Agroindustrial, Departamento de Metalurgia Extractiva (DEMEX), detallándolos a continuación en la tabla 6.

Tabla 6
Equipos y materiales empleados

Equipos y materiales	Especificaciones
Fluorescencia de rayos X	S8 Tiger Programa de Spectra Plus
Espectrofotómetro de Absorción Atómica	Perkin Elmer A. Analyst 300
Plancha de calentamiento	Thermolyne nuova II

CONTINUA



Estufa	MEMMERT
Dispositivo para Eh-pH	HANNA pH & ORP (HI 98121)
Molino de rodillos	
Molino de bolas	
Tamices	Tyler
Vibrotamiz	ATM ARROW
Pulverizador	SIEB TECHNIK
Agitador magnético	
Equipo para el agua destilada	WS (Water Still) 8000
Sorbona	C 2002
Balanza analítica	SARTORIUS TE1245
Vasos de precipitación	100, 250, 600 mililitros
Barrilla de agitación	
Probeta	10, 50, 100, 250 mililitros
Pipetas	1, 5, 10, 25 mililitros
Pro pipetas	

3.2. Caracterización fisicoquímica de la escoria

Para la caracterización fisicoquímica del material se realizó una separación de partículas mayores a 2 mm en un tamiz vibratorio, con el fin de separar material no deseado y de diámetro muy grande. Posteriormente, se ejecutó una reducción de tamaño mediante la utilización de un molino de rodillos y un molino de bolas con el fin de obtener un tamaño de partícula menor a 2 mm.

El material al pasar por la molienda, se deposita y se lava en un recipiente adecuado al volumen utilizado de agua, dejando que decante el sólido durante 1 día, para realizar un sifonado, con el fin de enviar solo el sólido a la estufa durante 1 día, logrando la evaporación de toda la cantidad contenida en el lavado del material.

Una vez secado el material y con un diámetro inferior a 2 mm, se realizó una homogenización sobre una hoja, ya que disminuye los problemas de segregación del material, siempre y cuando la cantidad es menor a 1 kg, logrando un desplazamiento del material de un lado a otro en un soporte flexible y adecuado como una funda de polietileno.

3.2.1. Caracterización física de la escoria

Para determinar las propiedades físicas de la escoria se realizó unas pruebas de separación magnética, granulometría, en base a metodologías específicas, como se indica a continuación:

a) Análisis granulométrico de la escoria

El análisis granulométrico se realizó con la finalidad de saber el diámetro del material de acuerdo a la metodología estandarizada con tamices Tyler, en la cual consiste una serie de tamices compuestos por mallas estándar ensambladas a un equipo vibromatiz como se puede observar en la tabla 7.

Tabla 7

Serie de tamices usados para el análisis granulométrico de la escoria

Número de malla	Diámetro de orificio de malla (μm)
100	150
150	106
200	75
270	53
325	45
400	38

Para la determinación del tamaño de partícula (d_{80}) correspondiente al 80% del material pasado, se coloca 300 gramos en un tamiz vibratorio en húmedo con la malla n° 100 y n° 400 para saber qué cantidad se deposita en la malla 400 y saber si se continua al análisis granulométrico. De no quedar nada de material en la malla 400, se debe realizar un análisis granulométrico en láser, el cual permite analizar el diámetro de la partícula menor a 38 μm .

Se colocó aproximadamente 90 gramos de muestra en el tamiz superior de la serie. Después de 15 minutos, se recogen las fracciones retenidas en cada tamiz y se procede a pesar (P_{retenido}) para la determinación del d_{80} . El sistema mostrado en la figura 8, se empleó en el análisis.



Figura 8. Equipo de deslamado y tamizado con las mallas utilizadas para el análisis de granulometría

b) Separación magnética de la escoria

Para la separación magnética del material se procede a tomar una cantidad de 4 kg de escoria molida y de diámetro inferior a 2 mm. El equipo óptimo para realizar esta separación es un imán de neodimio. El imán es colocado adentro de una funda plástica para pasar sobre la superficie de la muestra, logrando el contacto del imán con el material magnético contenido en la escoria y siendo depositado en otro recipiente.

3.2.2. Caracterización química de la escoria

Para la caracterización química de la escoria se realizó la determinación de pH, concentración de metales mediante el análisis químico, en el equipo de Fluorescencia de rayos X S8 Tiger, con el programa Spectra Plus.

a) Determinación de la composición química de escoria

Para el análisis semicuantitativo de la muestra de escoria en el equipo de fluorescencia de rayos X, se siguió el siguiente procedimiento.

- Se pesa 100 gramos de escoria
- Se pulveriza la muestra en un pulverizador SIEB TECHNIK
- Se coloca 10 gramos de escoria pulverizada logrando una pastilla para depositarlo en el equipo de fluorescencia de rayos X y se realiza el análisis elemental mediante el programa SPECTRA PLUS, con la finalidad de

conocer el porcentaje de Fe.

3.2.3. Ensayos de lixiviación ácida de la escoria

Una vez caracterizada la muestra de escoria se desarrolló el proceso de lixiviación, en un reactor de lecho agitado mediante el uso de un agitador magnético (750 revoluciones por minuto), variando parámetros como el porcentaje de sólidos, temperatura del proceso, tiempo de residencia y concentración del ácido nítrico que actúa como agente lixivante.

El proceso de lixiviación se realizó en una plancha de calentamiento Thermolyne nuova II, ya que me permite variar de temperatura y control de las revoluciones por minuto en los ensayos, logrando la compensación de dos variables importantes en el proceso en un solo equipo.

Finalizado el proceso de lixiviación se procede a filtrar las soluciones mediante un papel filtro colocados en un embudo, con el fin de obtener una solución fuerte, es decir rica en el mineral deseado y una solución débil, que contiene una menor concentración del mineral en la solución, ya que es producto de un lavado con un volumen de agua destilada acorde a la pulpa.

Además se obtiene una torta, la cual es lavada con agua destilada y enviada a una estufa MEMMERT logrando evaporar todo el contenido de agua y recoger la cantidad de sólido restante del ensayo con ácido nítrico y modificando las variables.

En la figura 9, se muestra el esquema del procedimiento aplicado a la escoria para recuperar hierro.

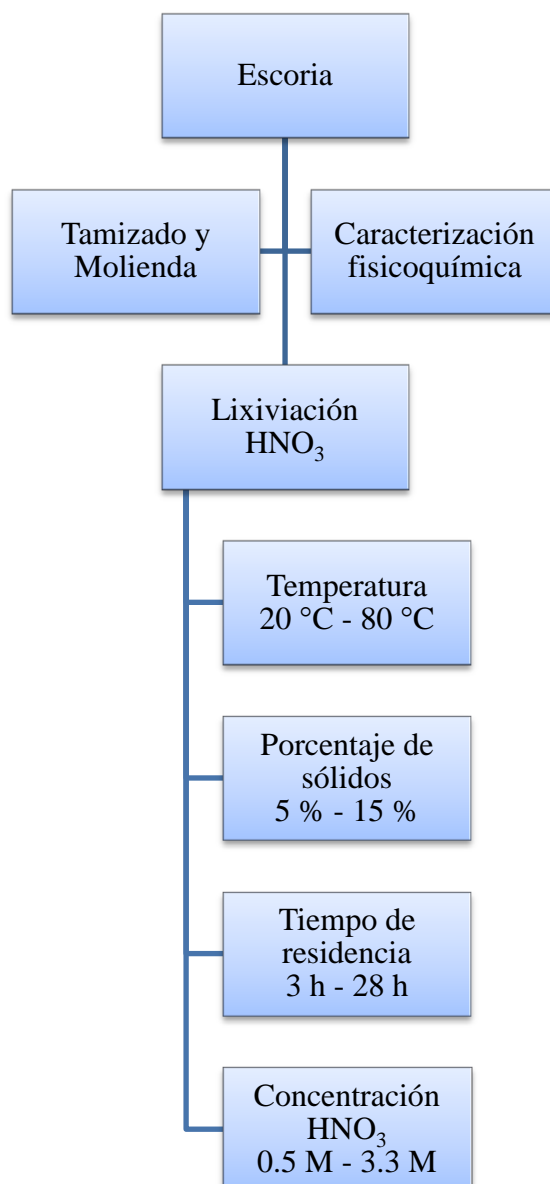


Figura 9. Diagrama de la metodología aplicados para recuperar hierro a partir de la escoria

3.2.4. Procedimiento para ensayos de lixiviación estándar para la escoria

A continuación se presenta los pasos que se realizó en el proceso de lixiviación para la escoria.

- a) Se preparó soluciones con concentraciones de 1, 2 y 3 molar del agente lixivante en 250 mililitros de agua, con una determinada cantidad de escoria entre 3 y 60 gramos, para lograr una pulpa de 5, 10 y 15 % de sólidos.

- b)** Se inserta un agitador magnético en el material apropiado a desarrollarse la lixiviación, logrando un valor constante de 750 revoluciones por minuto en la plancha de calentamiento y agitación Thermolyne nuova II. Para un control de temperatura se utiliza un matraz erlenmeyer acoplado un termómetro de mercurio.
- c)** Transcurrido el tiempo del proceso de lixiviación (3-24 horas), se filtró la pulpa por medio de un papel filtro cualitativo y cuantitativo de abertura de poro inferior de 0,10 mm y 0,01 mm, respectivamente, con el fin de obtener una solución fuerte libre de impurezas y más clarificado.
- d)** Se registró el volumen de la solución fuerte filtrada y se analizó en el equipo Perkin Elmer A. Analyst 300, de absorción atómica la concentración de hierro.
- e)** Se lavó la torta sobrante del filtrado de la solución fuerte con un volumen de agua destilada (100-150 ml) y se procede a filtrar nuevamente con el papel filtro cualitativo y cuantitativo para obtener una solución débil.
- f)** Se registró el volumen de la solución débil filtrada y se analizó en el equipo Perkin Elmer A. Analyst 300, de absorción atómica la concentración de hierro.
- g)** Se lava y se deposita la torta sobrante del filtrado de la solución débil con un volumen (200 – 600 ml) de agua destilada en una bandeja.
- h)** Transcurrido las 8 horas de decantación del sólido en la bandeja se realiza un sifonado.
- i)** Se secó la torta sifonada en una estufa MEMMERT a 70 °C durante 48 horas y se registró su peso.
- j)** Se calculó el porcentaje de recuperación de hierro con los resultados de los análisis de absorción atómica de las soluciones teniendo en cuenta la cantidad de hierro en un inicio presente en la escoria.

Se consideró los análisis de fluorescencia de rayos X en el EQUIPO DE

FLUORESCENCIA DE RAYOS X iniciales para el cálculo del porcentaje de recuperación. Además se desarrolló un diseño experimental con el fin de optimizar y validar el proceso de lixiviación de hierro proveniente de escoria en contacto con el ácido nítrico como agente lixivante.

Se obvio la disgregación acida y el análisis de las tortas de cada ensayo, presente en el diseño experimental, debido a la dificultad de disgregación de la misma. El problema radica en que existe gran cantidad de material insoluble y demasiado consumo de ácidos en el procedimiento de disgregación ácida que normalmente se utiliza en distintos materiales.

3.3. Lixiviación ácida de la escoria

Para el proceso de lixiviación ácida de escoria se realizó varios ensayos con el fin de recuperar hierro, modificando parámetros como la temperatura, porcentaje de sólidos, tiempo y concentración del agente lixivante. Las condiciones para el proceso se observa en la tabla 8.

Tabla 8

Condiciones experimentales para los ensayos de lixiviación de escoria

Tipo de muestra	Escoria de acería		
Velocidad de agitación (rpm)	750		
Agente lixivante	HNO ₃		
Temperatura de lixiviación (°C)	25	47,5	70
Tiempo de lixiviación	8	16	24
Porcentaje de sólidos (%)	5	10	15
Concentración de ácido (M)	1	2	3

El procedimiento realizado para los ensayos de lixiviación son expuestas en el punto 3.2.4 con las condiciones presentadas en la tabla 8.

3.3.1. Lixiviación de la escoria con ácido nítrico a diferentes temperaturas

Los ensayos de lixiviación acida de escoria se realizaron a diferentes temperaturas con el fin de investigar la influencia de la misma en el proceso. En la tabla 9, se resume las diferentes temperaturas a la que se trabajó.

Tabla 9**Temperaturas experimentales para los ensayos de lixiviación de escoria**

Tipo de muestra	Escoria de acería		
Velocidad de agitación (rpm)	750		
Agente lixivante	HNO ₃		
Temperatura de lixiviación (°C)	25	47,5	70

3.3.2. Lixiviación de la escoria con diferentes soluciones de ácido nítrico

Los ensayos de lixiviación acida de escoria se realizaron con diferentes soluciones de ácido nítrico (mol/L) con el fin de investigar la disolución de hierro en la solución del agente lixivante. En la tabla 10, se resume las diferentes soluciones de ácido nítrico a la que se trabajó.

Tabla 10**Concentración del ácido nítrico para los ensayos de lixiviación de escoria**

Tipo de muestra	Escoria de acería		
Velocidad de agitación (rpm)	750		
Agente lixivante	HNO ₃		
Concentración de ácido (M)	1	2	3

3.3.3. Lixiviación de escoria variando la cantidad de sólidos

Los ensayos de lixiviación acida de escoria se realizaron con diferente cantidad de escoria (gr) con el fin de investigar el comportamiento del agente lixivante en la pulpa que se forma en el proceso de lixiviación. En la tabla 11, se resume los porcentajes de sólido con las que se va a desarrollar el proceso de lixiviación ácida.

Tabla 11**Porcentaje de sólido para los ensayos de lixiviación de escoria**

Tipo de muestra	Escoria de acería		
Velocidad de agitación (rpm)	750		
Agente lixivante	HNO ₃		

CONTINUA



Porcentaje de sólidos (%)	5	10	15
----------------------------------	---	----	----

3.4. Diseño experimental para la lixiviación de escoria

Para el proceso de lixiviación se procedió a establecer parámetros que van a influenciar en el desarrollo y cuales posiblemente van a mejorar la interacción del agente lixivante con la escoria. Se estableció un diseño experimental para la optimización del proceso de lixiviación acida mediante la metodología de superficie de respuesta (Response Surface Methodology, MSR) del tipo de Diseño Compuesto reducido de Draper-Lin.

El diseño de Draper-Lin es un diseño compuesto reducido que consiste en reducir el número de corridas por parte del investigador y el costo del proceso de experimentación. Para un diseño de 4 factores con una variable de respuesta se desarrolló 18 corridas que consiste en evaluar las combinaciones de los factores a escoger. De los 18 ensayos a realizar, las combinaciones se escogieron aleatoriamente presentando mayor repetición en los puntos intermedios de los factores, para la formación de la superficie de respuesta.

Para el desarrollo del proceso de lixiviación acida se seleccionaron 4 factores (concentración de HNO_3 , temperatura de lixiviación, porcentaje de sólidos y tiempo de residencia) y como variable de respuesta, el porcentaje de recuperación de hierro en solución, que se relaciona directamente con los factores, los mismos que alteran el resultado del proceso.

Las combinaciones experimentales se resumen en una matriz denominada “Matriz de Diseño”. La matriz de diseño experimental del Diseño Compuesto Reducido de Draper-Lin se desarrolló en el software de STATGRAPHICS Centurion, que se observa en la tabla 11. Esta matriz constata la elección de un bloque de ensayos con 18 corridas, teniendo mayor influencia y repeticiones en los puntos intermedios de los factores. El diseño presenta valores estrellas, donde el factor alfa, α , es la distancia axial que existe de los puntos añadidos por el software a los límites establecidos en el diseño, además los límites son representados como: (-1; 0; 1) inferior, central y superior, respectivamente.

Tabla 12
Matriz de diseño para la lixiviación de escoria

Ensayo	Bloque	T (°C)	HNO ₃ (M)	Tiempo (h)	Sólidos (%)	Recuperación de hierro en solución (%)
1	1	47,5	2	16	3	Y1
2	1	70	3	24	5	Y2
3	1	47,5	2	16	18,409	Y3
4	1	47,5	0,5	16	10	Y4
5	1	47,5	2	16	10	Y5
6	1	25	1	8	5	Y6
7	1	70	1	8	15	Y7
8	1	70	3	8	5	Y8
9	1	47,5	2	16	10	Y9
10	1	47,5	2	29	10	Y10
11	1	20	2	16	10	Y11
12	1	25	1	24	5	Y12
13	1	70	1	24	15	Y13
14	1	47,5	2	3	10	Y14
15	1	80	2	16	10	Y15
16	1	25	3	24	10	Y16
17	1	47,5	3,6	16	15	Y17
18	1	25	3	8	15	Y18

La tabla 12, presenta la combinación de los factores del proceso de lixiviación acida sin ningún resultado. Los resultados serán expresados en porcentaje luego de realizar los cálculos del hierro recuperado en solución.

En la Tabla 13 se muestra los cuatro factores significativos con los límites y el parámetro alfa, α , de los valores a evaluar en el proceso. Se denota como $(-\alpha, -1, 0, +1 \text{ y } +\alpha)$ utilizando el diseño de Draper-Lin rotatable con dos puntos centrales y aleatoria en un solo bloque. El parámetro alfa presenta un valor de 1.68179 a los 4 factores establecidos.

Tabla 13**Factores independientes y sus niveles para el diseño de superficie de respuesta**

Factores independientes	Valores				
	α	-1	0	1	α
Temperatura (°C)	20	25	47,5	70	80
Concentración HNO3 (M)	0,5	1	2	3	3,6
Tiempo (h)	3	8	16	24	29
Porcentaje de sólido (%)	3	5	10	15	18,4

El modelo estadístico del diseño de superficie de la variable de respuesta ($Y_{i,j,k,l}$) se expresa en función de los factores experimentales (x_i, x_j, x_k, x_l), interacción entre factores ($x_i x_j x_k x_l$), términos de error (ε), términos cuadráticos y coeficientes de regresión ($\beta_{ij k l}$).

3.5. Optimización de las condiciones del diseño experimental para la lixiviación de escoria

Para la optimización del proceso de lixiviación se realiza al finalizar el diseño experimental. El diseño se expresa mediante la ecuación 1, que representa la regresión polinómica de segundo orden con ajuste de superficie de respuesta de Draper-Lin. Al evaluar el diseño en el software de STATGRAPHICS, se aprecia los valores óptimos para alcanzar una mejor recuperación de hierro en solución, mediante el uso de ácido nítrico como agente lixivante y los factores elegidos en los ensayos.

$$R_{\text{hierro en solución}} = \beta_0 + \sum x_i + \sum \beta_{ii} x_i^2 + \sum \sum \beta_{ij} x_i x_j + e$$

Ecuación 1. Ecuación polinómica cuadrática de segundo orden.

Fuente: (Montgomery D. Y., 2004).

Donde:

$R_{\text{hierro en solución}}$ Es el porcentaje de recuperación de hierro en solución de la escoria.

x_i Es el valor natural de una variable independiente.

$\beta_i, \beta_{ij}, \beta_{ii}$ Son los coeficientes de regresión individuales, lineales y cuadráticos, respectivamente.

e Es el error aleatorio.

Mediante el software de STATGRAPHICS se determina el análisis de la varianza, el diagrama de Pareto, diagramas de probabilidades, tabla de Anova, coeficiente de R^2 , además de las condiciones óptimas y análisis de la superficie de respuesta.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización físico química de la escoria

La escoria es un residuo del proceso de fabricación de acero en un horno de fusión, la cual se puede observar en la figura 10, que es de aspecto similar al concreto con diámetros entre 1 y 3 centímetros, presenta un color oscuro, además de ser muy compacta por la presencia de los compuestos en el material.



Figura 10. Escoria de acería producida por la fabricación de acero

4.1.1. Caracterización física de la escoria

El proceso de tamizado vibratorio permite separar las partículas menores a 2 mm de diámetro y a su vez ser enviadas al proceso de molienda para alcanzar un diámetro inferior.

El triturador de molino de rodillos, permite triturar la escoria, disminuyendo su diámetro y se consigue un material más fino. La cantidad de escoria no es limitada en la máquina trituradora, mientras que para la molienda, en un molino de bolas si lo es, ya que me permite colocar tan solo 1 kg de escoria en cada tambor. El diámetro de la partícula se ve influenciado por el tiempo de molienda, siendo utilizado 3 horas en este proyecto.

Para el análisis de la granulometría se considera el proceso de tamizado en húmedo, con las mallas N° 100 y N° 400, ya que al ser lavado la muestra de escoria

con agua en el tamiz, se espera que quede una cierta cantidad de escoria en la malla N° 400, ya que al no depositarse nada en esta, se procede a realizar un análisis de granulometría láser que indica que la partícula tiene un diámetro menor a 38 μm .

El procedimiento de la molienda y el tamizado en la metodología permitió obtener un tamaño de partícula de $d_{80} = 71,94 \mu\text{m}$, correspondiente al 80% del material pasado. En el anexo B, se puede observar los cálculos del diámetro de partícula realizados a la escoria.

Además la separación magnética de la escoria permitió obtener un material más rico en hierro siendo utilizado en el proceso de lixiviación ácida, mientras que el restante fue depositado en una funda de polietileno como residuo. De un 1 kg de escoria, el material no magnético resulta ser el 0,3% y el 99,7% es magnético, ya que al colocarlo en contacto con el imán existe gran atracción.

4.1.2. Caracterización química de la escoria

En la tabla 14, se presenta el contenido de elementos presentes de la escoria, realizado por el análisis químico de Fluorescencia de Rayos X S8 Tiger, con el programa Spectra Plus.

Tabla 14.

Análisis químico de la escoria

Elemento	Contenido (%)
Ca	22,22
Fe	14,95
Si	7,84
Al	4,87
Mg	4,66
Mn	3,24
Cr	0,80
Ti	0,37
S	0,20
Ba	0,18
P	0,13

CONTINUA



Na	0,07
V	0,06
Sr	0,05
Zn	0,04
Cl	0,04
K	0,02
Cu	0,02

El análisis químico de la escoria presenta gran contenido de elementos, siendo Ca, Fe, Si, Al, Mg y Mn de mayor relevancia por tener más de 1% de contenido. Los elementos como Cr, Ti, S, Ba y P son menores al 1% pero si mayores al 0,10%. Los elementos restantes no son tan relevantes ya que presentan valores inferiores al 0,10%.

4.2. Ensayos de lixiviación ácida de la escoria

El proceso de lixiviación ácida se realizó modificando 4 factores (temperatura, concentración de HNO₃, tiempo y porcentaje de sólido) que intervienen directamente con la variable de respuesta (porcentaje de recuperación de hierro en solución). A continuación se discute y se presenta los resultados de los experimentos con el fin de indagar una combinación que me permita un alto porcentaje de recuperación de hierro y optimizar el proceso.

El proceso para todos los ensayos realizados se describen en la sección 3.2.4, cuyos cálculos y resultados se reportan en el anexo C.

4.2.1. Lixiviación con soluciones de ácido nítrico a diferentes temperaturas

A continuación se presenta los resultados obtenidos de las lixivitaciones realizadas con soluciones de ácido nítrico como agente lixivante a diferentes temperaturas de escoria. Las temperaturas que se trabajó en el proceso son 25; 47,5 y 70 °C.

En la figura 11, se observa la recuperación de hierro en solución a partir de la lixiviación de escoria con ácido nítrico como agente lixivante.

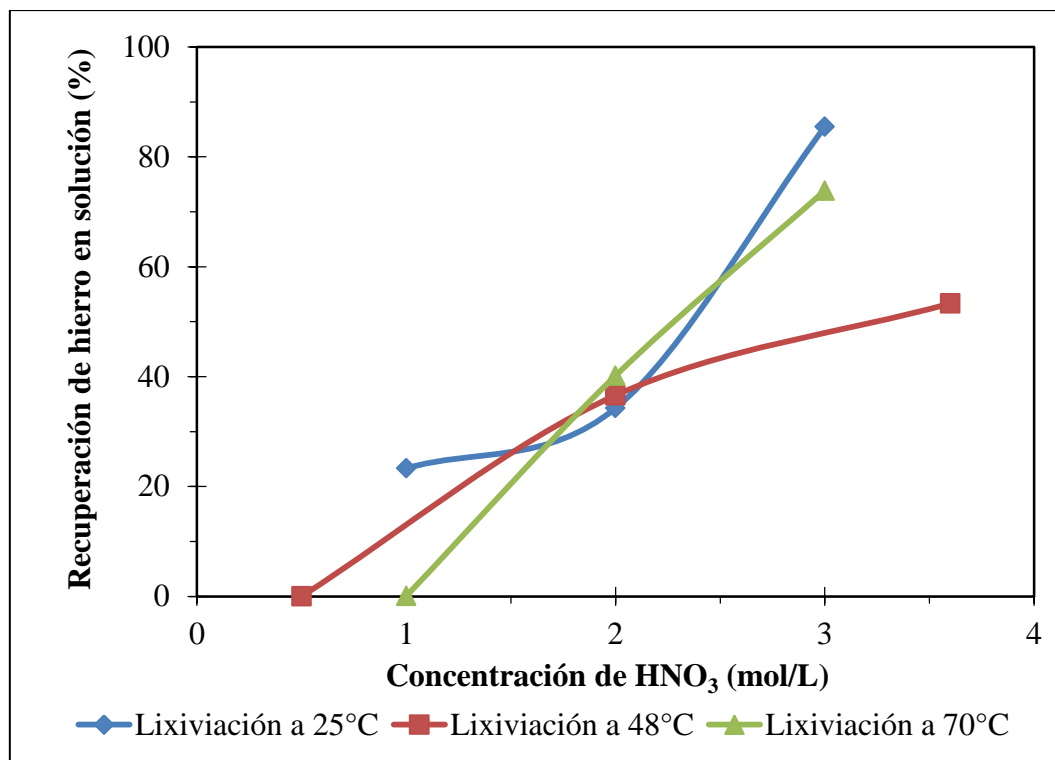


Figura 11. Recuperación de hierro en solución a partir de lixiviaciones con ácido nítrico a diferentes temperaturas.

La mayor recuperación de hierro (85,466%) se obtuvo con una temperatura de 25 °C en el proceso de lixiviación con una concentración de ácido nítrico (HNO₃) de 3 molar (mol/L) durante 24 horas. En el proceso de esta recuperación se obtuvo 266 mililitros de solución fuerte con una concentración de hierro de 12,71 g/L (recuperación de 81,411%) y 115 mililitros de solución débil con una concentración de hierro de 1,464 g/L (recuperación de 4,055%).

Se observa una recuperación mayor al 70%, con una temperatura de 70 °C, logrando recuperar 73,84% de hierro en solución con una concentración de ácido nítrico de 3 molar mientras que con 3,6 molar y una temperatura de lixiviación de 48 °C disminuye, porque a esa temperatura y concentración existe más afinidad y disolución de otros elementos presentes en la escoria.

Para el lavado de las tortas y obtención de la solución débil se utilizó una cantidad de agua destilada (100-150 ml) que favorece a la obtención de una solución de hierro con concentración no tan diluida.

Se observa que el efecto de la temperatura de lixiviación no es tan relevante

en el proceso de recuperación de hierro en solución, ya que se obtuvo una recuperación mayor de 70% en los límites del factor temperatura, pero si existe una gran diferencia en la concentración de ácido nítrico y la temperatura del proceso, ya que se obtuvo una recuperación inferior al 5% al utilizar soluciones de ácido nítrico inferiores a 1 molar (mol/L).

4.2.2. Lixiviación con soluciones de ácido nítrico y diferente porcentaje de sólido

A continuación se presentan los resultados de la recuperación de hierro en solución alcanzado mediante lixiviaciones realizadas con diferente porcentaje de sólido. Los porcentajes de sólido que se trabajó en el proceso son: 5%, 10% y 15% de escoria.

En la figura 12, se observa la recuperación de hierro en solución a partir de la lixiviación de escoria con ácido nítrico como agente lixivante y el porcentaje de escoria utilizada.

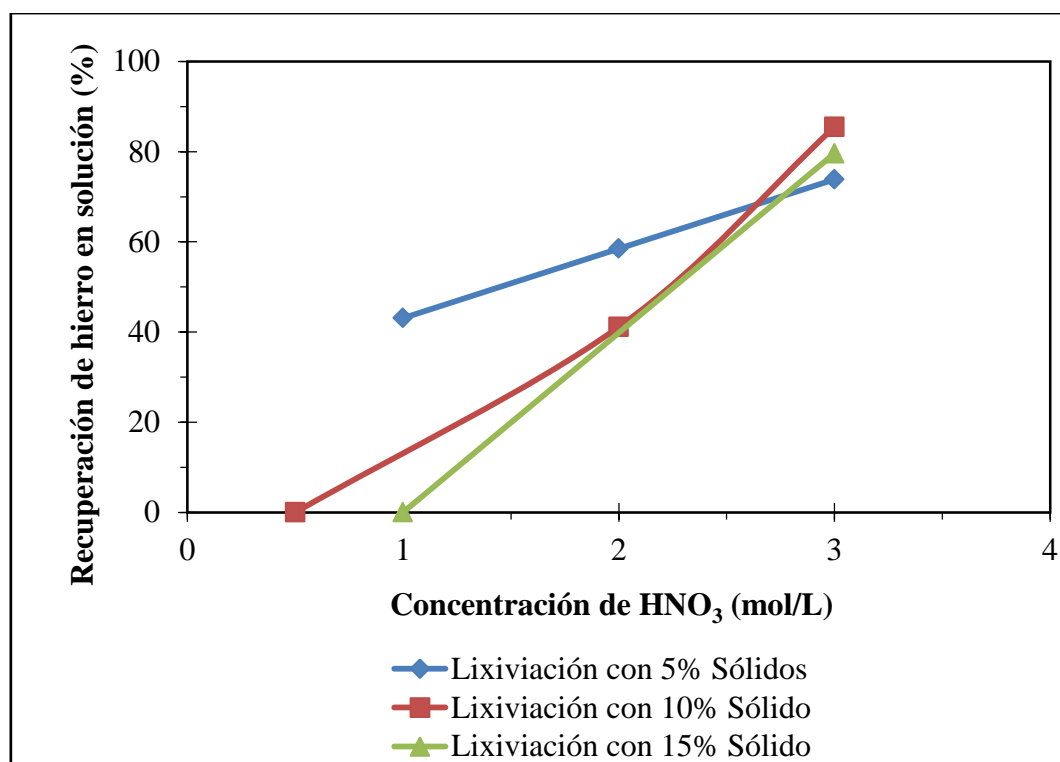


Figura 12. Recuperación de hierro en solución a partir de lixiviaciones con ácido nítrico con diferente porcentaje de sólido

La mayor recuperación de hierro en solución (85,466%) se alcanzó cuando se utilizó un porcentaje de 10% de escoria en el proceso de lixiviación con una solución de 3 molar (mol/L) de ácido nítrico (HNO_3) durante 24 horas. Para alcanzar este porcentaje de escoria se describe los cálculos en el anexo C. Se colocó 27,77 gramos de escoria en la solución de ácido nítrico con una cantidad de agua de 250 mililitros.

El porcentaje de sólido en el proceso de lixiviación actúa significativamente porque permite una disolución deseada o no por el investigador. Para un alto porcentaje de recuperación de hierro en solución, el porcentaje de escoria debe ser atacada con una concentración de 3 molar de ácido nítrico, caso contrario es insignificante la recuperación de hierro, como se puede observar en la figura 12. A menor concentración de ácido nítrico es menor la recuperación de hierro.

Cuando existe un porcentaje de 5% y una concentración de 1 molar de HNO_3 , no se ve una influencia del agente lixivante en el proceso debido a que no ataca y no existe difusión con la partícula. También se considera que no debe ser muy alto el porcentaje de sólido ya que se necesita de una mayor concentración de ácido nítrico para ser atacado el material.

Al trabajar con un 10% de escoria, se observa que existe una recuperación de hierro en solución mayor al 40%, mientras que al 5% y 15% necesita ser considerado la concentración del agente lixivante en el proceso de lixiviación ácida.

4.3. Diseño experimental

4.3.1. Matriz de diseño

En la Tabla 15, se muestran los resultados del porcentaje de hierro en solución obtenidos en el proceso de lixiviación ácida al evaluar los factores establecidos en el diseño experimental en la sección 3.4. El diseño de Draper-Lin está conformado por un bloque con dos puntos centrales que se puede observar en el ensayo 9 y 10. Las combinaciones de la tabla 12, son establecidas de acuerdo al diseño elegido en el software STATGRAPHICS y en la experimentación no se trabajó exactamente con 47,5 °C en el factor temperatura, sino en el rango de 45 a 50 °C, debido a la dificultad del control de temperatura en la plancha de calentamiento, mientras que los demás factores si fueron considerados tal cual como se sugiere en el

diseño.

Tabla 15

Resultados experimentales de la recuperación de hierro de escoria

Ensayo	Bloque	T (°C)	HNO₃ (M)	Tiempo (h)	Sólidos (%)	Recuperación de hierro en solución (%)
1	1	47,5	2	16	3	58,485
2	1	70	3	24	5	71,073
3	1	47,5	2	16	18,409	0,003
4	1	47,5	0,5	16	10	0,013
5	1	47,5	2	16	10	36,59
6	1	25	1	8	5	43,099
7	1	70	1	8	15	0,05
8	1	70	3	8	5	73,84
9	1	47,5	2	16	10	36,43
10	1	47,5	2	29	10	35,107
11	1	20	2	16	10	34,271
12	1	25	1	24	5	23,313
13	1	70	1	24	15	0,002
14	1	47,5	2	3	10	41,14
15	1	80	2	16	10	40,165
16	1	25	3	24	10	85,466
17	1	47,5	3,6	16	15	53,315
18	1	25	3	8	15	79,614

Se observa en la tabla 15, el porcentaje de recuperación de hierro alcanzado por los 4 factores independientes planteados, logrando una recuperación mayor del 50% planteado como hipótesis.

4.3.2. Recuperación de hierro en solución de la escoria

Se observa en la figura 13, el porcentaje de recuperación de hierro alcanzado en las combinaciones de la matriz de diseño, mediante un gráfico estadístico en donde solo se relaciona el porcentaje de recuperación de hierro en solución con el

número de ensayos y presentando cual es la mejor combinación.

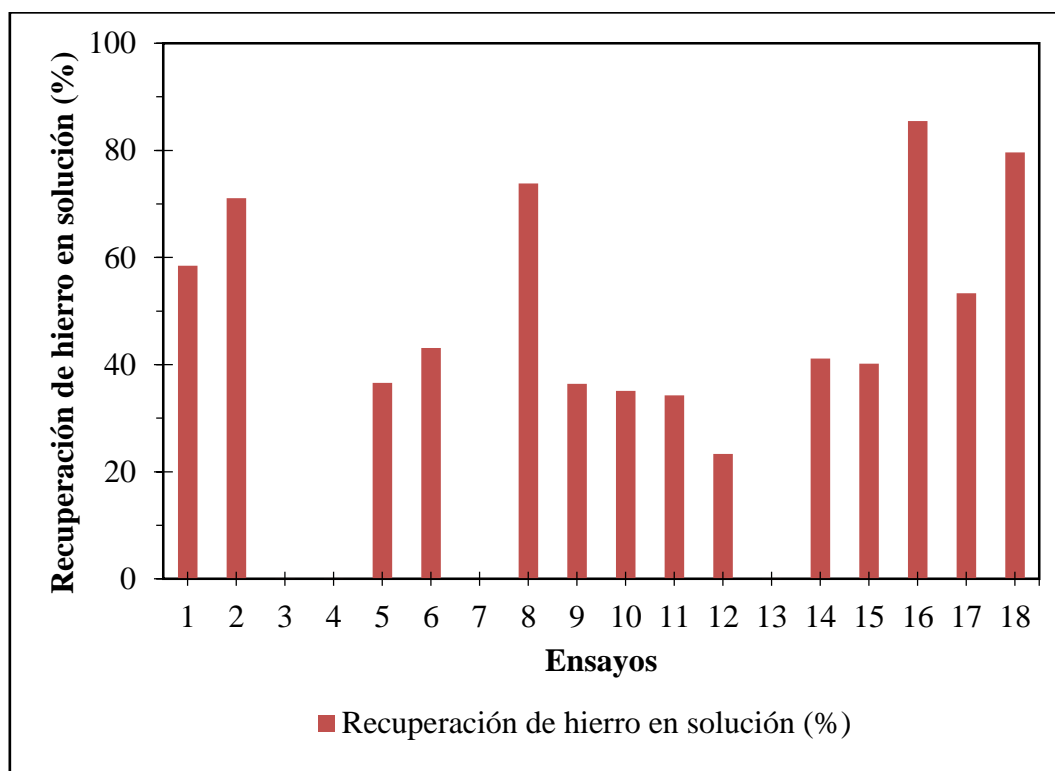


Figura 13. Recuperación de hierro en solución de las diferentes combinaciones experimentales de la matriz de diseño

Se observa en la figura 13, el porcentaje de recuperación de hierro en solución (85,466%) de acuerdo a las combinaciones que se estableció en la matriz de diseño. El ensayo número 16 del bloque presenta la mayor recuperación al trabajar con 25 °C, una solución de ácido nítrico de 3 molar (mol/L) en el tiempo de 24 horas y con un porcentaje de sólidos del 10%.

4.3.3. Análisis de la varianza

Una vez determinado el porcentaje de recuperación de hierro se utiliza el software STATGRAPHICS, para evaluar el diseño experimental de Draper-Lin de la tabla 15, el cual interviene las combinaciones de los 4 factores y una variable de respuesta.

En la tabla 16, se describe los efectos e interacciones que fueron significativas (B, D) ya que presentaron una probabilidad menor que 0,05. Las demás variables e interacciones no son significativas a un nivel de probabilidad del 95%. Se analiza el

coeficiente R^2 con un valor de 97,62% indicando un grado alto de correlación entre los factores establecidos en la matriz de diseño.

Entre más grados de libertad del diseño Draper-Lin, el valor de R^2 ajustado incrementa generando una mejor combinación entre factores y mayor número de ensayos. El valor de la desviación estándar me indica que tan homogéneos son los resultados de los factores establecidos, entre más cercana al cero, la desviación estándar, las combinaciones y resultados del diseño experimental serán más parecidos y homogéneos.

Tabla 16

Análisis de varianza (ANOVA) del diseño experimental de Draper-Lin

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:TEMPERATURA	43,6125	1	43,6125	0,42	0,5617
B:CONCENTRACIÓN	1273,75	1	1273,75	12,36	0,0390
C:Tiempo	52,3503	1	52,3503	0,51	0,5275
D:% DE SOLIDOS	2307,53	1	2307,53	22,39	0,0179
AA	266,871	1	266,871	2,59	0,2060
AB	687,829	1	687,829	6,67	0,0815
AC	17,617	1	17,617	0,17	0,7071
AD	85,5943	1	85,5943	0,83	0,4293
BB	18,9241	1	18,9241	0,18	0,6972
BC	33,5773	1	33,5773	0,33	0,6081
BD	77,983	1	77,983	0,76	0,4484
CC	154,125	1	154,125	1,50	0,3087
CD	31,1439	1	31,1439	0,30	0,6208
DD	17,6225	1	17,6225	0,17	0,7070
Error total	309,184	3	103,061		
Total (corr.)	13027,6	17			
$R^2 = 92,6267\%$; R^2 ajustado= 86,5513%; Desviación estándar= 10,1519					

4.3.4. Ajuste del modelo matemático

Al analizar los datos experimentales con cuatro factores y una variable de respuesta, se determinó el modelo matemático que describa el mejor ajuste. Se seleccionó la ecuación de regresión del software STATGRAPHICS.

La expresión matemática para la recuperación de hierro se expresa en la ecuación 2, donde los factores y la variable de respuesta están denotados como: A, B, C, D y Y (temperatura, concentración, tiempo, porcentaje de sólidos y porcentaje de recuperación de hierro en solución, respectivamente).

$$R_{\text{hierro en solución}} (Y \%) = 52,769 + 0,50656 * A + 30,9675 * B - 4,01814 * C - 5,46218 * D + 0,0135826 * A^2 - 0,679419 * A * B + 0,00992937 * A * C - 0,0730841 * A * D + 1,45226 * B^2 + 0,308433 * B * C + 1,18299 * B * D + 0,062537 * C^2 + 0,0648617 * C * D + 0,0619104 * D^2$$

Ecuación 2. Relación matemática para la recuperación de hierro en escoria

Esta ecuación predice la gráfica de superficie de respuesta generando valores residuales, los cuales son la diferencia entre los valores observados y ajustados, como se visualiza en la tabla 17.

Tabla 17

Comparación de valores observados y ajustados para la recuperación de hierro de escoria

Ensayo	Valores Observados	Valores Ajustados	Valores Residuos
1	58,485	63,7783	5,2933
2	71,073	70,7377	0,3353
3	0,003	-1,0082	1,0112
4	0,013	2,06697	2,05397
5	36,59	30,7029	5,8871
6	43,099	39,2777	3,8213
7	0,05	0,315443	0,265443
8	73,84	71,8945	1,9455

CONTINUA



9	36,43	30,7029	5,7271
10	35,107	37,6339	2,5269
11	34,271	44,6571	10,3861
12	23,313	21,102	2,211
13	0,002	-0,333254	0,335254
14	41,14	44,9094	3,7694
15	40,165	40,6975	0,5325
16	85,466	81,044	4,422
17	53,315	58,0043	4,6893
18	79,614	75,7927	3,8213

En la tabla 17, se observa que el valor de los residuos es considerable debido a la elección del diseño, los grados de libertad y los resultados estimados, ya que existe una diferencia mayor a 1 en los residuos.

4.3.5. Análisis de los efectos estandarizados

Se realizó un estudio de cada factor y su interacción, para evaluar la significancia de los mismos para la recuperación de hierro en solución de escoria, representado y analizados en la figura 14, donde se muestra una a) grafica de probabilidad normal de los efectos estandarizados y b) grafica de Pareto.

En la figura 14 (a), se muestra las interacciones y factores que influyen en una mayor recuperación de hierro en solución. Las interacciones que están en la región por debajo del cero, no presentan mayor significancia y existe un porcentaje de recuperación menor, mientras que las que se encuentran por encima del cero si presentan significancia en la recuperación del hierro y conlleva a un aumento en el porcentaje de recuperación. Además, los puntos que se encuentran separados de la línea de tendencia presentan gran significancia, como es en el caso de la concentración del ácido nítrico (B) y el porcentaje de sólidos (D), mientras que los que están muy cercanos a la línea no presentan mayor relevancia.

En la figura 14 (b), se puede establecer que el factor de mayor relevancia fue la concentración del ácido nítrico en el proceso de lixiviación (B). El signo positivo a cada factor o interacción significa que el proceso de lixiviación fue favorecida por esa variable.

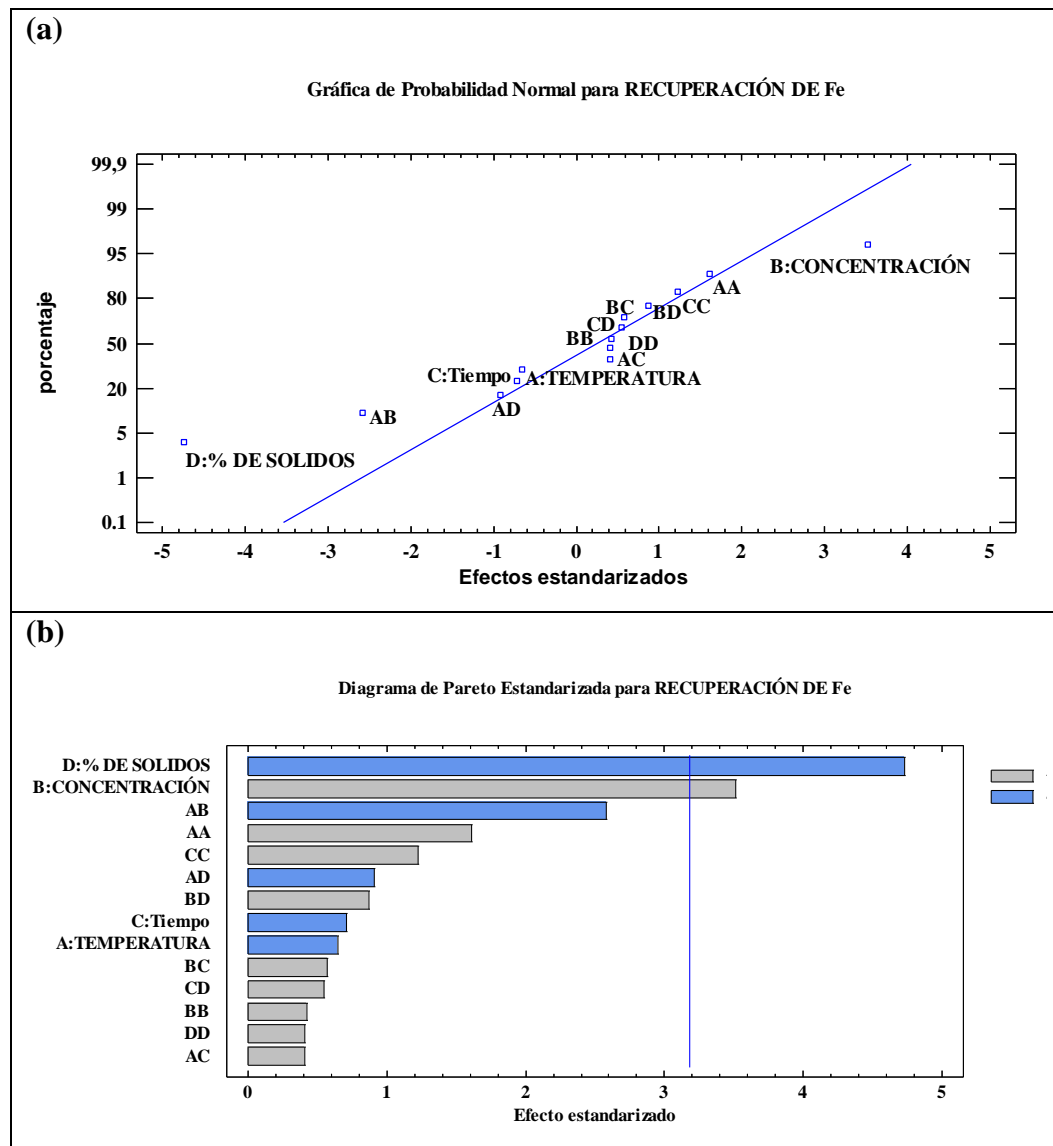


Figura 14. (a) Gráfica de probabilidad normal para la recuperación de hierro en solución con $p=0,05$; (b) Diagrama de Pareto estandarizada para recuperación de hierro en solución con $p=0,05$.

En la tabla 18, se concluye que los factores del diseño experimental fueron los más adecuados. Se observa que el factor B (concentración), presenta un valor estimado mayor a todos, lo que realza y constata un grado de significancia para alcanzar un alto porcentaje de recuperación de hierro en solución mediante la lixiviación con ácido nítrico.

Tabla 18**Efectos estimados de la recuperación de hierro en solución**

Efecto	Estimado
Promedio	52,769
A:TEMPERATURA	0,50656
B:CONCENTRACIÓN	30,9675
C:Tiempo	-4,01814
D:% DE SOLIDOS	-5,46218
AA	0,0135826
AB	-0,679419
AC	0,00992937
AD	-0,0730841
BB	1,45226
BC	0,308433
BD	1,18299
CC	0,062537
CD	0,0648617
DD	0,0619104

4.3.6. Análisis de la superficie de respuesta

La figura 15, muestra las diferentes gráficas de superficie de respuesta del diseño de Draper-Lin con relación a los 4 factores y el porcentaje de recuperación de hierro. Para construir una gráfica se mantiene constante el nivel intermedio (0) de un factor que no se visualiza, mientras que los demás si se visualizan y varían entre los límites establecidos (-1, +1).

Las unidades de los cuatro factores son: Temperatura ($^{\circ}\text{C}$), Concentración de ácido nítrico (mol/L), tiempo (horas) y porcentaje de sólidos (%). La variable de respuesta se expresa en el porcentaje de recuperación de hierro en solución.

En la figura 15 (a), se muestra el efecto de la temperatura y la concentración del ácido nítrico con dos factores intermedios (tiempo y porcentaje de sólidos) sobre la recuperación de hierro en solución. Esta grafica presenta la máxima recuperación en la zona donde la concentración de ácido nítrico es mayor a 3 molar (mol/L) y en

temperaturas inferiores a 40 °C. Al incrementar la concentración y la temperatura disminuye la recuperación, esto se debe que temperaturas elevadas provoca la evaporación del agente lixivante (HNO_3), por lo que no se recomienda trabajar a temperaturas de 20-40 °C con soluciones de ácido nítrico mayores a 3 molar.

En el literal (b), se representa la relación entre la temperatura y el tiempo de lixiviación, los cuales no son significantes para obtener un porcentaje de recuperación alto en el proceso, debido que se genera una recuperación (40% a 60%), ya que el tiempo más me indicara la cinética de lixiviación.

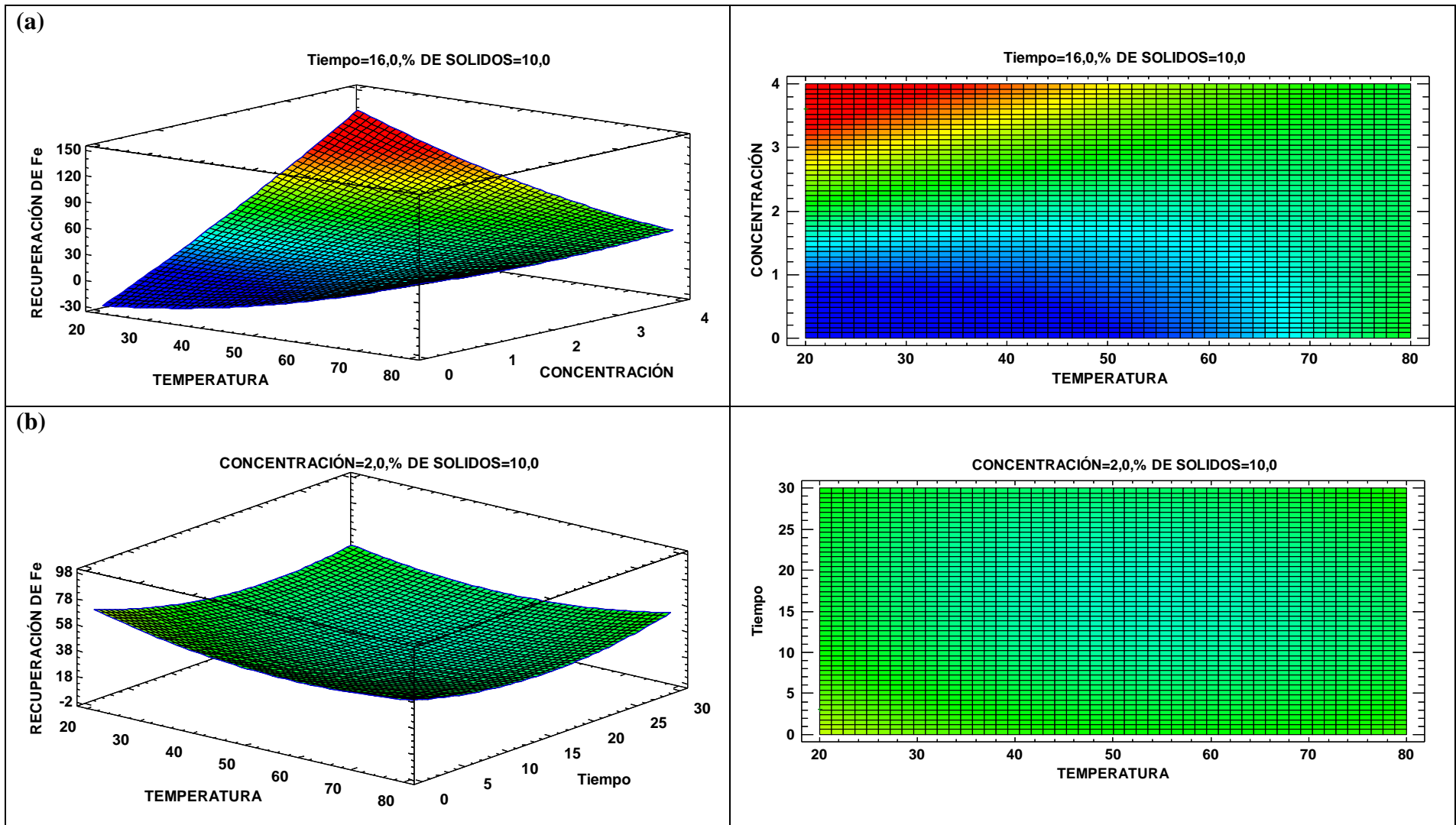
En el literal (c), se observa que tiene más relevancia el porcentaje de sólidos ya que en el proceso entre menor sea la cantidad de solidos mayor será el ataque del agente lixivante a la escoria, teniendo en cuenta la temperatura de lixiviación. Se necesita de una alta concentración de ácido nítrico para que se logre una difusión efectiva entre la partícula y el ácido.

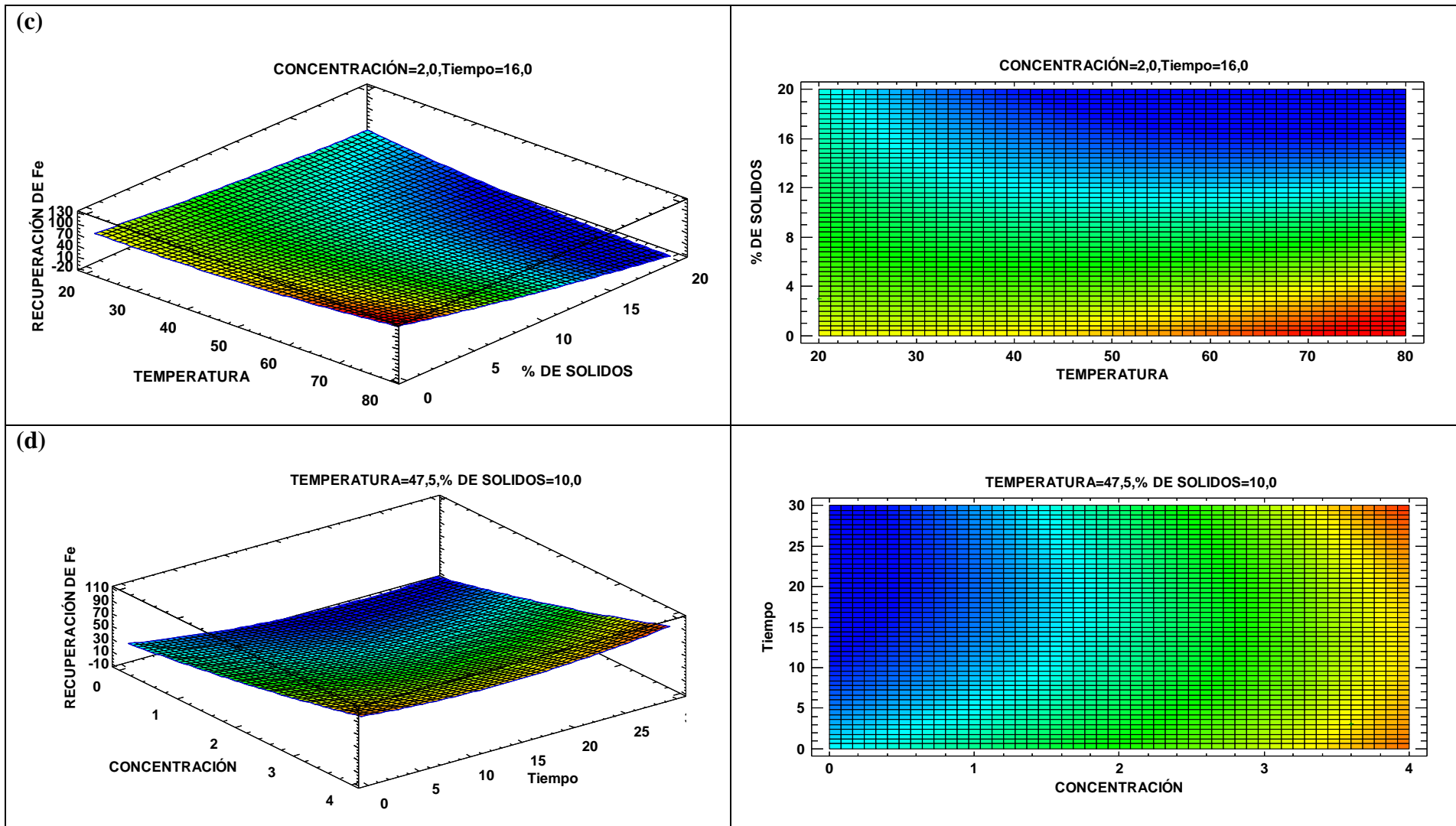
Referente al literal (d), entre mayor sea el tiempo de lixiviación y la concentración del ácido nítrico, existe un alto porcentaje de recuperación de hierro, debido a que existe mayor tiempo de residencia donde el agente lixivante está en contacto con la partícula de escoria.

Respecto al literal (e), la concentración del ácido nítrico es directamente proporcional en parte al porcentaje de sólidos, ya que al existir mayor porcentaje de sólidos y una solución menor de 3 molar, no existirá una difusión entre la partícula y el agente lixivante. Al trabajar con una concentración mayor a 2 molar (mol/L) se obtiene un volumen considerable de soluciones (fuerte y débil) en el proceso de filtración, ya que se logra mayor disolución de la escoria en el ácido nítrico y se obtiene una recuperación mayor al 60%.

Por otro lado, en la figura 15 (f), se observa que al trabajar con un porcentaje de solido menor al 10%, existe una recuperación de hierro mayor al 50% en el tiempo que transcurra el proceso. Se muestra una recuperación mayor al 80% al trabajar con un porcentaje de solido inferior al 3% y en menos de 3 horas, ya que al colocar el agente lixivante empieza a reaccionar con la escoria de forma inmediata y se va a disolver la mayor cantidad de hierro en la solución.

De acuerdo a los factores que se presentan en las gráficas de superficie de respuesta y contornos de la superficie estimada, la concentración (B), el porcentaje de sólidos (D) y la interacción entre ellos con efecto de la temperatura, es relevante para el proceso de lixiviación acida, mientras que otros factores como el tiempo no presenta mayor significancia, como se presentó en el análisis de la figura 14.





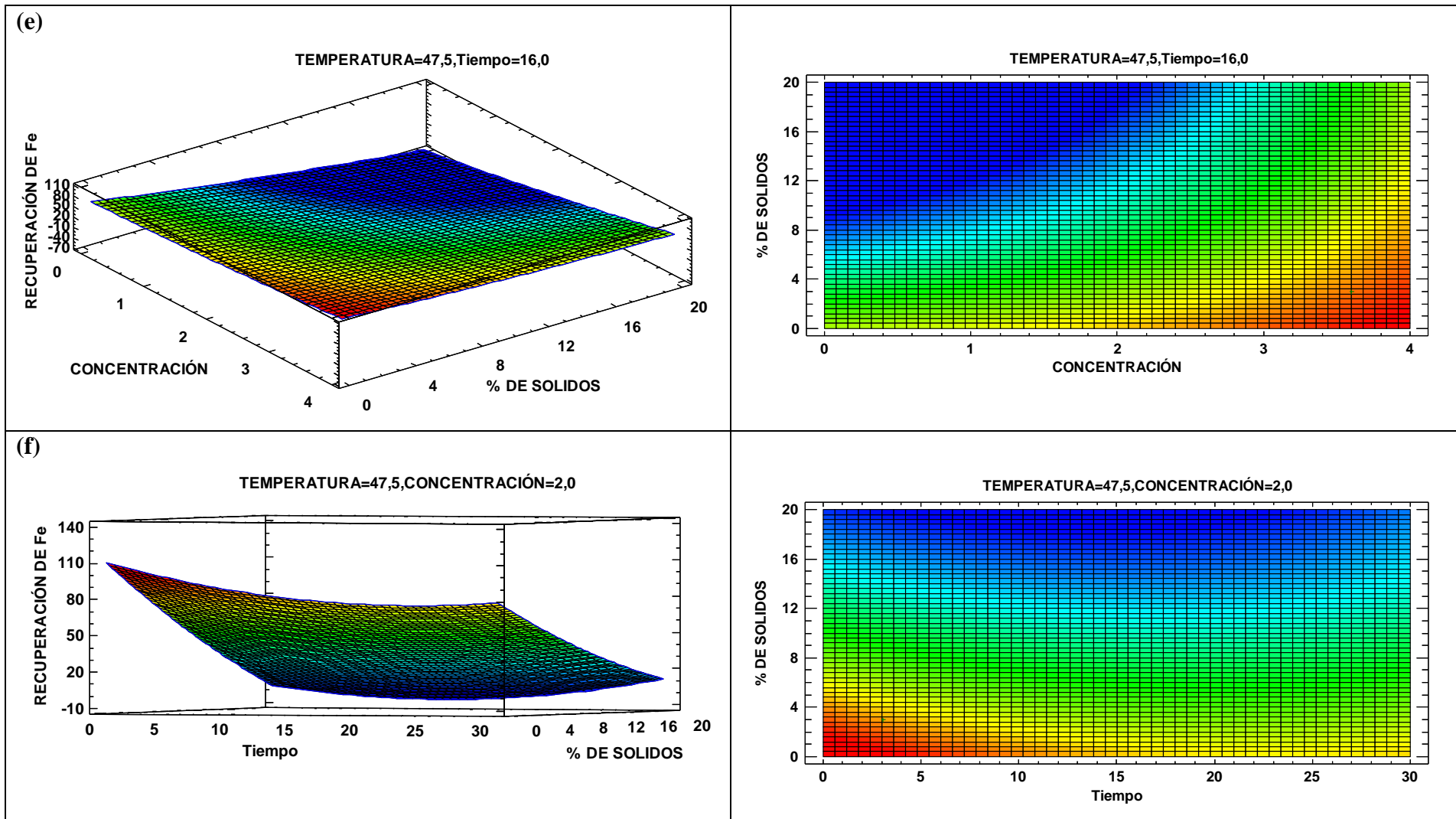




Figura 15. Superficies y contornos estimados generados a partir de un modelo cuadrático que muestra el efecto de la temperatura de lixiviación (A), concentración de ácido nítrico(B), tiempo (C) y porcentaje de sólido (D) en la recuperación de hierro en solución

4.4. Optimización de las condiciones de recuperación de hierro en solución

Para optimizar el diseño experimental de Draper-Lin para la recuperación de hierro en solución, se utilizó el software STATGRAPHICS, en la opción de analizar experimento y seleccionar optimizar respuesta, la cual proporciona los puntos óptimos para la maximización del proceso y la combinación adecuada para alcanzar una recuperación máxima de hierro.

Las condiciones sugeridas por el software para el proceso es trabajar con una temperatura de 20 °C, con una concentración de ácido nítrico (HNO₃) de 3,6 molar (mol/L) en el tiempo de 3 horas y un porcentaje de sólidos de 3%.

Al realizar el ensayo con los puntos óptimos, se puede constatar la veracidad de la optimización del proceso, como se presenta en la tabla 19 y los cálculos en el anexo C.

Tabla 19

Valores óptimos de la recuperación de hierro en solución

Porcentaje de recuperación de hierro	
Sugerido	Observado
100%	88,218%

CAPÍTULO V

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

La escoria presento un contenido de 14,95% de hierro, mediante el análisis de fluorescencia de rayos X con el equipo de FRX S8 Tiger y el programa Spectra Plus, lo cual indica la factibilidad de escoger un agente lixivante afín al hierro y realizar la recuperación del mineral.

Mediante el proceso de molienda y tamizado de escoria, se alcanzó un diámetro de partícula (d_{80}) de 71,94 μm , logrando un mejor contacto entre el mineral y el ácido nítrico (HNO_3), por ende existe una mejor difusión y disolución de hierro en la solución de lixiviado.

En la presente investigación, el porcentaje de recuperación de hierro en solución de escoria, se estudió utilizando el diseño experimental de Draper-Lin aleatorizado, para establecer la mejor combinación de los factores que influyen en el proceso de lixiviación. Se desarrolló 18 ensayos con 2 puntos al centro con un valor de alfa de 1.68179, para los 4 factores (temperatura de lixiviación, concentración de ácido nítrico, tiempo de agitación y porcentaje de sólidos) y generar una gráfica de superficie.

El modelo matemático ajustado es determinado por el software STATGRAPHICS y en el análisis de varianza presenta una expresión de segundo orden con un $R^2 = 92,6267\%$, a través del valor P (prueba de hipótesis). Además, permite saber la significancia de cada factor y su interacción en el proceso.

Los factores que influyen en el proceso y tienen mayor significancia son: concentración de ácido nítrico (HNO_3), porcentaje de sólidos y la interacción entre los dos, como se puede comprobar en el diagrama de Pareto y la gráfica de probabilidades.

Para recuperar 85,466% de hierro en solución a partir de escoria de acería se debe lixiviar a una temperatura de 25 °C, una concentración del agente lixivante (HNO_3) de 3 molar (mol/L) en el tiempo de 24 horas de agitación a 750 revoluciones

por minuto (rpm) y con un porcentaje de sólidos del 10%.

Las condiciones óptimas para una mejor recuperación de hierro en solución fueron: lixiviar a 20 °C con una concentración de 3,6 molar (mol/L) de ácido nítrico (HNO₃) por un tiempo de agitación (750 rpm) de 3 horas y un porcentaje de sólidos de 3%. En el anexo C, se verifica la recuperación de 88,218% de hierro en solución.

En esta investigación se demuestra que se puede lograr una recuperación de hierro mayor al 50% proveniente de escoria mediante la lixiviación de ácido nítrico y siendo considerado los 4 factores establecidos en la matriz de diseño de Draper-Lin. Los factores con mayor influencia son: concentración y porcentaje sólidos.

Se concluye que la presente investigación es un inicio para el desarrollo de catalizadores soportados, ya que al recuperar hierro existe la posibilidad de realizar otra investigación donde se logre precipitar esta solución rica en hierro e indagar en los mejores solventes para retirar elementos que estén presentes en la solución, con el fin de obtener un alta pureza de hierro, para la posterior impregnación de catalizadores soportados.

5.2. Recomendaciones

Realizar el proceso de molienda y tamizado de escoria con el fin de tener un material con un diámetro de partícula inferior a 1 mm, ya que permite una mejor difusión entre el agente lixivante y la escoria.

Completar la investigación con estudios a mayor escala, puesto que la recuperación de hierro en solución fue desarrollada a escala piloto.

Trabajar con una concentración alta de HNO_3 (3 molar), para un porcentaje de sólidos elevado (>15%), caso contrario se obtendrá una recuperación de hierro menor al 50%.

Para una posterior investigación, controlar la temperatura de lixiviación, ya que el incremento de este factor disminuye el ataque del ácido nítrico a la escoria, porque se evapora con facilidad el agente lixivante.

En el proceso de filtrado de las pulpas, se recomienda realizar por lo menos dos filtrados con diferentes papeles filtros (cuantitativo y cualitativo) con el fin de obtener una solución clarificada.

Controlar los parámetros establecidos debido a que se puede favorecer a la disolución de otros elementos no interesados por el investigador y disminuyendo la eficiencia del proceso en la recuperación de hierro en solución.

Continuar con la precipitación de hierro y selección de los mejores solventes afines de otros elementos presentes en la solución, con el fin de obtener una pureza elevada de hierro y ser utilizado en la impregnación de catalizadores soportados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguilar, I. Y. (2010). PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE HIERRO Y COBALTO SOPORTADOS EN AEROGEL DE CARBONO. *Revista Colombiana de Química*, 39(1), 141-152.
- Aldrich, S. (10 de Enero de 2018). *Sigma Aldrich*. Obtenido de Sigma Aldrich is now Merck: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/gf18149238?lang=en®ion=EC>
- Almeida Bezerra, M., Santelli Erthal, R., Oliveira Padua, E., Silveira Villar, L., & Amélia Escaleira, L. (September de 2008). Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76(5), 955-977.
- Andres Peña, F. P. (Diciembre de 2012). La Industria de la Construcción es el mayor empleador del mundo. *Infoeconomía*.
- Bauer, E. (2015). *Iron Catalysis* (Vol. 50). Switzerland: Top Organomet Chem.
- CARRIAZO J-G, M. U.-P.-F. (2007). DIAGRAMAS DE PREDOMINANCIA, DE FROST Y DE POURBAIX: TRES CONTEXTOS PARA DESARROLLAR COMPETENCIAS EN PROCESOS DE ÓXIDO-REDUCCIÓN. *Scientia et Technica*, XIII(34).
- Cavazzuti, M. (2013). *Optimization Methods: From Theory to Design*. Modena: Springer Science+Business Media.
- Cedex. (2013). Escorias de Acería de Horno de Arco Eléctrico. En *Escorias de Acería de Horno de Arco Eléctrico* (págs. 1-22). España.
- Cuesta, P. J. (2004). *Operaciones de Separación en Ingeniería Química*. Madrid: PEARSON EDUCACIÓN, S.A.
- D. M. Proctor, K. A. (2000). Physical and Chemical Characteristics of Blast Furnace, Basic Oxygen Furnace, and Electric Arc Furnace Steel Industry Slags. *Environmental Science & Technology*, 34(8), 1576-1582.
- F. Kukurugya, T. V. (17 de Marzo de 2015). Behavior of zinc, iron and calcium from electric arc furnace (EAF) dust in hydrometallurgical processing in sulfuric acid solutions: Thermodynamic and kinetic aspects. *Hydrometallurgy* 154, 20-32.
- Fajardo, C. A. (Abril de 2008). Síntesis sol-gel de catalizadores de hierro soportados sobre sílice y titania para la oxidación selectiva de metano hasta formaldehído. *REVISTA INGENIERÍA E INVESTIGACIÓN*, 28(1), 72-80.

- Feliberto, M. (2010). Metodología de Investigación Cuantitativa. En *Tipos y diseño de la investigación*. Caracas.
- Felipe Legorreta G. PhD, E. S. (2015). Kinetics Study Of Iron Leaching From Kaolinitic Clay Using Oxalic Acid. *European Scientific Journal*, 11(12).
- Fernández, G. (10 de Octubre de 2012). *Ingeniería Química*. Obtenido de Industria Química : <http://www.industriaquimica.net/definicion-balances-de-materia.html>
- Garrel, R. (1990). Solution, Minerals and Equilibria. *Jones & Bartlett Publishers*, 59.
- Geisiler, J. (1996). USE OF STEELWORKS SLAG IN EUROPE. *Waste Management*, 16(1-3), 59-63.
- Geus, J. W. (1986). Preparation and Properties of Iron Oxide and Metallic Iron Catalysts. *Applied Catalysis*, 313-333.
- Granja, S. V. (Abril de 2008). Utilización de escorias y polvos de acería en la producción de bloques y adoquines. *Utilización de escorias y polvos de acería en la producción de bloques y adoquines*. Quito: Escuela Politécnica Nacional.
- Huang Yi, G. X. (2012). An overview of utilization of steel slag. *The 7th International Conference on Waste Management and Technology*. 16, págs. 791-801. Wuhan: Procedia Environmental Sciences.
- Huiting Shen, E. F. (2003). An overview of recovery of metals from slags. *Waste Management*, 23, 933-949.
- Ibjés, P. M. (Febrero de 2011). Tesis. *Evaluación de métodos de valorización de residuos sólidos de la combustión de fuel oil*. Quito, Ecuador.
- J. F. P. Gomes, C. G. (Noviembre-Diciembre de 2006). Leaching of heavy metals from steelmaking slags. *Revista de Metalurgia*, 409-416.
- Jiju, A. (2014). *Design of Experiments for Engineers and Scientists* (Second ed.). Edinburgh: Elsevier Ltd.
- José Alberto Montoya, M. (2011). Diseños experimentales ¿qué son y como se utilizan en las ciencias acuáticas? *Ciencia y Mar*, 61-70.
- Juárez. (5 de Octubre de 2015). *Noticias de Juárez*. Obtenido de Noticias de Juárez: <http://noticiasdejuarez.blogspot.com/2015/10/catalizadores-con-oxidos-de-hierro-para.html>
- Lenntech. (2017). Chemical properties of iron - Health effects of iron - Environmental effects of iron. Distributieweg 3.
- LI Jinping, H. H. (2007). Extraction of Aluminum and Iron from Boiler Slag

by Sulfuric Acid. *Wujns*, 12(3), 541-547.

- M. Gelfi, G. C. (s.f.). *Investigations on leaching behavior of EAF steel slags*. Università degli Studi di Brescia, Dipartimento di Ingegneria Meccanica e Industriale.
- Montgomery, D. C. (2004). *Diseño y Análisis de Experimentos* (Segunda ed.). D.F: Limusa- Wiley.
- Montgomery, D. Y. (2004). Diseños experimentales para ajustar superficies de respuesta. En Montgomery, *Diseño y análisis de experimentos* (Segunda ed., págs. 455- 489).
- Myers, R. H., Montgomery, D. C., & Anderson-Cook, C. M. (2016). *Response Surface Methodology* (Fourth Edition ed.). New Jersey: Wiley.
- N. Menad, N. K. (2014). Recovery of high grade iron compounds from LD slag by enhanced magnetic separation techniques. *International Journal of Mineral Processing*, 126, 1-9.
- Oyanader, J. (19 de Julio de 2013). Mercado Mundial de Hierro: Demanda.
- Rastovčan, A. (s.f.). APPLICATION OF ELECTRIC ARC FURNACE SLAG. *Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper*.
- Ríos, G. G. (2002). *Fundamentos de Catálisis* (Primera ed.). México, D.F.: Alfaomega Grupo Editor, S.A.
- Romero, J. E. (1990). Catalizadores Multicomponentes en la Hidrogenación Selectiva de Adiponitrilo a Hexametildiamina, a presión atmosférica. *Dpto. de Química. Universidad de Barcelona.*, 150-151.
- Romo, D. (28 de Septiembre de 2014). Ecuador demanda 800 mil t de acero. *El Telégrafo*.
- Salvador, D. A. (2004). Catalizadores y procesos catalíticos. *Catalizadores y procesos catalíticos*. Madrid: Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.
- Secretaría Nacional de Planificación y Desarrollo. (2013). *Buen Vivir*. Recuperado el 28 de Enero de 2017, de <http://www.buenvivir.gob.ec/>
- Sigma Aldrich. (2017). *Catálisis y Química Inorgánica*. Obtenido de Sigma Aldrich: <http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/chemistry-products.html?TablePage=16246002>
- Steel, I. (2011). The Steel Index a Unit of Plants. *The Steel Index (TSI)*.
- Valero, T. V. (Abril de 2011). CONSUMO DE ÁCIDO SULFÚRICO Y CINÉTICA DE LIXIVIACIÓN DE UN MINERAL OXIDADO DE COBRE. *MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO E*

INGENIERO CIVIL EN BIOTECNOLOGÍA. Santiago, Chile:
UNIVERSIDAD DE CHILE, FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y
MATEMÁTICAS, DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
BIOTECNOLOGÍA.

ANEXOS



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

CERTIFICACIÓN

Se certifica que el presente trabajo fue desarrollado por el señor: **Carlos Jeanpier Yagos Arias**

En la ciudad de Latacunga a los 07 días del mes de marzo de 2018.

Aprobado por:

Ing. Catherine Donoso MSc.

DIRECTOR DEL PROYECTO



Dr. Roman Rodríguez, Rer. Nat.

DIRECTOR DE CARRERA

Certificado por:

Dr. Freddy Jaramillo

SECRETARIO ACADÉMICO

