

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS



“Síntesis y caracterización de dióxido de manganeso y silicatos de calcio nano-estructurados con propiedades magnéticas a emplear como adsorbentes de contaminantes inorgánicos desde soluciones acuosas que simulan aguas ácidas de mina”

Tesis presentada a la Universidad de Chile para optar al grado de Magíster en Química área de Especialización en Químico Minero Metalúrgico y Memoria para optar al Título de Químico por:

Alejandro Eduardo Briso Retamales

Director de Tesis: MSc. Fernando Valenzuela Lozano, Profesor Titular

Co-Director de Tesis: Dr. Carlos Basualto Flores

Santiago, Chile

2017

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS

INFORME DE APROBACIÓN DE TESIS DE MAGÍSTER

Se informa a la Dirección de la Escuela de Graduados de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas que la Tesis de Magíster y Memoria de Título presentada por el candidato

Alejandro Eduardo Briso Retamales

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluadora de Tesis como requisito para optar al grado de Magíster en Química, Área de Especialización: Químico Minero Metalúrgico y Título de Químico, en el examen público rendido el día 30 de Agosto del 2017.

Director de Tesis:

MSc. Fernando Valenzuela

Co-director de Tesis:

Dr. Carlos Basualto

Comisión Evaluadora de Tesis:

Dr. Julio de la Fuente

Dr. Carlos Díaz

Dr. Mauricio Isaacs

Agradecemos a FONDECYT por el apoyo económico brindado a esta investigación a través del proyecto N° 1140331.

"La ciencia no es sino una perversión en si misma a menos que tenga como objetivo final el mejoramiento de la humanidad" **Nikola Tesla**

"La mayoría de las ideas fundamentales de la ciencia son esencialmente sencillas y, por regla general pueden ser expresadas en un lenguaje comprensible para todos" **Albert Einstein**

"Daría todo lo que sé por la mitad de lo que ignoro" **René Descartes**

"Sí la química sabe todo demasiado bien que - dado el temor real de que la escasez de los recursos mundiales y la energía podría amenazar la unidad de la humanidad - la química está en condiciones de hacer una contribución para asegurar una verdadera paz en la tierra" **Kenichi Fukui**

"Para las cosas grandes y arduas se necesitan combinación sosegada, voluntad decidida, acción vigorosa, cabeza de hielo, corazón de fuego y mano de hierro" **Jaime Balmes**

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a muchas de las personas que han sido parte fundamental de la gran etapa que culmina con esta tesis y memoria de título:

Primero que todo agradecer a mi familia, en especial a mi madre y hermana que me apoyan irrestrictamente en todo.

Quien es mi compañera, con la que he crecido y aprendido desde que nos conocimos, mi polola Macarena.

A mi director de tesis, Prof. Fernando por la oportunidad de trabajar en el laboratorio, por todo el apoyo y aprendizaje que obtuve de su parte.

La familia que me acogió por los 2 años de investigación del Laboratorio de Operaciones Unitarias, donde ir a trabajar era un agrado día a día, muchas risas, alegrías, salidas a comer, los míticos asados durante el año: José Gaete, Pablo Gonzales, Daniel Navarro, Kamila Barrera, Leonardo Martorana, Viviana Ide, Mireya Araya, Lorena Molina, Luis Verdugo, Fabián Labra, Ian Alfaro, Geraldine Quintana, Fabiola Flores, Leonardo Miranda, Luis Villalobos y a quien es una gran persona y amigo Fernando Lara.

Parte fundamental de lo que fue el desarrollo de mi vida universitaria fueron mis amigos y amigas de los centros de estudiantes, en especial con los que trabajé por muchos años en el CEQ: Raul “Perrin” Fuentealba, David Muñoz, Ignacio Chi, José Herrera, Sebastián Peña y muchos otros.

Como no recordar a todos con quienes el mítico año 2011 conocí y fuimos parte de movimiento estudiantil: Rodolfo Gonzales, Sebastián Riquelme, Leyla Olguín, Francisco Corbalán.

A mis amigos químicos, con quienes compartimos muchos momentos de alegría, festejos, tristezas y angustias: Gustavo Cid, Erick García, Jennifer Rodríguez, Natalie Aguilera, Edgardo González, Iván Farías, Belén Hernández, Ahirton Contreras, Daniela Vargas, Catalina Uribe, Valentina Miranda y muchos otros.

Mis queridos(as) amigos Bioquímicos, Farmacéuticos e Ing. en alimentos: Bárbara Peña, Sebastián “Apu” Leiva, Irene Montero, Mane Riera.

Mis compañeros de colegio y amigos de siempre, con quienes hemos compartido una infinidad de alegrías y ha estado presente cuando hay dificultades: Nicolás Aguilón, Mauro Aroca, Sebastián Cáceres, Fabián Freire, Patricio Márquez, Matías Pérez, Simón Cáceres.

A mis amigos(as) de infancia, con quienes compartí en diversos momentos: Francisca Rivas, Camila Orellana, Tamara Macaya, Marcela Ibarra, Marcela Quintanar.

RESUMEN

En esta investigación se estudió la síntesis y caracterización de nuevos adsorbentes de bajo costo correspondientes a dióxido de manganeso con propiedades magnéticas (mag-MnO₂) y silicatos de calcio nano-estructurados magnetizados (mag-NanoSCH). Estos adsorbentes fueron aplicados en soluciones acuosas ácidas para remover algunos contaminantes inorgánicos propios de las aguas de mina. La síntesis de mag-MnO₂ se logró mediante la reacción química de KMnO₄, MnCl₂, KOH y la adición de magnetita, la cual le confiere las propiedades magnéticas. Para mag-NanoSCH se realizó empleando Ca(OH)₂, una solución acuosa de silicato de sodio (Na₂SiO₃) y magnetita. En este caso particular, se sintetizaron dos compósitos en dos proporciones, 1:1 y 2:1 en relación NanoSCH/Fe₃O₄. Las síntesis fueron rápidas, eficientes y reproducibles.

Los adsorbentes fueron caracterizados empleando diversas metodologías. Estos resultaron tener un núcleo cristalino formado por la magnetita y una cubierta de características amorfas, con tendencia a la aglomeración de partículas. Presentan además una razonable gran área superficial, conformando una estructura en la cual se disponen de un gran número de sitios activos disponibles para la adsorción. Se evidenció mediante VSM que la saturación magnética para los compósitos adsorbentes es suficientemente alta, lo que asegura una muy eficiente separación de ellos desde el refino acuoso producido. Los adsorbentes presentaron una adecuada estabilidad química al contactarlos con soluciones acuosas ácidas.

El adsorbente mag-MnO₂, presentó un excelente comportamiento para remover los iones metálicos Pb⁺², Cd⁺², Cu⁺² y Zn⁺² a pH superiores a 3,0, mediante un mecanismo de intercambio iónico entre el ion metálico y los H⁺ existentes en la superficie del adsorbente. Con respecto a las especies aniónicas (molibdatos y arseniatos), estas se favorecen a un pH ≤ 2, mediante un mecanismo de atracción electroestática y formación de pares iónicos. Se realizaron pruebas de equilibrio y de cinética de adsorción con el adsorbente

mag-MnO₂, para los iones metálicos y los oxianiones. En equilibrio, se obtuvieron valores altos de q_{max} para la mayoría de los adsorbatos y los resultados experimentales se ajustaron bien al modelo de la isoterma de Langmuir al utilizar soluciones simples mono-elementales. Sin embargo, es posible observar que al utilizar matrices complejas polielementales y reales, los datos experimentales de equilibrio de adsorción se ajustan mejor mediante el modelo de Freundlich. La cinética inicial de adsorción fue rápida para prácticamente todos los contaminantes, siendo sus resultados bien explicados por un modelo de pseudo-segundo-orden. Complementariamente se estudió la posibilidad de reutilizar este compuesto en más de un ciclo de adsorción. En ese sentido, se determinó que contactando el adsorbente cargado con los contaminantes removidos con una solución acuosa ácida de pH 2,0, se logra un alto grado de desorción de ellos, posibilitando la reutilización del adsorbente al menos en 4 ciclos de adsorción-desorción, sin pérdida significativa de la capacidad de adsorción de los compósitos sintetizados. El mag-MnO₂ fue efectivamente capaz de remover en forma colectiva los iones metálicos y especies aniónicas presentes en soluciones acuosas multicomponentes.

Las pruebas hidrometalúrgicas exploratorias utilizando mag-NanoSCH mostraron la gran capacidad de adsorción que presentan estos adsorbentes tanto en relación NanoSCH/Fe₃O₄ 1:1 como 2:1, presentando un comportamiento eficaz para soluciones acuosas de pH entre 1,0 a 6,0, lográndose elevados porcentajes de adsorción y capacidades de carga para todas las especies iónicas estudiadas. El empleo de ambos tipos de adsorbentes (mag-MnO₂ y mag-NanoSCH) frente a una matriz acuosa que simula un agua ácida de mina, contenedora de múltiples contaminantes presentes en variadas concentraciones, demostró ser muy eficiente mediante el uso combinado en tándem de mag-NanoSCH/mag-MnO₂, logrando obtener refinados con contenidos de los polutantes que están bajo la norma ambiental dictaminada en el decreto supremo 90/2000 de descarga de aguas a cuerpos fluviales.

ABSTRACT

“Synthesis and characterization of manganese dioxide and nano-structured calcium silicates with magnetic properties to be used as adsorbents to remove inorganic contaminants from acid aqueous solutions that simulate acidic mine drainage (AMD)”

The synthesis and characterization of new low-cost adsorbents corresponding to manganese dioxide with magnetic properties (mag-MnO₂) and magnetized nano-structured calcium silicates (mag-NanoSCH) were studied. These adsorbents were applied in acid aqueous solutions in order to remove some inorganic contaminants normally found in mine waters. The synthesis of mag-MnO₂ was accomplished by the chemical reaction of KMnO₄, MnCl₂, KOH and the addition of magnetite, which gives to it magnetic properties. The synthesis of mag-NanoSCH was conducted by means of the chemical reaction between Ca(OH)₂ an aqueous solution of sodium silicate (Na₂SiO₃) and magnetite. In this particular case, two composites were synthesized in two proportions, 1:1 and 2:1 in rate to NanoSCH/Fe₃O₄. The synthesis was fast, efficient and reproducible.

The adsorbents were characterized using different methodologies. These results show that they possess a crystalline nucleus formed by magnetite and a cover of amorphous characteristics having tendency to the particles agglomeration. Moreover, they present a great reasonable high surface area that generate a structure with a large number of active sites available to be adsorbed. The magnetic saturation showed by VSM was high enough for the adsorbents, which ensured an efficient separation of them from the refine. The adsorbents presented an adequate chemical stability towards acid aqueous solutions.

The adsorbent mag-MnO₂ presented an excellent behavior for adsorbing the metallic ions Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺ y Zn²⁺ at pH higher than 3.0 through a mechanism of ion exchange between the metal ionic and H⁺ existent in the surface of the adsorbent. Regarding to the anionic species (arsenates and molybdates), the

adsorption is favored at $\text{pH} \leq 2$ through a mechanism of electrostatic attraction and the formation of ionic pairs. Tests of equilibrium and kinetics adsorption were carried out with the adsorbent mag-MnO₂, for the metal ions and the oxyanion. In tests of equilibrium, high values of q_{max} were obtained for most of the adsorbates and the experimental results adjusted well the Langmuir model when mono-elemental solutions were used. However, when more complex and real aqueous matrices are utilized, experimental data are best fitted using Freundlich isotherm. The initial kinetics of adsorption was fast for almost all the contaminants, whose results were well explained for a pseudo-second-order kinetic model. Additionally, the possibility of reusing the adsorbent in more than one adsorption cycle was studied. In this sense, it was determined that contacting the adsorbent charged with the removed contaminants with an acid aqueous solution of pH 2.0, a high grade of desorption was achieved, which enabled the reuse of the adsorbent in at least four cycles of adsorption-desorption, without a significant loss of adsorption capacity. The composite mag-MnO₂ could effectively remove in a collective way the metal ions and anionic species existent in multicomponent aqueous solutions.

The hydrometallurgical exploratory tests using the magnetized nano-structured calcium silicates showed a great adsorption capacity that these adsorbents present, both NanoSCH/Fe₃O₄ 1:1 and 2:1. They presented an effective behavior for aqueous solutions of pH among 1.0 to 6.0, being measured high percentages of adsorption and loading capacities for all the ionic species that were studied.

The use of both types of adsorbents prepared in this study, in a consecutive way, first NanoSCH/Fe₃O₄ followed of use of mag-MnO₂, for treating an aqueous matrix that simulate an acidic mine water containing multiple contaminants in different concentrations was highly efficient. In a practical way, were obtained refines whose final contents of the main components accomplish with the environmental norm described in the supreme decree 90/2000 of Chilean government concerning water discharge in fluvial bodies.

ÍNDICE

RESUMEN	viii
ABSTRACT	x
1 INTRODUCCIÓN	1
2 HIPÓTESIS	9
3 OBJETIVOS	10
3.1 Objetivo General	10
3.2 Objetivos Específicos.....	10
4 PARTE EXPERIMENTAL	12
4.1 Equipos y Materiales.....	12
4.1.1 Equipos e Instrumentos	12
4.1.2 Reactivos y Materiales.....	13
4.2 Preparación de los adsorbentes.....	17
4.2.1 Síntesis de dióxido de manganeso con propiedades magnéticas	17
4.2.2 Síntesis de silicato de calcio nano-estructurado magnetizado	19
4.3 Caracterización de los materiales adsorbentes	21
4.3.1 Análisis químicos	21
4.3.2 Análisis mediante microscopía electrónica SEM y TEM.....	22
4.3.3 Análisis de porosimetría (BET)	22
4.3.4 Análisis mediante difracción de rayos X (DRX)	23
4.3.5 Análisis magnético	23
4.3.6 Determinación del pH de carga cero (pH _{Zc})	23
4.3.7 Estabilidad química.....	24
4.4 Adsorción de contaminantes inorgánicos desde soluciones acuosas utilizando el adsorbente mag-MnO ₂	25
4.4.1 Experimentos de adsorción de iones inorgánicos	25
4.4.2 Estudio del equilibrio de adsorción de contaminantes inorgánicos desde soluciones acuosas	28
4.4.3 Estudio de la cinética de adsorción de contaminantes inorgánicos desde soluciones acuosas.....	29
4.4.4 Estudios de desorción y reutilización del adsorbente mag-MnO ₂	30
4.4.5 Pruebas de adsorción desde soluciones acuosas multicomponentes ..	31
4.5 Experimentos preliminares de adsorción de contaminantes inorgánicos desde soluciones acuosas utilizando silicatos de calcio nano-estructurado magnetizado	32

4.6 Pruebas de adsorción colectiva utilizando soluciones acuosas que simulan DAM.....	34
5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
5.1 Síntesis de los adsorbentes mag-MnO ₂ y mag-NanoSCH.....	37
5.1.1 Síntesis de dióxido de manganeso con propiedades magneticas	37
5.1.2 Síntesis de silicato de calcio nano-estructurado magnetizado	39
5.2 Caracterización de los adsorbentes sintetizados.....	41
5.2.1 Análisis químico.....	41
5.2.2 Análisis mediante microscopía electrónica SEM y TEM.....	42
5.2.3 Análisis porosimétrico (BET).....	48
5.2.4 Análisis mediante difracción de rayos X (DRX).....	51
5.2.5 Análisis magnético.....	55
5.2.6 Determinación del pH de carga cero (pH _{Zc})	58
5.2.7 Estabilidad química	62
5.3 Experimentos de adsorción de contaminantes inorgánicos desde soluciones acuosas utilizando el mag-MnO ₂	66
5.3.1 Adsorción de contaminantes inorgánicos desde soluciones acuosas ..	66
5.3.2 Estudio del equilibrio de adsorción de contaminantes inorgánicos desde soluciones acuosas.....	77
5.3.3 Estudio de la cinética de adsorción de contaminantes inorgánicos desde soluciones acuosas.....	89
5.3.4 Pruebas de adsorción desde soluciones acuosas multicomponentes	101
5.3.5 Pruebas preliminares de desorción y reutilización del adsorbente	108
5.4 Experimentos preliminares de adsorción de contaminantes inorgánicos desde soluciones acuosas utilizando el mag-NanoSCH	111
5.4.1 Pruebas de adsorción de iones metálicos.....	111
5.4.2 Pruebas de adsorción de los oxianiones molibdatos y arseniatos.....	119
5.5 Experimentos de adsorción utilizando matriz simulada DAM	124
6 CONCLUSIONES	130
7 BIBLIOGRAFÍA	135
8 ANEXOS.....	142
8.1 Anexo 1.....	142
9 GLOSARIO.....	143

1 INTRODUCCIÓN

Durante el transcurso de las últimas décadas, ha venido sucediendo en el mundo un fuerte desarrollo económico, sustancialmente en países donde el principal motor son los recursos naturales. Este hecho, ha producido un gran crecimiento industrial en el sector de la explotación y comercialización de minerales y materias primas, incluido el área de la manufactura de diversos productos industriales, crecimiento económico que no ha venido necesariamente de la mano de la responsabilidad de hacerse cargo del tratamiento adecuado de los residuos y desechos que conllevan estas actividades.

En Chile, la minería es la principal fuente económica, seguido probablemente del sector forestal, agroindustrial y pesquero, todas actividades que por su naturaleza, generan un gran volumen de desechos industriales y pasivos ambientales. En particular, la expansión del sector minero-metalúrgico en Chile y en la región, ha debido enfrentar varios problemas, entre los cuales podemos destacar, a) la escasez y encarecimiento de los recursos energéticos b) las limitaciones del recurso agua, vital para la producción minera, particularmente en la zona desértica del norte del país y c) los problemas ambientales, que incluyen episodios de contaminación atmosférica, acumulación de residuos sólidos muchas veces tóxicos y peligrosos y por cierto también la generación de aguas ácidas contaminadas, tanto de origen natural (drenajes ácidos de mina) como aguas residuales generadas en las diversas plantas metalúrgicas (riles

industriales). Estas aguas de mina suelen estar contaminadas con una gran variedad de polutantes, incluyendo entre otros, contenidos importantes de metales pesados, aniones, exceso de acidez y salinidad y partículas sólidas finas suspendidas o sedimentadas.

Es claro que el tratamiento de las aguas contaminadas generadas en la minería es un tema de gran relevancia, debido al efecto dañino que pueden producir los contaminantes inorgánicos que incluyen, tanto a la salud humana, animal y su efecto sobre el ecosistema. Debido a ello, en Chile y en muchos países mineros, los organismos gubernamentales con responsabilidad en la protección del medio ambiente, han venido estableciendo rigurosos cuerpos legales, que incluyen entre otros aspectos, los límites máximos de descarga que las empresas pueden ocasionar respecto de todos sus contaminantes a cuerpos de aguas continentales y marinos. Particularmente en Chile, el Decreto Supremo 90 del Ministerio de la Secretaría General de la Presidencia, establece por un lado la máxima concentración del contaminante que pueden verter en el punto de salida de la empresa (mg/L, $\mu\text{g/L}$), denominada “norma de emisión”, y establece también la “máxima descarga diaria” de cada uno de los polutantes a dichos cuerpos de agua (g/día, mg/día). ^[1,2]

Un claro ejemplo de lo anterior son los límites máximos permitidos para la descarga de Cu^{+2} en residuos líquidos a cuerpos de agua fluviales, cuya concentración máxima es de 1 mg/L, dependiendo de la capacidad de dilución del cuerpo receptor. Otros límites máximos permitidos son por ejemplo, de 3 mg/L para Zn^{+2} , 1 mg/L para molibdeno, y entre los de elementos más tóxicos y

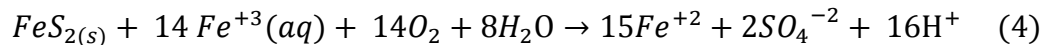
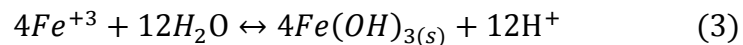
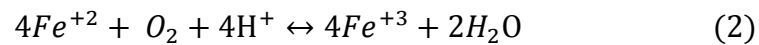
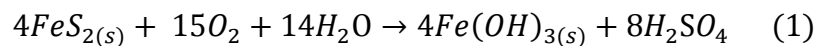
dañinos para la salud y la biota, podemos indicar 0,6 mg/L para arsénico total, 0,01 mg/L para Cd^{+2} y de 0,05 mg/L el correspondiente a Pb^{+2} .^[3] Estos límites de descarga varían según sea el lugar donde las industrias vierten sus residuos, generando normas un tanto diferentes si se vierten a sistemas de emisarios públicos, ríos, lagos o el litoral.

Ya hemos indicado que la presencia de estos contaminantes inorgánicos en aguas puede tener un origen en las plantas metalúrgicas de la minería, tales como las de flotación de minerales, lixiviación y extracción por solventes, fundiciones, plantas de filtros y manejo de relaves, entre otras, sin embargo, la presencia de los contaminantes de aguas de mina puede ocurrir en forma natural, debido a la generación de drenajes ácidos de mina (DAM) por oxidación química y eventualmente microbiana, de los depósitos minerales sulfurados asociados a faenas mineras, principalmente en presencia de agua.

En particular, los DAM se originan cuando los complejos polisulfurados, mayormente de hierro y cobre, asociados estructuralmente a yacimientos de minerales de valor económico, quedan expuestos al agua y aire sufriendo por tanto procesos oxidativos, muchas veces catalizados por las bacterias *Acidithiobacillusferrooxidans*, que se encuentran frecuentemente en forma natural en estos minerales dependiendo de las condiciones de acidez, temperatura y nutrientes disponibles.^[4,5] En particular, los microorganismos indicados catalizan a su vez la oxidación de Fe(II) a Fe(III), el cual es un oxidante muy poderoso, que favorece también la oxidación de los compuestos sulfurados. Como resultado de estos procesos oxidativos, se generan

soluciones ácidas con una alta carga de aniones sulfato, metales pesados y metaloides. Estos drenajes ácidos de mina normalmente si no son tratados o encauzados por canales a tranques de relaves, pueden llegar a contaminar tanto los cuerpos de aguas superficiales como las napas de aguas subterráneas. [6,7]

Algunas reacciones químicas que representa la formación de DAM, en este caso correspondiente a la disolución de sulfuro de hierro (pirita), se describen a continuación:



La ecuación (1) representa la oxidación de pirita por oxígeno. Esta reacción genera dos moles de ácido por mol de pirita oxidada. La reacción (2) supone la conversión de Fe (II) a Fe (III), la cual puede ser optimizada por la presencia de la bacteria *Acidithiobacillusferrooxidans*. La reacción (3) representa la hidrólisis del Fe (III) con la formación del hidróxido correspondiente. Finalmente, la reacción (4) representa la oxidación de la pirita al reaccionar con el ion férrico generado en la reacción (2).

Un ciclo completo de estas reacciones químicas toman lugar muy rápidamente y continúa hasta que el ion férrico ha reaccionado completamente o bien hasta que el sulfuro del metal se haya agotado. Estas reacciones

químicas planteadas para la disolución de FeS_2 , ocurren también para la disolución de los otros sulfuros metálicos presentes en el yacimiento, como los de cobre, zinc, cadmio, plomo, arsénico, molibdeno, etc, lo que implica que una variedad de especies iónicas se van acumulando en las aguas ácidas que se van generando.

Hoy en día, en la práctica industrial minera, se recurre para el tratamiento de este tipo de aguas ácidas a un tratamiento engorroso e ineficiente mediante precipitación con cal o lechada de cal, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que genera precipitados inestables que tienden a re-disolverse en función de los cambios de acidez y concentración, generando un gran volumen de lodos coloidales de muy difícil decantación, en un proceso que exige un alto consumo de reactivos que muchas veces generan contaminantes secundarios y produciendo un agua que aún retiene altos contenidos de especies aniónicas, metales pesados y los otros polutantes ya indicados.

Para la recuperación y/o remoción de cationes y aniones desde soluciones acuosas ácidas se han estudiado diferentes metodologías. Sin duda, una de las más tradicionales es la ya mencionada precipitación química, ^[8-9] que dista lejos de ser una solución ideal dada las dificultades indicadas. También se han utilizado resinas sólidas de intercambio iónico (IX), ^[10-16] las cuales corresponden a una matriz orgánica polimérica sólida cuya superficie se funcionaliza con grupos ácidos, básicos o neutros. Otras metodologías alternativas utilizadas para la remoción de contaminantes desde soluciones acuosas ácidas son la extracción por solvente convencional con extractantes

orgánicos líquidos (SX) [17,18], el uso de membranas líquidas de soporte sólido [19-22], membranas líquidas emulsificadas [23-25], métodos de biosorción [26] y la utilización de microcápsulas poliméricas adsorbentes contenedoras de extractantes no-específicos [27-29].

En sintonía con lo anterior, se han estudiado también el uso de adsorbentes naturales y sintéticos, tanto orgánicos como inorgánicos, muchos de los cuales se han aplicado en el tratamiento de aguas, tales como las zeolitas [30], variadas arcillas [31,32], óxidos metálicos [33,34], carbón activado [35] y compuestos orgánicos como quitosano [36,37] y aserrín [38]. Los estudios de vanguardia e innovación que se han desarrollado durante estos últimos años han posicionado a las metodologías de adsorción en materiales sólidos como una forma efectiva para el tratamiento de aguas naturales o de desecho y residuales de procesos industriales. Destacan entre ellos, el uso de adsorbentes basados en óxidos metálicos hidroxilados, aptos para remover tanto especies catiónicas como aniónicas desde soluciones acuosas [39-42]. Esto es debido, no sólo por su amplia área superficial y estructura porosa, sino que también por su carga eléctrica superficial generada por la presencia en su superficie de grupos hidroxilos OH^- o iones hidrógenos H^+ , de acuerdo a la acidez de la solución acuosa a tratar, lo que provoca o fuerza diferentes mecanismos de adsorción de las especies a remover.

En esta tesis se propone emplear como adsorbentes dos compuestos: un óxido de manganeso, $\delta\text{-MnO}_2$, quien posee una amplia área superficial, una estructura porosa y que presenta grupos hidroxilos OH^- funcionales (óxido-

hidroxilado) que pueden reaccionar con iones metálicos y aniones dependiendo de su carga eléctrica superficial, la cual a su vez es afectada por la acidez de la solución acuosa tratada. A pH por sobre el pH_{zc} (pH de carga cero) se favorece la adsorción de especies catiónicas y a pH menores a pH_{zc} se beneficia la adsorción de especies aniónicas ^[43], de acuerdo a diferentes mecanismos de adsorción. Se propone también emplear como adsorbentes de especies contaminantes, silicatos de calcio nano-estructurados hidratados (NanoSCH), los cuales presenta una gran área superficial específica y que presentan además una estructura química constituida por una columna de platos silicatados de tamaño nanométrico que consisten en silicatos tetraédricos con iones calcio y grupos polisilanoles (-Si-OH) presentes en la superficie ^[44-46]. Corresponderían estos silicatos a una estructura asociada a la wollastonita, $CaSiO_3$, la especie mineral de este compuesto pero que es escasa en nuestro país. Los grupos polisilanoles reaccionarían con los iones metálicos formando compuestos del tipo hidróxidos en la superficie y a su vez, los átomos de calcio actuaran como sitios de enlace para su reacción con diversos aniones u oxianiones ^[47].

Sin embargo, una de las mayores limitaciones prácticas del uso de muchos adsorbentes, incluido el empleo de óxidos metálicos y silicatos de calcio nano-estructurados, es su dificultad de separarlos de la solución acuosa tratada, una vez concluido el proceso de adsorción. La dificultad se debe principalmente a que los sólidos adsorbentes son en general de pequeño tamaño de partícula que fluctúa entre 0,5 a 5 μm y a que tienden a formar frecuentemente con los

adsorbatos removidos especies coloidales de muy difícil separación ^[48]. Bajo el marco del proyecto Fondecyt N° 1140331 donde se desarrolla esta tesis, una de las soluciones propuestas para mejorar esta separación, es la magnetización de los adsorbentes, al sintetizarlos en presencia, por ejemplo de magnetita (Fe_3O_4), óxido ferrimagnético el cual presenta una alta magnetización frente a un campo magnético externo generando compósitos que, manteniendo buenas propiedades adsorbentes, su separación del agua tratada se facilite al introducir en la solución un imán que colecte todas las partículas sólidas ^[49-53]. Es precisamente este último punto el que marca el espíritu de esta investigación, propia de una tesis asociada a un Grado de Magister con carácter profesional, la cual busca contribuir tanto al conocimiento científico como posibilitar una alternativa en el campo de tratamiento de aguas con una clara aplicación industrial. En esta tesis se estudiará la preparación y la caracterización física y química de ambos adsorbentes mencionados, el dióxido de manganeso con propiedades magnéticas, (mag- MnO_2) y el silicato de calcio nano-estructurado magnetizado (mag-NanoSCH), ambos a utilizar en la remoción colectiva de algunos contaminantes inorgánicos desde soluciones acuosas ácidas que simulan un drenaje ácido de mina (DAM). Se incluye particularmente para el dióxido de manganeso los estudios de equilibrio y cinética de adsorción así como la determinación de las respectivas “capacidades de carga” y, la posibilidad de reciclarlo a nuevos ciclos de adsorción-desorción. Para el silicato de calcio nano-estructurado magnetizado se plantea el estudio preliminar de adsorción para especies catiónicas y aniónicas en solución acuosa. El propósito

general de esta tesis es la de hacer un aporte al estado del arte del tratamiento de aguas residuales de origen industrial, empleando adsorbentes de bajo costo y sencilla preparación.

2 HIPÓTESIS

La adsorción de especies iónicas presentes en soluciones acuosas ácidas en la superficie de mag-MnO₂ es gobernada por la protonación/deprotonación de la superficie del adsorbente.

A $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zc}}$, la superficie del dióxido de manganeso esta débilmente protonada, beneficiando la adsorción de especies catiónicas, mediante preferentemente un mecanismo de intercambio catiónico.

A $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zc}}$ ocurre una poliprotonación de la superficie del adsorbente, facilitando así la adsorción de especies aniónicas por medio de atracciones electroestáticas y mecanismos de formación de pares iónicos.

La síntesis de mag-NanoSCH se basa en el eficiente reacción química entre Ca(OH)₂ y Na₂SiO₃ líquido y en la adición de una suficiente proporción de magnetita al medio de reacción.

La aplicación de un campo magnético externo y las propiedades magnéticas de los adsorbentes sintetizados, asegurarán una fácil separación del adsorbente que contiene los contaminantes removidos, de la solución acuosa resultante (refino).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

“El objetivo general consiste en la aplicación de nuevos adsorbentes correspondientes a óxidos de manganeso y silicatos de calcio nanoestructurados con propiedades magnéticas para la eliminación de contaminantes inorgánicos presentes en soluciones acuosa que simulan aguas ácidas de mina”.

3.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar óxidos de manganeso con propiedades magnéticas (mag-MnO₂) mediante un método de precipitación oxidativa.
2. Caracterizar física, química y morfológicamente los adsorbentes sintetizados.
3. Realizar experimentos de adsorción de los iones metálicos Pb⁺², Cd⁺², Cu⁺² y Zn⁺² desde aguas ácidas, mediante adsorción en el dióxido de manganeso con propiedades magnéticas (mag-MnO₂).
4. Realizar experimentos de adsorción de los aniones arseniatos y molibdatos desde aguas ácidas, mediante adsorción en el dióxido de manganeso con propiedades magnéticas (mag-MnO₂).

5. Estudiar el equilibrio de adsorción de las especies iónicas indicadas, empleando como adsorbente, el dióxido de manganeso con propiedades magnéticas (mag-MnO₂).
6. Estudiar la cinética de adsorción las especies iónicas indicadas, utilizando como adsorbente el dióxido de manganeso con propiedades magnéticas (mag-MnO₂).
7. Sintetizar y caracterizar los silicatos de calcio nano-estructurados magnetizados (mag-NanoSCH).
8. Realizar pruebas exploratorias de adsorción de algunos contaminantes inorgánicos, utilizando los silicatos de calcio nano-estructurados magnetizados (mag-NanoSCH).
9. Analizar y discutir los resultados experimentalmente observados.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Equipos y Materiales

4.1.1 Equipos e Instrumentos

- **Espectrofotómetro de absorción atómica (EAA):** Empleado para la cuantificación de las especies iónicas (metales y metaloides). Se utilizó un Espectrofotómetro de Absorción Atómica PERKIN ELMER modelo PINAACLE 900 F, con llama acetileno/aire.
- **Difractómetro de rayos-X (DRX):** Difractómetro Marca BRUKER D8 ADVANCE, con detector lineal LynxEye. Longitud de onda utilizada: $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, correspondiente a un nodo de Cu. Software utilizado para analizar datos: Diffract Plus versión 2005.
- **Sorptometría y porosimetría BET:** La determinación del área superficial y volumen del poro se obtuvieron por medio de sorptometría BET utilizando un equipo MICROMETRICS ASAP modelo 2010 con gas N_2 a 77°K .
- **Magnetómetro de muestra vibrante (VSM):** Los estudios de magnetismo se realizaron mediante un magnetómetro de muestra vibrante, el cual posee un rango de campo de 5000 Oe.
- **Imán de neodimio:** Con el fin de realizar la separación de los adsorbentes desde las soluciones acuosas tratadas, se utilizó un imán de neodimio de dimensiones 13x5 mm y que posee un campo de 3200 Gauss.

- **Morfología y tamaño de partículas:** Para este estudio, se utilizaron las técnicas SEM y TEM, empleando un equipo SEM FEI INSPECTOR F50.
- **Potencial zeta:** Para la determinación del potencial zeta se utilizó un equipo MALVERN MASTERSIZER HYDRO 2000 MU.
- **Medidor de pH:** Marca JENWAY, modelo 3515, provisto de un electrodo Ag/AgCl de vidrio con sensor de temperatura.
- **Balanza analítica:** Marca RADWAG, modelo AS/220/C/2.
- **Agitador Orbital:** Agitador tipo *shaker* provisto de baño termorregulador POLYSCIENCE.
- **Agitador mecánico:** IKA-LABORTECHNIK modelo RW 20 con impulsor de hélice marina (4 y/o 2 aspas).

4.1.2 Reactivos y Materiales

La magnetita utilizada en esta investigación es de tipo comercial y se detalla a continuación.

Óxido de hierro (II, III): Fe_3O_4 Sigma-Aldrich, Nanopartículas entre 50-100 nm (SEM), 97% metales trazas y presenta un peso molecular de 231,53 g/mol.

Para la síntesis de dióxido de manganeso se emplearon los siguientes reactivos:

- **Cloruro de manganeso (II) tetrahidratado:** $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ MERCK de calidad p.a. que presenta un peso molecular de 188 g/mol.

- **Hidróxido de potasio:** KOH MERCK de calidad p.a. que presenta un peso molecular de 56,106 g/mol.
- **Permanganato de potasio:** KMnO₄ MERCK de calidad p.a. que presenta un peso molecular de 157 g/mol.

Para la síntesis del silicato de calcio nano-estructurado se emplearon los siguientes reactivos.

- **Silicato de sodio:** Se empleó una solución acuosa de densidad 1,39 g/mL a 25°C. Su composición es 26,5 % de SiO₂ y 10,6 % de Na₂O.
- **Hidróxido de Calcio:** Ca(OH)₂ MERCK de calidad p.a que presenta un peso molecular de 74,09 g/mol.
- **Ácido clorhídrico:** HCl MERCK de calidad p.a, al 37% y densidad 1,19 g/mL.
- **Etanol:** C₂H₆O grado técnico que presenta un peso molecular de 46,07 g/mol, de densidad 0,79 g/mL y pureza del 95%.

Reactivos utilizados en las soluciones contenedoras y matriz DAM.

- **Sulfato de cobre (II) pentahidratado:** CuSO₄·5H₂O MERCK de calidad p.a. que presenta un peso molecular de 249,68 g/mol.
- **Cloruro de cobre (II) dihidratado:** CuCl₂·2H₂O MERCK de calidad p.a. de peso molecular 170,48 g/mol.

- **Cloruro de cadmio (II) hemi-pentahidratado:** $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ SIGMA-ALDRICH de calidad p.a. que presenta un peso molecular de 228,36 g/mol.
- **Sulfato de zinc (II) heptahidratado:** $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ MERCK de calidad p.a. de peso molecular 287,54 g/mol.
- **Cloruro de zinc (II) dihidratado:** $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ MERCK de calidad p.a. que presenta un peso molecular de 225,63 g/mol.
- **Nitrato de plomo (II):** $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ WINKLER de calidad p.a. de peso molecular de 331,2 g/mol.
- **Molibdato de sodio dihidratado:** $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ MERCK de calidad p.a. de peso molecular de 241,95 g/mol.
- **Arseniato dibásico de sodio heptahidratado:** $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ SIGMA-ALDRICH de calidad p.a. que presenta un peso molecular de 312,01 g/mol.
- **Cloruro de hierro (III) hexahidratado:** $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ MERCK de calidad p.a. de peso molecular 270,33 g/mol.
- **Sulfato de hierro (II) y amonio:** $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ SIGMA-ALDRICH de calidad p.a. que presenta un peso molecular de 270,33 g/mol.
- **Cloruro de hierro (II) tetrahidratado:** $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ MERCK de calidad p.a. que presenta un peso molecular de 198,83 g/mol.
- **Cloruro de manganeso (II) tetrahidratado:** $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ MERCK de calidad p.a. de peso molecular 197,91 g/mol.

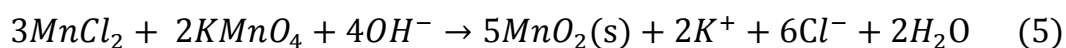
- **Sulfato de manganeso (II) tetrahidratado:** $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ MERCK de calidad p.a. de peso molecular de 223,06 g/mol.
- **Cloruro de calcio dihidratado:** $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ MERCK de calidad p.a. de peso molecular de 147,02 g/mol.
- **Fosfato ácido de potasio:** KH_2PO_4 MERCK de calidad p.a. que presenta un peso molecular de 136,08 g/mol.
- **Sulfato de sodio:** Na_2SO_4 WINKLER de calidad p.a. de peso molecular de 142,04 g/mol.
- **Cloruro de magnesio (II) hexahidratado:** $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ MERCK de calidad p.a. que presenta un peso molecular de 203,3 g/mol.
- **Sulfato de magnesio (II) heptahidratado:** $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ MERCK de calidad p.a. cuyo peso molecular es de 246,48 g/mol.
- **Cloruro de níquel (II) hexahidratado:** $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ MERCK de calidad p.a. cuyo peso molecular es de 237,7 g/mol.
- **Sulfato de níquel (II) hexahidratado:** $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ MERCK de calidad p.a. cuyo peso molecular es 262,86 g/mol.
- **Ácido sulfúrico:** H_2SO_4 MERCK de calidad p.a. al 97%, de peso molecular de 98,08 g/mol y densidad 1,84 g/mL a 25°C.
- **Hidróxido de sodio:** NaOH MERCK de calidad p.a. que presenta un peso molecular de 40 g/mol.
- **Ácido nítrico:** HNO_3 MERCK de calidad p.a. al 65% de peso molecular de 63,01 g/mol y densidad 1,39 g/mL a 20°C.

4.2 Preparación de los adsorbentes

4.2.1 Síntesis de dióxido de manganeso con propiedades magnéticas

La síntesis del dióxido de manganeso con propiedades magnéticas (mag-MnO₂) fue realizada por medio de un proceso de precipitación oxidativa utilizando como precursores MnCl₂ y KMnO₄. El proceso se realiza en medio básico cuya metodología había sido establecida en una etapa anterior de este estudio ^[54]

La síntesis se basa en la siguiente reacción química:



Esta ecuación da cuenta de la formación del dióxido de manganeso y para conferirle las propiedades magnéticas, se agregan 2,66 g de magnetita comercial en un vaso precipitado que contiene 500 mL de agua destilada, siendo el propósito el de generar una cubierta de dióxido de manganeso sobre las partículas de magnetita, quedando estas como el núcleo del adsorbente. La proporción entre MnO₂ y magnetita fue determinada en etapas anterior de esta línea de investigación, estableciendo una relación 1:1 entre ambos compuestos. En la Figura 1 se presenta el sistema utilizado:



Figura 1: Reactor utilizado para la síntesis del mag-MnO₂.

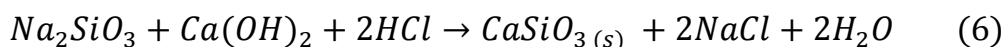
Se empleó un agitador mecánico con un impulsor de hélice marina de 2 aspas y se agitó a 530 rpm para homogenizar. Luego, se agrega lentamente con ayuda de una jeringa, 7 mL de MnCl₂ 1M a un caudal de 1,4 mL/min. Posteriormente, se adicionaron 23 mL de KMnO₄ 0,2M mediante el cual se logra apreciar un cambio de coloración de negro (magnetita) a un precipitado café oscuro (dióxido de manganeso). Para finalizar, se agregaron 14 mL de KOH 1M manteniendo la agitación por 30 minutos a temperatura ambiente. Una vez cumplido el tiempo considerado, se procede a la separación S/L mediante la aplicación de un campo magnético externo utilizando un imán de neodimio. Luego, el sólido adsorbente sintetizado es lavado 3 veces con agua destilada y se lleva a una estufa donde se le deja secando a 40°C durante toda una noche.

El producto final obtenido, mag-MnO₂, es un adsorbente seco al estado de polvo, de color café oscuro y que posee propiedades magnéticas.

4.2.2 Síntesis de silicato de calcio nano-estructurado magnetizado

La síntesis del silicato de calcio nano-estructurado magnetizado (mag-NanoSCH) fue realizada mediante la reacción química de una solución acuosa de NaSiO₃ con Ca(OH)₂ y en la cual además se agrega una cantidad suficiente de magnetita para proveer al adsorbente de propiedades magnéticas. La síntesis del silicato de calcio nano-estructurado (NanoSCH) se basa en un procedimiento que fue establecido en una etapa anterior de esta línea de investigación, el cual ha sido descrito previamente ^[55]

La síntesis se basa en la siguiente reacción química:



Para conferirle propiedades magnéticas se agrega durante la síntesis, una cierta cantidad de magnetita, de igual forma a como se realizó en la síntesis del mag-MnO₂, generándose un compuesto con un núcleo de magnetita cubierto por capas de silicato de calcio nano-estructurado.

Con el fin de estudiar de mejor forma el grado de magnetización de estos adsorbentes, se planificó la síntesis de dos tipos de adsorbentes variando la relación NanoSCH/Fe₃O₄, en una relación 1:1 y 2:1.

Para la síntesis del adsorbente en relación 1:1 NanoSCH/Fe₃O₄, se agregan 0,6379 g de Ca(OH)₂ y para ayudar a su disolución se adiciona 1 mL de HCl al 33% en un balón cerrado que contenía 200 mL de agua destilada, tal como se

ilustra en la Figura 2. Luego se agregan 1,99 g de magnetita comercial y a continuación, se adicionan 1,0517 g de NaSiO_3 los cuales se arrastran con 200 mL de agua destilada, procediéndose a agitar la mezcla mediante un agitador mecánico con un impulsor de hélice marina de 4 aspas a 2000 rpm durante 5 min, después de lo cual se redujo la velocidad a 1500 rpm durante 2 horas.



Figura 2: Reactor utilizado para la síntesis del mag-NanoSCH.

Una vez cumplido el tiempo de reacción, la mezcla producto se vierte en un vaso precipitado de 1L y se deja reposar durante una noche, procediéndose posteriormente a filtrarse al vacío y lavarla con etanol. Finalmente, el sólido obtenido se seca a 60°C por un tiempo no menor a 12 horas. El producto final obtenido corresponde a un adsorbente seco en su estado polvo y con propiedades magnéticas.

Para la síntesis del adsorbente en una relación 2:1 NanoSCH/Fe₃O₄, se siguió el mismo procedimiento anterior, donde solo variaron las cantidades de los reactivos. 1,99 g de magnetita comercial, 1,28 g Ca(OH)₂, 2 mL de HCl y 2,10 g de NaSiO₃.

4.3 Caracterización de los materiales adsorbentes

4.3.1 Análisis químicos

Para cuantificar la cantidad de hierro y manganeso presentes en el mag-MnO₂ y la determinación de hierro y calcio en el mag-NanoSCH, se procedió a realizar una digestión ácida de los adsorbentes, colocando 0,1 g de cada adsorbente en matraces *Erlenmeyer*, en los cuales, para el caso de los silicatos de calcio nano-estructurados magnetizados se vertieron 40 mL de solución de agua regia (50% HCl al 36% y 50% HNO₃ al 65%) y en el caso del dióxido de manganeso con propiedades magnéticas, se agregaron 15 mL de HCl al 36%. En ambos casos, se dejó reaccionar la mezcla ácida con los adsorbentes por 3 días, tiempo necesario para provocar su disolución completa.

Los analitos en solución acuosa, se determinaron mediante la metodología de espectroscopia de absorción atómica (EAA), empleando el equipo PERKIN ELMER modelo PINAACLE 900F. Las condiciones de flujo de acetileno, aire y longitud de onda que indica el fabricante se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Condiciones de trabajo utilizando el equipo de absorción atómica (AA) para la medición de metales. Lámpara de cátodo hueco (L.C.H).

Elemento	Longitud de onda λ (nm)	Aire (L/min)	Acetileno (L/min)	Lámpara
Hierro	248,33	10	2,50	L.C.H
Manganeso	279,83	10	2,82	L.C.H
Calcio	422,67	10	2,70	L.C.H

4.3.2 Análisis mediante microscopía electrónica SEM y TEM

Con el objetivo de obtener información sobre las características morfológicas de los materiales adsorbentes, se realizaron análisis de partículas mediante las metodologías de microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) utilizando un equipo SEM FEI INSPECTOR F50. Para evitar o reducir la gran aglomeración de las partículas que de ellas suele ocurrir, se suspendieron las muestras en etanol.

4.3.3 Análisis de porosimetría (BET)

Para la caracterización física de los adsorbentes, es necesario determinar el área superficial y las propiedades de los poros de los adsorbentes sintetizados. Para ello, se utilizó la técnica de porosimetría mediante intrusión de nitrógeno, basada en la metodología BET, utilizando un equipo MICROMETRICS ASAP modelo 2010 con gas de N_2 a 77°K.

4.3.4 Análisis mediante difracción de rayos X (DRX)

Con el propósito de obtener información de las características morfológicas y cristalinas de los materiales adsorbentes se utilizó un difractómetro de rayos X, marca BRUKER D8 ADVANCE, con un detector lineal Linx Eye y el software para analizar los datos Diffract Plus versión 2005.

4.3.5 Análisis magnético

Con el fin de obtener las curvas de magnetismo de los materiales adsorbentes sintetizados, se utilizó un magnetómetro de muestra vibrante (VSM), con el cual se construyeron las curvas de histéresis. Este magnetómetro, aplica un campo magnético externo entre -5 y 5 kiloOersted (KOe).

4.3.6 Determinación del pH de carga cero (pH_{zc}) del mag-MnO₂

Considerando que la afinidad de adsorción de las especies en el compuesto se basaría en la carga superficial de estos, es necesario determinar el pH en el cual el potencial eléctrico de los adsorbentes es cero. Para ello, se utilizaron dos metodologías. La primera de ellas es una técnica analítica sencilla, de fácil uso denominada Técnica por Inmersión (TI), en la cual se colocan 0,05 g del adsorbente en matraces *Erlenmeyer* y a los cuales se le agrega 50 mL de solución acuosa que fueron preparadas a diferentes pH (entre 1,0 y 7,0) y que se dispusieron en un agitador orbital por 2 horas a 25°C y 160 rpm. Para la determinación del pH de carga cero (pH_{zc}), se mide el cambio del pH como

valor absoluto entre el pH inicial y pH de equilibrio luego de las 2 horas de agitación ^[56], correspondiendo el pH_{zc} al menor resultado del valor absoluto determinado. El pH de las soluciones fueron ajustadas mediante la utilización de HCl 0,1M y NaOH 0,1M. La segunda metodología utilizada fue mediante Electroforesis de *Lasser Dopler*, la cual mide el desplazamiento de las partículas frente a un campo eléctrico. ^[57]. Esta técnica permite conocer la carga de las partículas y su desplazamiento electroforético, que tiene relación con su carga superficial y el potencial. Para lo anterior, se utiliza un equipo MALVERN MASTERSIZER HYDRO 2000 MU.

4.3.7 Estabilidad química

Para verificar la estabilidad que presentan los adsorbentes sintetizados en contacto con soluciones acuosas ácidas, se diseñaron una serie de experimentos en los cuales se procedió a contactar en matraces *Erlenmeyer* 0,05 g del dióxido de manganeso con propiedades magnéticas y 0,10 g de los silicatos de calcio nano-estructurados magnetizados en relaciones NanoSCH/Fe₃O₄ 1:1 y 2:1, con 50 mL soluciones acuosas cuya acidez se varió entre pH 0 y 6,0. Los matraces se agitaron durante 24 hr en un agitador orbital a 25°C y 160 rpm. Posteriormente se procedió a determinar la eventual concentración de hierro y manganeso disueltos en solución en el caso del adsorbente dióxido de manganeso con propiedades magnéticas (mag-MnO₂) y de hierro y calcio en el caso de los silicatos de calcio nano-estructurados magnetizados (mag-NanoSCH).

4.4 Adsorción de contaminantes inorgánicos desde soluciones acuosas utilizando el adsorbente mag-MnO₂

4.4.1 Experimentos de adsorción de iones inorgánicos

Uno de los objetivos centrales de esta investigación, es la remoción de iones metálicos presentes en soluciones acuosas que simulan un drenaje ácido de mina (DAM). Para ello, se diseñaron experimentos de adsorción en los cuales se estudió el efecto de la acidez de la fase acuosa contactada y la influencia de la masa de adsorbente empleada. Se prepararon soluciones mono-metálicas de Pb⁺², Cd⁺², Cu⁺² y Zn⁺² en concentraciones de 10 mg/L, es decir relativamente bajas, pero todas ellas sin embargo superan la norma actual de descarga de estos iones metálicos a cuerpos de aguas superficiales y subterráneas, correspondientes además a contenidos de estos iones habituales de encontrar en muestras reales de aguas de mina.

Con el fin de estudiar el efecto del pH sobre la adsorción de estas especies, se prepararon soluciones acuosas cuyo pH inicial se varió entre 2,0 a 6,0, similar rango de acidez a muchos DAM. El pH de las soluciones fueron ajustados mediante con HCl 0,1M y NaOH 0,1M. En matraces *Erlenmeyer* se colocaron 0,05 g del mag-MnO₂, al cual fueron adicionados 50 mL de la solución acuosa que contiene cada ion metálico y a la acidez establecida, procediéndose a agitar la suspensión por 24 hr a 25°C y a 160 rpm en un agitador orbital.

Una vez concluidos los experimentos de adsorción, se procedió a separar la fase acuosa resultante (refino de adsorción) del adsorbente “cargado” o contenedor de los contaminantes removidos, mediante la aplicación de un imán de neodimio. La cuantificación de los iones metálicos, se realizó mediante espectroscopia de absorción atómica (EAA) con las condiciones de flujo de acetileno, aire y longitud de onda que indica el fabricante.

Tabla 2: Condiciones de trabajo utilizando el equipo de absorción atómica (AA) para la medición metales empleando lámparas de cátodo hueco (LCH) o lámparas de descarga sin electrodo (LDE).

Elemento	Longitud de onda (nm)	Aire (L/min)	Acetileno (L/min)	Lámpara
Cobre	324,75	10	2,50	LCH
Plomo	283,31	10	2,66	LDE
Cadmio	228,80	10	2,34	LCH
Zinc	213,86	10	2,66	LDE

Se realizaron también varias pruebas de adsorción de iones metálicos desde las soluciones acuosas variando la masa del adsorbente utilizado en cada experimento, con el propósito de verificar la capacidad de adsorción (capacidad de carga de contaminantes) del adsorbente magnetizado. En matraces *Erlenmeyer* se dispusieron entre 0,025 y 0,400 g de mag-MnO₂ y en los cuales se adicionaron 50 mL de la solución contenedora de cada ion metálico a un pH determinado, manteniendo también la suspensión en estos casos agitada, de modo de asegurar un contacto íntimo entre el adsorbente y la solución durante 24 hr a 25°C y 160 rpm en el agitador orbital. Posteriormente, una vez concluido el experimento de adsorción se separó el sólido adsorbente desde la fase acuosa, utilizando el imán de neodimio. Del refino resultante, se procedió a

determinar la concentración de los iones metálicos mediante espectroscopia de absorción atómica, de acuerdo a las condiciones arriba señaladas.

Complementariamente, otro aspecto que se abordó en esta investigación, es la capacidad de remoción de este adsorbente, de dos oxianiones característicos de encontrar en aguas ácidas de mina: arseniatos y molibdatos. Para ello, se prepararon soluciones de cada uno de estos aniones en concentraciones de 10 mg/L, que también sobrepasan la norma vigente de descarga de aguas según el Decreto Supremo 90/2000.

Con el fin de estudiar el efecto del pH en la adsorción de estas especies, se prepararon soluciones acuosas de pH inicial variable entre 1,0 a 6,0, rango en el cual estos elementos químicos presentan una especiación química diversa. Al igual que en el caso anterior, la acidez de las soluciones fueron ajustadas empleando HCl 0,1M y NaOH 0,1M. En cada uno de los experimentos, se dispusieron en matraces *Erlenmeyer* 0,05 g de mag-MnO₂ a los cuales se adicionaron 50 mL de la solución acuosa que contiene cada oxianión manteniendo las mismas condiciones de agitación y temperatura empleadas en los experimentos anteriormente descritos. De igual forma, concluido el experimento de adsorción, se procedió a separar la fase acuosa resultante (refino) del adsorbente contenedor de los contaminantes removidos mediante la aplicación del magneto de neodimio. La cuantificación de los iones arseniatos y molibdatos se realizó por medio de espectroscopia de absorción atómica (EAA) mediante análisis de arsénico y molibdeno, respectivamente, empleando

condiciones de flujo de acetileno, aire y longitud de onda que indica el fabricante y que se describen en la siguiente Tabla.

Tabla 3: Condiciones de análisis al emplear el equipo de absorción atómica (AA) para la medición de especies aniónicas.

Elemento	Longitud de onda λ (nm)	Aire (L/min)	Acetileno (L/min)	Lámpara
Arsénico	193,70	10	3,14	L.D.E
Molibdeno	313,26	13,26	4,54	L.C.H

En este caso, se realizaron también experimentos de adsorción variando la masa de adsorbente utilizada, en los cuales se contactaron en matraces *Erlenmeyer*, entre 0,025 y 0,400 g de mag-MnO₂ con 50 mL de la solución acuosa contenedora los aniones a un pH determinado, agitando la suspensión durante 24 hr a 25°C y a 160 rpm en el agitador orbital.

4.4.2 Estudio del equilibrio de adsorción de contaminantes inorgánicos desde soluciones acuosas

Con el propósito de conocer el comportamiento de equilibrio de adsorción de mag-MnO₂, información que es muy útil para un posterior diseño de proceso a mayor escala, se realizaron varios experimentos de equilibrio en los cuales se varió la concentración de las especies iónicas en la soluciones de alimentación, manteniendo constante la masa del adsorbente mag-MnO₂ y la acidez de la fase acuosa inicial. Todos estos experimentos fueron realizados en *batch*, utilizando matraces *Erlenmeyer* a 25°C, dispuestos en un agitador orbital con baño termostático durante 2 horas para los iones metálicos y de 3 horas para Las especies aniónicas, tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de

adsorción, a una velocidad de 160 rpm, en el cual se contactaron entre 0,05 g y 0,100 g del adsorbente con 50 mL de la solución de alimentación 10 mg/L contenedora de las diferentes especies contaminantes a remover y cuyo pH se ajustó con soluciones de HCl 0,1M y NaOH 0,1M. Finalizado el experimento, los sólidos adsorbentes magnetizados con los contaminantes removidos, fueron separados de las soluciones acuosas refinadas utilizando el imán de neodimio. Las concentraciones de los adsorbatos en estas soluciones (refinos) fueron determinadas mediante EAA y la cantidad de contaminante removido mediante balance de material, considerando su contenido en la fase acuosa de alimentación.

4.4.3 Estudio de la cinética de adsorción de contaminantes inorgánicos desde soluciones acuosas

En conjunto con los estudios de equilibrio de adsorción, es también necesario requerir información sobre la cinética de adsorción. La información que se obtiene en estos experimentos es valiosa pues permite comprender el mecanismo de adsorción y entrega herramientas para poder escalarlo a nivel de proceso piloto. En estos experimentos se estudió el avance de la adsorción de las especies contaminantes (catiónicas y aniónicas) con el adsorbente mag-MnO₂ en función del tiempo.

Los experimentos cinéticos se realizaron en *batch* utilizando matraces *Erlenmeyer* a 25°C inmersos en un agitador orbital con baño termostático a una velocidad de 160 rpm, en el cual se contactaron entre 0,025 g y 0,050 g del

adsorbente, al remover los iones metálicos, y entre 0,050 g y 0,100 g en la remoción de las especies aniónicas, con 50 mL de una solución de alimentación cuya concentración de los diversos polutantes se estableció en 10 mg/L. En el caso de las soluciones acuosas contenedoras de los iones metálicos, su pH se ajustó en un valor inicial de 4,0, y para las soluciones acuosas contenedoras de los oxianiones, la acidez se ajustó en un valor de pH 2,0. Estos experimentos de cinética de adsorción se extendieron hasta por 4 y 8 horas, al remover los iones metálicos y los aniones, respectivamente, procediéndose a obtener muestras de los refinados producidos desde el primer minuto. Al final de los experimentos se procedió a separar el adsorbente cargado con los contaminantes, de la solución acuosa de refino obtenida, mediante el imán ya mencionado. La cantidad de ion adsorbido se calculó mediante balance de masa entre su contenido en la solución acuosa inicial y la residual en el refino.

4.4.4 Estudios de desorción y reutilización del adsorbente mag-MnO₂

Una ventaja que presentaría el dióxido de manganeso con propiedades magnéticas es la posibilidad de utilizarlo en varios ciclos de adsorción-desorción, permitiendo así su reutilización. Con este propósito, se diseñaron y realizaron pruebas de adsorción de Cu⁺² con el mag-MnO₂ a partir de soluciones acuosas que contenían 10 mg/L de Cu⁺². En matraces *Erlenmeyer* se contactaron con 0,05 g del adsorbente, dispuestos en un agitador orbital a 160 rpm, durante 1 hora a 25°C. Una vez asegurado que el adsorbente había adsorbido este ion metálico, se procedió a diseñar pruebas de desorción de él,

mediante contacto con soluciones acuosas ácidas que actúan como agente de desorción. Específicamente, se probaron dos opciones, en una de ellas se contactó el adsorbente saturado en Cu^{+2} con 50 mL de una solución ácida de pH 3,0 y en la otra se contactó el adsorbente con 50 mL de una solución ácida a pH 2,0, realizando todos los experimentos a 25°C durante 1 hora manteniendo una agitación de 160 rpm en el agitador orbital. El adsorbente así regenerado, fue separado de la solución de desorción o solución de *stripping* mediante el imán de neodimio, siendo finalmente lavado y secado, quedando así listo para ser utilizado en un nuevo ciclo de adsorción.

4.4.5 Pruebas de adsorción desde soluciones acuosas multicomponentes

Considerando que estos adsorbentes se diseñan y emplean para remover en forma simultánea varios iones metálicos que contaminan las soluciones acuosas tratadas, es necesario poder medir la capacidad de adsorción colectiva del mag-MnO₂. Si el propósito es eventualmente separar o recuperar alguno de los contaminantes, se requiere que el adsorbente sea muy selectivo. Sin embargo, en pruebas de descontaminación global de aguas residuales de origen industrial, lo ideal es que los adsorbentes descontaminantes puedan efectivamente remover uno o más contaminantes a la vez, al menos en determinadas condiciones de acidez, variable que a su vez afecta la especiación química de los contaminantes en soluciones acuosas.

Con este objetivo, se diseñaron y realizaron experimentos de adsorción colectiva, pruebas en las cuales se dispusieron en matraces *Erlenmeyer* 100 y

300 mg del adsorbente y se contactaron durante 90 minutos con 50 mL de soluciones acuosas que contenían 10 mg/L de los metales Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} y Zn^{+2} a pH 4,0. En los experimento de adsorción colectiva de los oxianiones, se emplearon cantidades variables del adsorbente (50, 100, 200 y 300 mg) los cuales fueron contactados durante 180 minutos con 50 mL de soluciones acuosas que también contenían 10 mg/L de estos aniones pero a pH 2,0. Todos los experimentos fueron realizados a 25°C y manteniendo una agitación de 160 rpm en el agitador orbital. En lo demás, se siguió la misma metodología experimental explicada en los puntos anteriores.

4.5 Experimentos preliminares de adsorción de contaminantes inorgánicos desde soluciones acuosas utilizando silicatos de calcio nano-estructurados magnetizados

En conjunto con el empleo de mag-MnO_2 para remover bajas concentraciones o trazas de elementos tóxicos, es también objetivo de esta Tesis de Magister y del proyecto Fondecyt 1140331 que la incluye, el empleo de silicatos nano-estructurados como adsorbentes de especies que se encuentran en mayores concentraciones en las fases acuosas. Por tanto, y complementariamente a los experimentos ya descritos con el mag-MnO_2 , se diseñaron experimentos de adsorción con silicatos de calcio nano-estructurados magnetizados en una relación NanoSCH/ Fe_3O_4 1:1 y 2:1.

Se estudió el efecto de la acidez de la fase acuosa contactada y la influencia de la masa utilizada de este adsorbente. Con este objetivo, se prepararon soluciones mono-metálicas contenedoras de Pb^{+2} , Cu^{+2} y Zn^{+2} en concentración

de 100 mg/L y de 60 mg/L para Cd^{+2} . Así mismo, se prepararon soluciones contenedoras de arsénico y molibdeno en concentraciones de 50 mg/L, es decir, ampliamente superior a la permitida por la norma de descarga a aguas fluviales. En el estudio del efecto de la acidez de la fase acuosa sobre el grado de adsorción, se revisó un rango de pH inicial entre 2,0 y 6,0 para las soluciones que contienen metales pesados y entre pH 1,0 a 6,0 para las soluciones acuosas que contenían As(V) y Mo(VI). En todos los casos, el pH de las soluciones fueron ajustadas mediante la utilización de HCl 0,1M y NaOH 0,1M. En matraces *Erlenmeyer* se colocaron 0,2 g de mag-NanoSCH, al cual fueron adicionados 25 mL de la solución acuosa que contiene cada especie a remover y a la acidez establecida, procediéndose a agitar la suspensión durante 2 a 3 horas a 25°C y a 130 rpm en un agitador orbital.

Una vez concluidos los experimentos de adsorción, se procedió a separar la fase acuosa resultante (refino de adsorción) del adsorbente “cargado” o contenedor de los contaminantes removidos, mediante la aplicación de un imán de neodimio. La cuantificación de los iones metálicos, se realizó mediante EAA con las condiciones de flujo de acetileno, aire y longitud de onda que indica el fabricante, ya indicadas anteriormente.

También en esta parte del estudio, se realizaron pruebas de adsorción de iones metálicos y de los oxianiones desde las soluciones acuosas, variando la masa del adsorbente utilizado en cada experimento. El objetivo es determinar la capacidad de adsorción de este adsorbente magnetizado. En matraces *Erlenmeyer* se dispusieron entre 0,025 y 0,400 g del silicato de calcio

magnetizado (NanoSCH/Fe₃O₄ de 1:1 y 2:1) y en los cuales se adicionaron 25 mL de la solución contenedora de cada especie contaminante a un pH determinado, manteniendo también la suspensión agitada a 130 rpm a 25°C durante 2 hr. Concluido el experimento de adsorción se separó el sólido adsorbente desde la fase acuosa, utilizando un imán de neodimio. Del refino resultante, se procedió a determinar la concentración de los iones metálicos mediante espectroscopia de absorción atómica, de acuerdo a las condiciones anteriormente señaladas.

4.6 Pruebas de adsorción colectiva utilizando soluciones acuosas que simulan DAM

El objetivo de estos experimentos reside en poder estudiar la capacidad adsorbente de ambos compuestos magnetizados, mag-MnO₂ y mag-NanoSCH, frente a soluciones acuosas complejas que simulan un agua de mina y que contienen varias especies iónicas, tanto especies catiónicas como aniónicas. La composición de las soluciones DAM se presenta en la Tabla 4.

Tabla 4: Composición de la solución acuosa que simula un drenaje ácido de mina.

Componentes Principales	Concentración	Componentes Secundarios	Concentración
pH	2 - 4	Cd ⁺²	10 mg/L
¹ SO ₄ ⁻²	8 g /L	Pb ⁺²	10 mg/L
Cu ⁺²	50 mg/L	¹ Cl ⁻	580 mg/L
Fe ⁺²	70 mg/L	As(V)	40 mg/L
Fe ⁺³	70 mg/L	Mo(VI)	5 mg/L
Zn ⁺²	40 mg/L	Ni ⁺²	4 mg/L
Mg ⁺²	140 mg/L		
Ca ⁺²	320 mg/L		
Mn ⁺²	100 mg/L		
PO ₄ ⁻³	30 mg/L		

Se realizaron experimentos en tándem, empleando ambos adsorbentes en forma secuencial: En una primera etapa la adsorción se realizó con mag-NanoSCH, y el refino producido en esta etapa se trató en una segunda instancia con mag-MnO₂.

En dichos experimentos, el sólido adsorbente cargado con los contaminantes removidos, se separó de la solución tratada utilizando el imán de neodimio. A su vez, de los refinados producidos, se obtuvieron alícuotas para determinar la concentración de las diferentes especies presentes mediante la metodología analítica de espectroscopia de absorción atómica (EAA). El grado de adsorción de cada especie iónica, se calculó mediante balance de masa considerando sus

¹ Obs: Concentración presente en la matriz correspondiente, Cl⁻ en matriz medio cloruro y SO₄⁻² en matriz sulfatada.

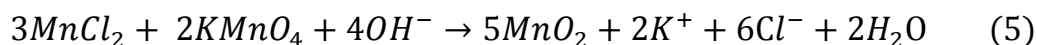
contenidos en la solución acuosa inicial y la medida en los refinados resultantes. Además, las matrices acuosas se prepararon en medio sulfato simulando muestras de aguas sulfatadas de mina, pero también en medio cloruro, con el sólo propósito de verificar la capacidad adsorbente de estos compuestos sintetizados, en un medio que simula muchos riles industriales, extendiendo así, de ser efectivos, los potenciales alcances de aplicación de estos adsorbentes en otros tipos de aguas residuales de origen industrial.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Síntesis de los adsorbentes mag-MnO₂ y mag-NanoSCH

5.1.1 Síntesis de dióxido de manganeso con propiedades magnéticas

Son dos los adsorbentes propuestos, ambos con propiedades magnéticas, mag-MnO₂ preparado con el propósito de remover bajas concentraciones de elementos más tóxicos y un silicato de calcio nano-estructurado (mag-NanoSCH) que presentaría una mayor capacidad de adsorción. Mag-MnO₂ presentaría la ventaja de remover tanto especies catiónicas como aniónicas, en función de la acidez de la solución acuosa tratada. En este estudio, la magnetización se logró empleando magnetita comercial cuyo tamaño de partícula indicado por el proveedor es de entre 50-100 nm. En etapas anteriores de este proyecto de investigación, la magnetita fue sintetizada a partir de fuentes de Fe(II) y Fe(III), sin embargo los resultados observados tanto en la síntesis del adsorbente como en su capacidad de adsorción son similares a los logrados con la magnetita comercial. La síntesis misma del MnO₂ se realizó siguiendo el procedimiento experimental descrito anteriormente en la sección 4.2.1 de esta tesis y en base a la reacción química anteriormente señalada:



La síntesis corresponde efectivamente a una reacción de precipitación oxidativa de Mn(II) en medio básico mediante KMnO₄, generándose en forma muy rápida y cuantitativa el MnO₂, un sólido de café color oscuro. El orden de adición de los reactivos participantes es importante, agregándose sobre la

magnetita, primero y en forma lenta el MnCl_2 y finalmente el KMnO_4 , obteniéndose así un compósito adsorbente en el cual las partículas de magnetita constituyen su núcleo pero cubierto con una capa externa de MnO_2 que se va depositando sobre el óxido de hierro a medida que la síntesis avanza. La proporción empleada en la síntesis entre Fe_3O_4 y MnO_2 fue determinada en base a resultados de etapas anteriores de este proyecto de investigación, en las cuales se determinó que el adsorbente con una relación $\text{MnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ de 1:1 presenta suficiente fuerza magnéticas (otorgada por la magnetita) sin perder las excelentes propiedades adsorbentes del dióxido de manganeso.

El rendimiento de la síntesis se calculó mediante la siguiente expresión:

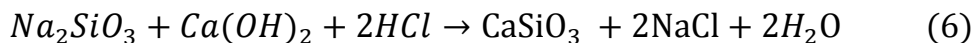
$$\%R = \frac{m_{ao}}{m_{at}} \times 100 \quad (7)$$

Donde $\%R$ es el porcentaje de rendimiento obtenido en la síntesis, m_{ao} es la masa de adsorbente obtenido en g y m_{at} es la masa de adsorbente teórico a obtener en g .

Los rendimientos de síntesis fueron en general muy altos y reproducibles, determinándose valores promedios del 93,6%. Si bien existen en literatura otros métodos de síntesis del MnO_2 , particularmente en medio ácido, estos no son del todo recomendables debido al riesgo de disolución de una fracción de la magnetita y también de una parte del dióxido de manganeso, métodos que además provoca la generación de gas Cl_2 como subproducto, el cual es de difícil manejo.

5.1.2 Síntesis de silicato de calcio nano-estructurado magnetizado

Con el mismo propósito que en la síntesis de mag-MnO₂, en esta parte del estudio se requería obtener como adsorbente un silicato de calcio nano-estructurado con propiedades magnéticas, que faciliten su separación después de la adsorción de la fase acuosa resultante (refino). Este adsorbente presentaría capacidades de adsorción mucho mayores a la del mag-MnO₂, por tanto está pensado para utilizarlo en una primera etapa, para remover la mayor parte de altos contenidos de diversos contaminantes presentes en soluciones acuosa ácidas de mina, específicamente contenidos del orden de varios *mg/L* de iones metálicos como Cu⁺², Zn⁺², Cd⁺², junto a importantes concentraciones de arseniatos y molibdatos, entre otros compuestos. El refino resultante de esta primera etapa de adsorción se conduciría a una segunda etapa mediante tratamiento con mag-MnO₂, dando paso de este modo a la obtención de un refino secundario o final que cumpla con la norma de descarga de aguas residuales. La reacción química que gobierna la síntesis del silicato de calcio nano-estructurado corresponde a la planteada en la sección 4.2.2. basada en la reacción de una solución acuosa de Na₂SiO₃ y Ca(OH)₂ en medio ácido empleando una alta velocidad de agitación:



Es durante la formación del silicato de calcio donde se realiza la magnetización del compuesto, agregando una cierta cantidad de magnetita, de acuerdo a como se indica en la metodología descrita en el punto 4.2.2. La

adición del HCl es fundamental para la disolución y dispersión del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en el medio de reacción, dada su insolubilidad en agua. Sin embargo, y tal como se planteó en lo relativo a la preparación de mag-MnO₂, se determinó que se debe procurar emplear un orden adecuado en la adición de los reactivos de síntesis. Un medio fuertemente ácido y condiciones oxidantes puede provocar una disolución de parte de la magnetita o bien su oxidación parcial a maghemita (Fe_2O_3), especie que posee una menor susceptibilidad magnética que la magnetita (Fe_3O_4), disminuyendo así las propiedades magnéticas del adsorbente. Por ello, se concluyó que la magnetita debe ser agregada posterior a la adición del HCl evitando de esta forma el contacto directo entre ambos reactivos.

Se sintetizaron dos tipos de adsorbentes, el primero en una relación NanoSCH/ Fe_3O_4 1:1 y el segundo en una relación NanoSCH/ Fe_3O_4 2:1. En ambos casos se obtuvieron rápidamente precipitados muy insolubles y amorfos, de naturaleza tixotrópica lo que se traduce en una aglomeración de partículas.^[58]

Al emplear silicato de sodio líquido en la reacción de síntesis con $\text{Ca}(\text{OH})_2$, es esperable la generación de varios productos de síntesis, al ocurrir varias reacciones en paralelo. Las soluciones de silicato de sodio contienen normalmente oligómeros de silicatos y sílice con diferentes largos de cadena junto a iones sodio y a una variedad de especies mixtas entre sílice y silicatos. Esto torna complejo estimar un rendimiento de síntesis en el proceso de preparación de este adsorbente. Sin embargo y de acuerdo a la estequiometría

de la ecuación química de síntesis propuesta en la ecuación (6), la que se considera la más probable de ocurrir, se obtendría 1 mol de CaSiO_3 , a partir de un ion-gramo de Ca(II) en el silicato de sodio líquido. Es decir, se asume con cierta seguridad, que todo el silicato usado como silicato de sodio líquido forma silicatos de calcio, habiendo un exceso de Ca(II) en el medio de reacción.

De esta forma, se estimó un rendimiento aparente de síntesis de 86,1% para la relación NanoSCH/ Fe_3O_4 1:1 y de 87,0% para el adsorbente de proporción NanoSCH/ Fe_3O_4 2:1. Es decir, bastante altos. Los resultados de síntesis obtenidos indican que la preparación de este tipo de adsorbente silicatado es sencilla, reproducible y de alto rendimiento, generando un sólido en estado de polvo muy fino de color negro y con claras propiedades magnéticas. Químicamente corresponde a silicatos hidratados y a la especie mineral wollastonita, CaSiO_3 , de naturaleza cristalina pero no muy abundante en Chile.

5.2 Caracterización de los adsorbentes sintetizados

5.2.1 Análisis químico

El primer análisis al cual fueron sometidos los adsorbentes inorgánicos sintetizados correspondió a la determinación de sus contenidos de Mn, Fe y Ca. Muestras de ellos fueron sometidas a una digestión ácida, seguida de la correspondiente determinación mediante espectroscopia de absorción atómica a la llama como se indicó en la sección 4.3.1. Los resultados se presentan en la siguiente Tabla.

Tabla 5: Composición en Fe, Ca y Mn en los adsorbentes sintetizados.

Muestra	Cantidad adsorbente (mg)	Cantidad de Fe (mg)	% Fe	Cantidad de Ca (mg)	% Ca	Cantidad de Mn (mg)	% Mn
mag-MnO ₂	51,6	17,4	33,63	-	-	6,2	12,08
mag-NanoSCH, (1:1)	50,8	17,5	34,03	3,0	5,96	-	-
mag-NanoSCH, (2:1)	50,7	13,8	26,99	4,7	9,36	-	-

Se observa en la Tabla 5 la composición en Fe y Mn para el adsorbente mag-MnO₂ y de Ca y Fe en los adsorbentes mag-NanoSCH. Los porcentajes y la cantidad de masa de cada uno de los elementos determinados en los sólidos adsorbentes concuerdan con las cantidades agregadas al momento de realizar la síntesis de los adsorbentes.

5.2.2 Análisis mediante microscopía electrónica SEM y TEM

Con el fin de conocer la morfología de los adsorbentes, se utilizaron dos metodologías de caracterización. En primer lugar, muestras de los adsorbentes preparados fueron sometidos a análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), la cual nos entrega información respecto a la forma y el tamaño de las partículas. El microscopio emite un haz de electrones de alta intensidad que inciden a la muestra, de esta interacción se desprenden electrones secundarios de todas las partes de la muestra que son detectados, y mediante la intensidad de ellos, se logra generar una imagen ^[59]. En segundo lugar,

muestras de los adsorbentes sintetizados fueron sometidos a análisis mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) que utiliza un principio similar a la técnica SEM, donde un haz de electrones incide sobre la muestra, pero en esta técnica, los electrones son difractados al pasar a través de la muestra, generando un difractograma que puede ser transformado en imagen [60].

En la Figura 3 se presentan las imágenes SEM obtenidas para el dióxido de manganeso con propiedades magnéticas. Se observa que las partículas no presentan una forma geométrica definida, correspondientes a estructuras muy pequeñas con tamaños variables entre 60 y 170 nm. Se aprecia también una tendencia a la aglomeración de partículas.

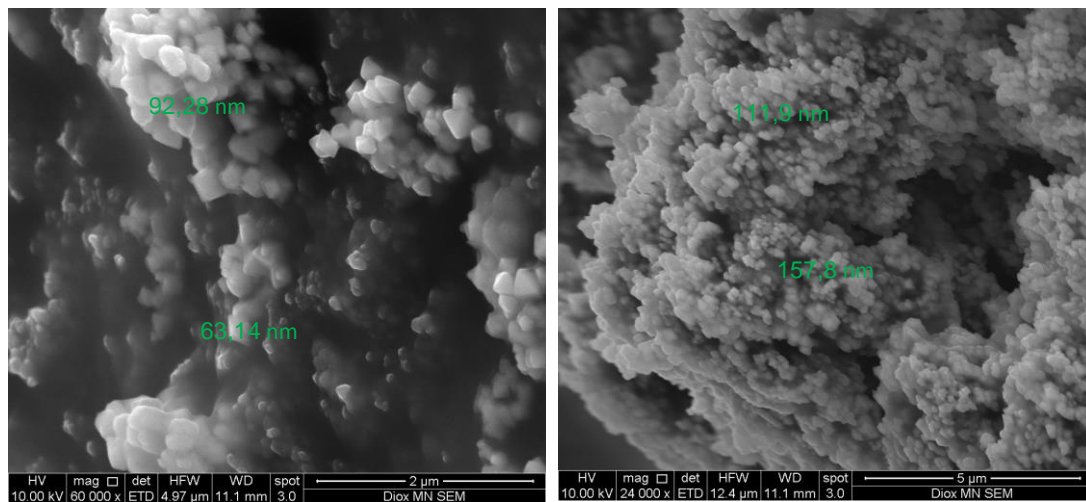


Figura 3: Micrografía SEM del dióxido de manganeso con propiedades magnéticas.

Se complementa esta observación con las micrografías TEM que se presentan en la Figura 4. En las imágenes se distinguen áreas más oscuras, que corresponden al núcleo cristalino constituido por la magnetita, de carácter

cristalino, y en torno a ellos, una zona más clara correspondiente a MnO_2 que tiende a ser amorfo. Se confirma de las micrografías TEM, tamaños de partícula del adsorbente variable entre 70 a 180 nm. La variabilidad se debe al tamaño de partícula de la magnetita empleada en la síntesis que de acuerdo a la información entregada por el proveedor oscila entre 50 y 150 nm, rango confirmado en imágenes TEM obtenidas para este precursor. (ANEXO 1).

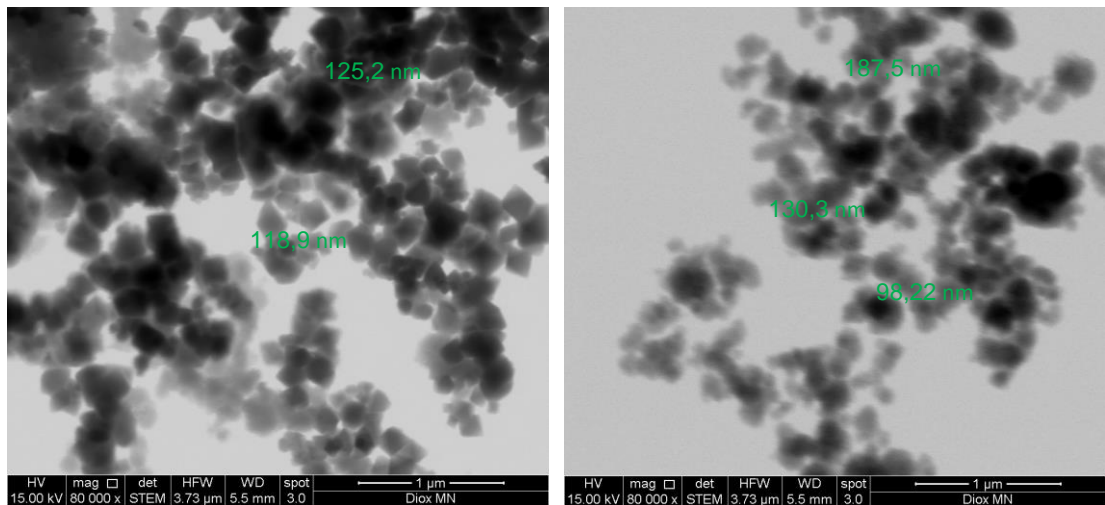


Figura 4: Micrografías TEM del dióxido de manganeso con propiedades magnéticas.

Con respecto a los silicatos de calcio nano-estructurados sin magnetizar fueron caracterizadas en etapas anteriores de esta línea de investigación mediante resonancia magnética nuclear de silicio (Si-RMN) en la Universidad de Victoria en Wellington en Nueva Zelanda, los cuales indicaron que este adsorbente presentan una estructura de esqueletos de platos, formando tetraedros de silicatos con iones calcio y grupos silanoles, constituyéndose ambas especies en sitios de enlace para las especies iónicas a extraer. Se

identificaron nano-capas de silicatos de espesor variable entre 10-20 nm y diámetros entre 80-100 nm. [48]

En las Figuras 5 y 6 se muestran las micrografías SEM obtenidas para muestras de los silicatos de calcio nano-estructurados magnetizados preparados en una relación 1:1 y 2:1 de NanoSCH/Fe₃O₄, respectivamente. Se observa en las imágenes una morfología uniforme y similar para ambos compósitos, con partículas que tienden a su aglomeración entre ellas y con características cristalinas otorgadas por la presencia de la magnetita. En etapas anteriores de este proyecto de investigación, se había corroborado que los silicatos de calcio nano-estructurados son amorfos, hecho esperable dado el uso en la síntesis de ellos de silicato de sodio líquido, conformado por mezclas de oligómeros de sílices y silicatos de tamaño variable.

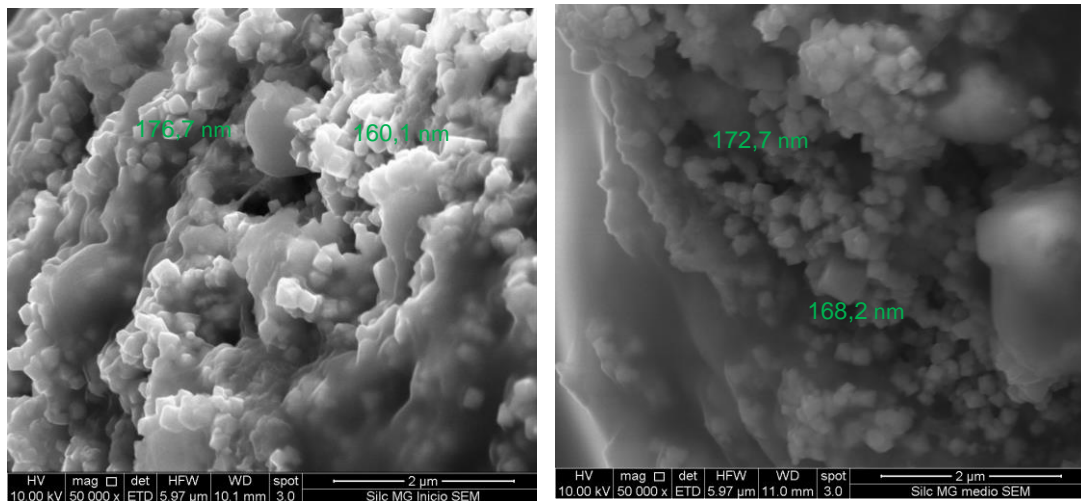


Figura 5: Micrografía SEM del silicato de calcio nano-estructurado magnetizado relación 1:1 (NanoSCH/Fe₃O₄)

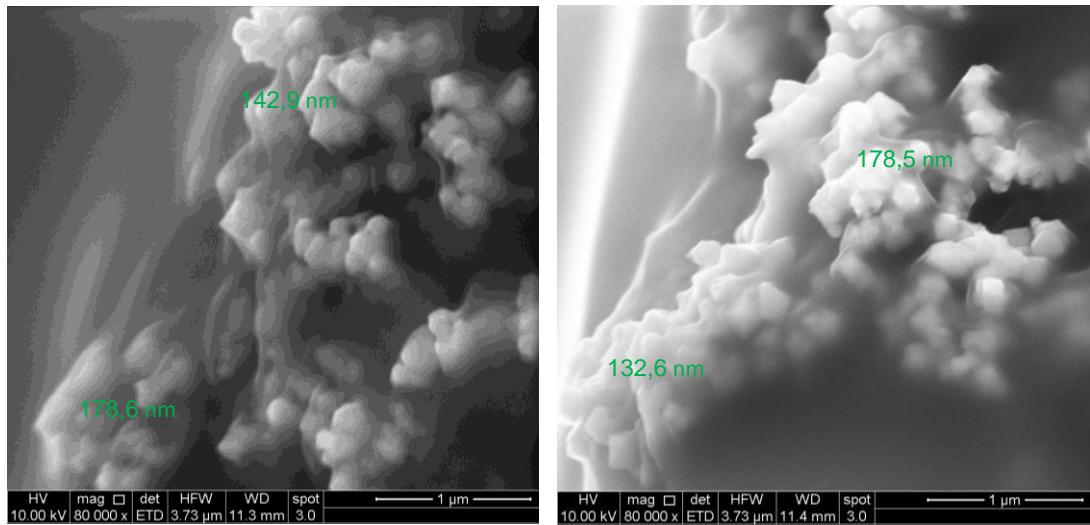


Figura 6: Micrografía SEM del silicato de calcio nano-estructurado magnetizado relación 2:1 (NanoSCH/Fe₃O₄).

En las Figuras 7 y 8, se observan las imágenes TEM obtenidas para este tipo de compuestos. Se aprecia en ellas también la aglomeración de partículas, conformando nano y microestructuras, en las cuales se distinguen zonas centrales oscuras, que corresponden al núcleo cristalino conformado por magnetita, el cual estaría recubierto por una zona más clara correspondiente al silicato de calcio de naturaleza amorfa.

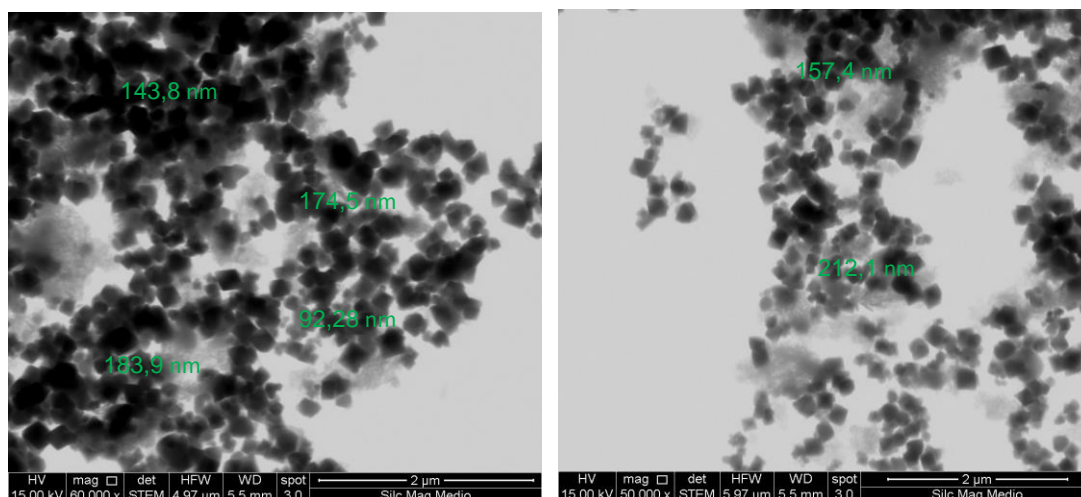


Figura 7: Imagen TEM del silicato de calcio nano-estructurado magnetizado relación 1:1 (NanoSCH/Fe₃O₄).

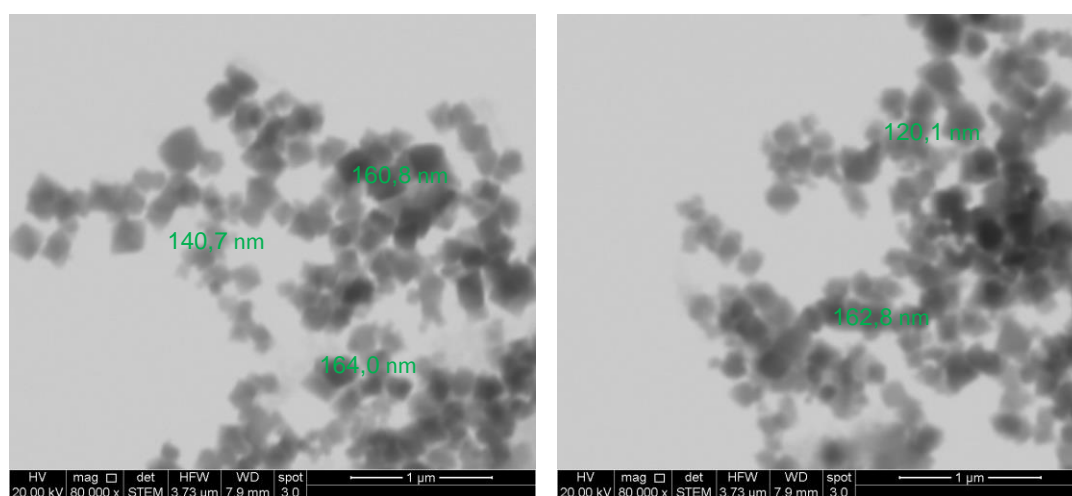


Figura 8: Imagen TEM del silicato de calcio nano-estructurado magnetizado relación 2:1 (NanoSCH/Fe₃O₄).

Respecto a los tamaños de partículas medidos a partir de las micrografías SEM y TEM se observan para estos adsorbentes, tamaños variables aproximadamente entre 90 a 200 nm, para ambos compósitos silicatos/magnetita, tamaño definido fundamentalmente por el tamaño de partícula de la magnetita comercial utilizada en esta parte del estudio, compuesto que conforma el núcleo del adsorbente sintetizado.

5.2.3 Análisis porosimétrico (BET)

Para determinar el área superficial específica y volumen total de poro de los adsorbentes sintetizados, se realizó un análisis de porosimetría (isotermas BET) mediante el uso de un sortómetro de N₂ a 77 K. Para éste análisis se utilizaron aproximadamente 0,2 g de muestra seca previamente secada a 60°C. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6: Área superficial específica y volumen total de poro para los adsorbentes sintetizados.

Muestra	S BET (m ² /g)	V total poro (cm ³ /g)
mag-MnO ₂	67,88	0,1183
mag-NanoSCH, CaSiO ₃ :Fe ₃ O ₄ (1:1)	39,96	0,2022
mag-NanoSCH, CaSiO ₃ :Fe ₃ O ₄ (2:1)	35,57	0,0965

La información obtenida corresponde a determinaciones de los aglomerados de partículas, las cuales corresponden, en el caso del adsorbente en base a manganeso, al núcleo de magnetita cubierta de capas de MnO₂. Como se evidencia, los adsorbentes sintetizados presentan valores de área superficial del orden de 68 m²/g, un tanto menor a los obtenidos para adsorbentes similares. Sin embargo corresponden a valores que, en conjunto a su estructura constituida por una gran cantidad de poros, y por consiguiente una gran cantidad de sitios activos disponibles para la adsorción, le confieren una gran capacidad de remoción de diversos adsorbatos.

Por otro lado, en el caso de las mediciones realizadas a silicatos de calcio nano-estructurados magnetizados, sintetizados en base a dos proporciones,

NanoSCH/Fe₃O₄ 1:1 y 2:1, se observa en la Tabla 6 valores similares de área superficial específica, de alrededor de 36-40 m²/g, valores que depende de la velocidad de agitación empleada en la síntesis de los adsorbentes. Estos valores están correlacionados con los valores propios de la magnetita empleada en este estudio, resultando ser también un tanto menores a los medidos para mag-MnO₂, lo que se puede atribuir a la unión entre la red de silicatos de calcio nano-estructurados y la magnetita. A pesar de lo anterior, estos adsorbentes presentan un área superficial y una estructura porosa adecuada, que incluyen un gran número de sitios de adsorción disponibles, distribuidos en la superficie externa de los silicatos, pero más importante en la superficie interna accesible de ellos, lo que le aseguran una eficiente y rápida adsorción de las especies iónicas estudiadas.

La accesibilidad de la superficie interna es confirmada por las isotermas de adsorción y desorción de N₂. En las Figuras 9 y 10 se muestran estas curvas, para los adsorbentes sintetizados en este estudio. Estas curvas presentan el llenado de los microporos de los adsorbentes a bajas presiones relativas y de los mesoporos a presiones relativas variables entre 0,1 a 0,8 (P/P₀). Los poros están asociados con la estructura interna de los silicatos.

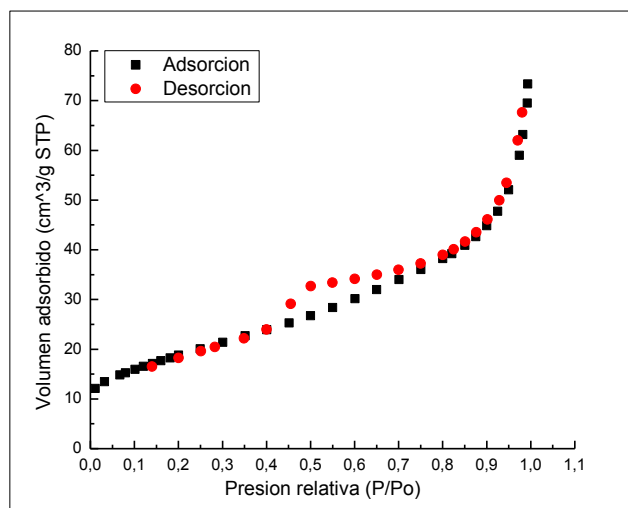


Figura 9: Isoterma de adsorción/desorción del mag-MnO₂.

Las curvas de histéresis muestran también en ambos casos a presiones relativas más altas (>0,8) los macroporos formados alrededor de la aglomeración o agregación de partículas. Las curvas de histéresis reflejan estructuras de poro de Tipo C lo que implica que los poros están formados abiertos hacia el exterior, que es lo que permite la intrusión del gas en ellos. De las curvas, no queda claro si los poros están homogéneamente dispersos a través de las partículas o están distribuidos en áreas locales específicas. Se observa la mínima histéresis en todos los casos, indicando que los poros de los adsorbentes son regulares y uniformes, e indeformables durante la adsorción/desorción del gas nitrógeno durante el análisis, hecho que confirma sus buenas propiedades como adsorbentes. Sin embargo, al comparar las curvas 10a y 10b, se observa un menor valor de volumen adsorbido del gas en la muestra de silicato de calcio magnetizado NanoSCH/Fe₃O₄ (2:1) respecto la muestra de silicato de calcio magnetizado NanoSCH/Fe₃O₄ (1:1), lo cual

concuera con los datos de la Tabla 6, en donde se observa que este último adsorbente presenta un mayor volumen de poro. De todas formas, la capacidad de adsorción de las especies iónicas dependería en estos adsorbentes, más del área superficial del adsorbente que del volumen de poro, como si ocurre en otro tipo de adsorbentes. [61]

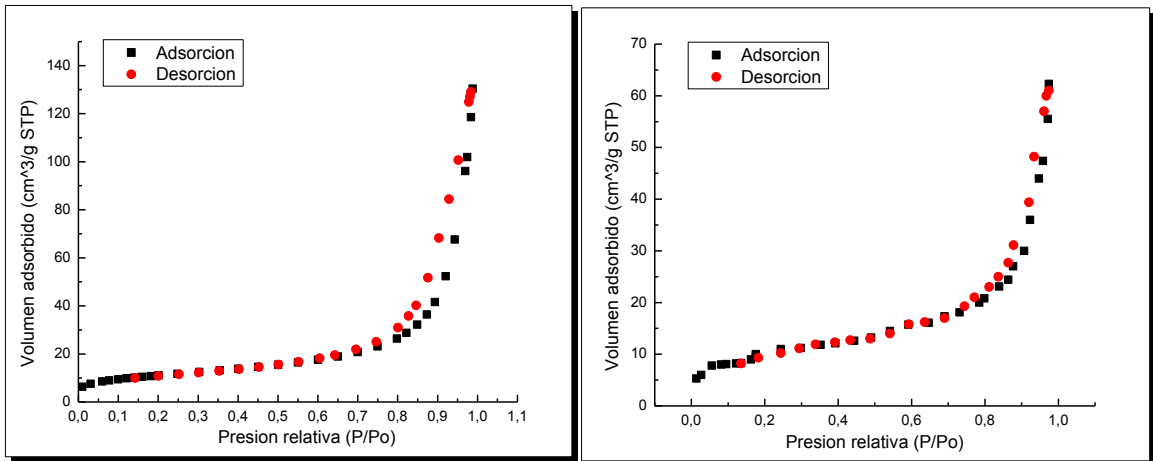


Figura 10 a): Isotherma de adsorción/desorción del silicato de calcio nano-estructurado magnetizado NanoSCH/Fe₃O₄ (1:1).

Figura 10 b): Isotherma de adsorción/desorción del silicato de calcio nano-estructurado magnetizado NanoSCH/Fe₃O₄ (2:1).

5.2.4 Análisis mediante difracción de rayos X (DRX)

Para lograr elucidar la estructura de los sólidos adsorbentes sintetizados, es decir, si son cristalinos o amorfos, se realizó un análisis mediante difracción de rayos X (DRX) de acuerdo a las condiciones señaladas en la sección 4.3.4. de esta tesis.

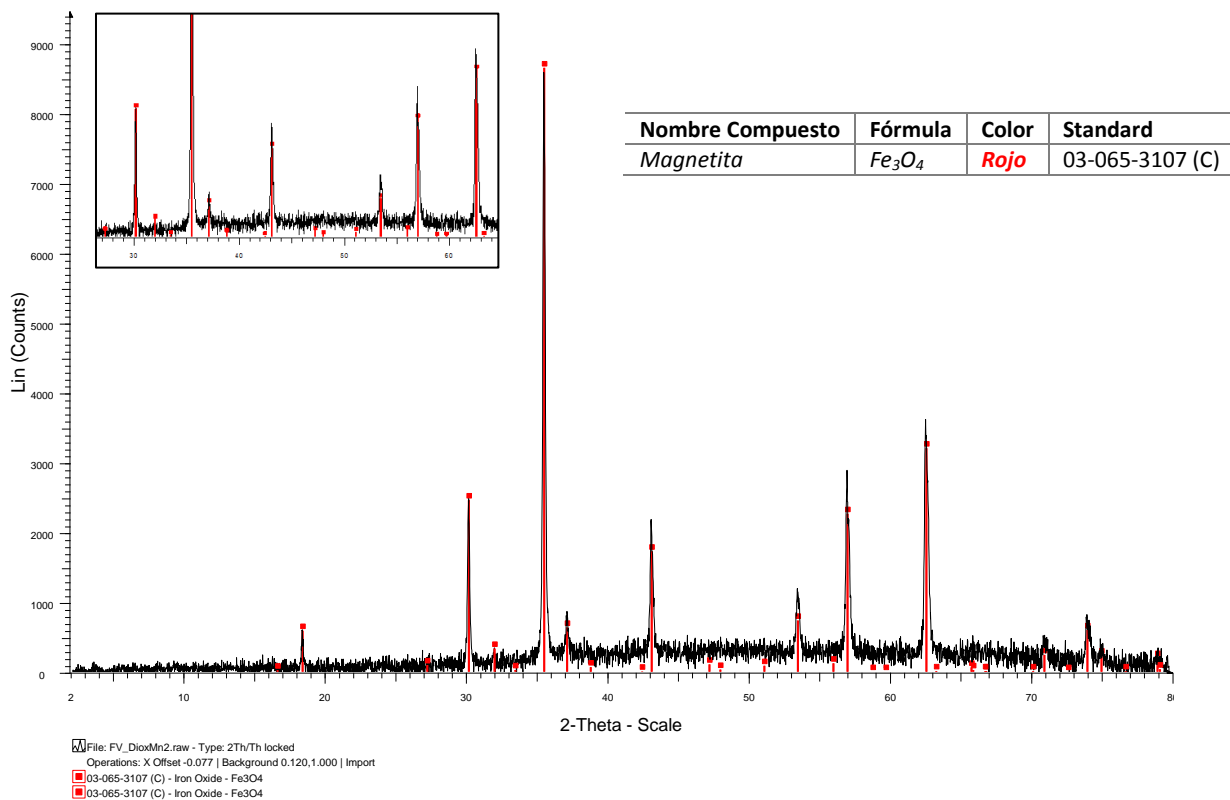


Figura 11: Difractograma del dióxido de manganeso con propiedades magnéticas.

En la Figura 11 se presenta el difractograma para el mag-MnO₂, en el cual las señales observadas marcadas en color rojo a 30°,35°,43°,57°,63° a 2θ, muestra la presencia de la estructura cristalina de magnetita confirmando su presencia en el compuesto. La ausencia de señales relativas al dióxido de manganeso se explica debido a que no presenta una estructura cristalina, sino más bien posee un carácter amorfo constituido por capas adheridas al núcleo de magnetita formadas durante la síntesis.

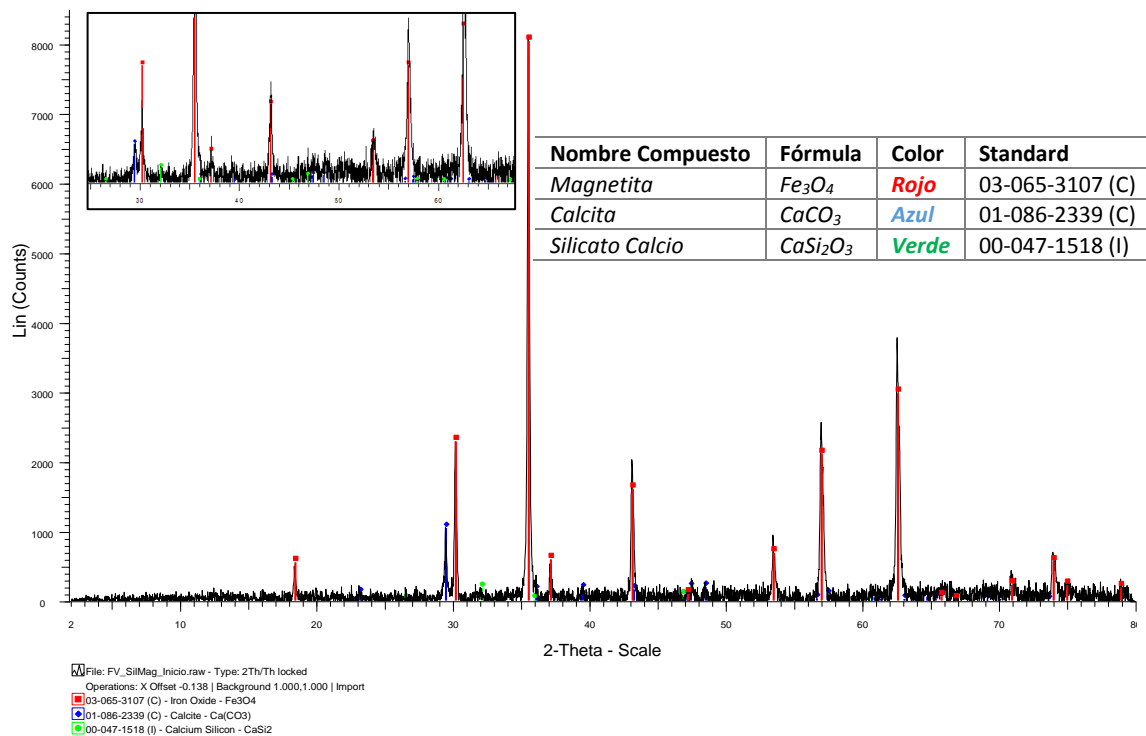


Figura 12: Difractograma del silicato de calcio nano-estructurado magnetizado relación 1:1 (NanoSCH/ Fe_3O_4).

En la Figura 12 se muestra el difractograma para el silicato de calcio nano-estructurado magnetizado en relación 1:1 (NanoSCH/ Fe_3O_4). Al igual que para el mag- MnO_2 , las señales 30° , 35° , 43° , 57° y 63° a 2θ marcadas en color rojo muestra la presencia de la estructura cristalina de la magnetita. Sin embargo, también es posible determinar las señales marcadas en color azul 29° , 39° , 47° y 48° a 2θ , estas tres últimas con muy baja intensidad, las cuales se atribuyen a la estructura de la calcita, cuya presencia probablemente se debe a impurezas en la cal y/o en el silicato de sodio o bien debido a la carbonatación durante la preparación del n-silicato por absorción de CO_2 desde el aire. Así mismo, también se determinó la presencia de silicato de calcio, atribuyendo las señales

marcadas en verde 32°, 36° y 47° a 2θ. Su tan baja intensidad, posibilita que pueda confundirse con el ruido, entregando indicios claros del carácter amorfo que presenta el silicato de calcio, confirmando lo observado en los análisis SEM y TEM estudiados en el punto 5.2.2.

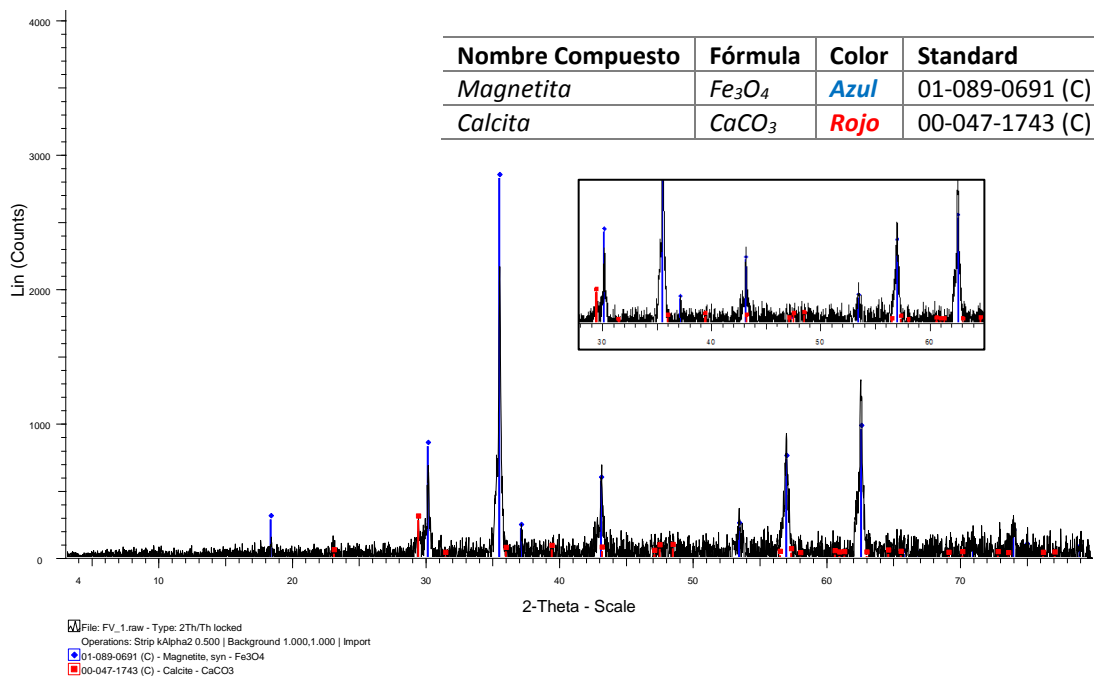


Figura 13: Difractograma del silicato de calcio nano-estructurado magnetizado relación 2:1 (NanoSCH/Fe₃O₄).

En la Figura 13 se muestra el difractograma para el silicato de calcio nano-estructurado magnetizado en relación 2:1 (NanoSCH/Fe₃O₄). Al igual que para los otros adsorbentes caracterizados, las señales 30°, 35°, 43°, 57° y 63° a 2θ marcadas en color azul evidencian la presencia de magnetita. También es posible determinar las señales marcadas en color rojo 29°, 39°, 47° y 48° a 2θ, las que confirman la presencia de calcita, debido a lo mencionado anteriormente para el adsorbente en relación 1:1 (NanoSCH/Fe₃O₄). Estos

análisis mediante difracción de rayos X confirman el carácter amorfo de los adsorbentes respecto a sus capas externas silicatadas, hecho esperable considerando la variedad de especies poliméricas u oligoméricas de silicatos y sílices presentes en la solución líquida de Na_2SiO_3 utilizada en la síntesis. Efectivamente la síntesis mediante precipitación desde soluciones acuosas, generaría sólidos coloidales de estructura desordenada. Sin embargo, el núcleo de magnetita es de carácter cristalino.

5.2.5 Análisis magnético

La principal característica innovadora de los adsorbentes estudiados es su fácil y rápida separación desde la solución acuosa a través de las propiedades magnéticas que se le confieren al compuesto mediante el núcleo de magnetita. Por ende, es necesario la determinación del grado de saturación magnética de los adsorbentes preparados frente a la aplicación de un campo magnético externo.

Con este propósito, se utilizó un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) el cual mide el momento magnético de una muestra cuando ésta vibra en presencia de un campo magnético estático, a partir del cual se puede determinar la magnetización y la susceptibilidad magnética ^[62]. Esto se realiza mediante la aplicación de un barrido del campo magnético externo, donde en primer lugar, la muestra alcanza un máximo de saturación magnética, luego el campo externo se disminuye hasta 0 Oesters (Oe) y finalmente se aplica un

campo magnético en el sentido inverso hasta alcanzar la máxima saturación de la muestra, obteniéndose así, las curvas de histéresis.

En este estudio, se midió la magnetización del dióxido de manganeso con propiedades magnéticas, la de los silicatos de calcio nano-estructurados magnetizado y de la magnetita comercial utilizada como precursor. Estos resultados se muestran en la Figura 14. En ella, se muestran las curvas de magnetización, donde se aprecia que la magnetita comercial posee la mayor magnetización correspondiente a 81,85 emu/g, valor que concuerda con lo informado en la literatura técnica. [63]

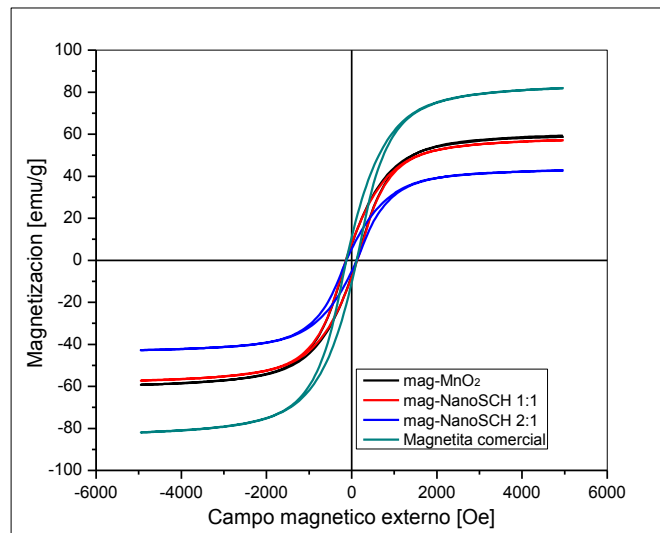


Figura 14: Curvas de magnetización para los adsorbentes y el precursor (magnetita).

Así mismo, el dióxido de manganeso con propiedades magnéticas posee una saturación magnética de 59,35 emu/g, similar a la del silicato de calcio nano-estructurado magnetizado en relación NanoSCH/Fe₃O₄ 1:1 el cual presentó un valor de 57,15 emu/g. Al comparar estos resultados con la magnetita comercial,

se aprecia una disminución en la magnetización, esto se puede atribuir a distintas causas, una de ellas es que durante el proceso de síntesis de estos adsorbentes, se produzca una oxidación parcial de la magnetita (Fe_3O_4) a maghemita (Fe_2O_3), debido al ambiente fuertemente oxidante o por acción térmica en el proceso de secado. Otra razón atribuible es que durante la formación del compósito, se agrega una fracción de MnO_2 cuyo comportamiento es diamagnético, lo que disminuiría la magnetización del adsorbente comparado con el precursor que es totalmente ferrimagnético. En etapas anteriores de esta investigación, se comprobó que el MnO_2 no presenta actividad magnética [54]. En la Tabla 7 se compilan los resultados de magnetización de los adsorbentes y del precursor, observables en la Figura 14.

Tabla 7: Magnetización de los adsorbentes sintetizados y del precursor (magnetita comercial).

Muestra	Magnetita comercial	mag- MnO_2	mag-NanoSCH 1:1	mag-NanoSCH 2:1
Magnetización (emu/g)	81,85	59,35	57,15	42,70

La menor saturación magnética que presentan los silicatos de calcio nanoestructurados magnetizados en relación NanoSCH/ Fe_3O_4 2:1, es esperable dada la menor fracción de magnetita en el compósito, comparada con aquel sintetizado en la proporción NanoSCH/ Fe_3O_4 1:1. Sin embargo, la magnetita por si sola presenta una menor capacidad adsorbente que la del NanoSCH, por tanto para este tipo de adsorbente se debe buscar sintetizar un compósito suficientemente magnético que posibilite una buena separación S/L tras la

adsorción, pero sin perder propiedades adsorbentes. En este sentido, el adsorbente NanoSCH/Fe₃O₄ 1:1 conjugaría ambas cualidades.

Adicionalmente, en la Figura 14 se observa que las distintas curvas de histéresis presentan un valor de coercitividad distinto de cero, esto se atribuiría al tamaño de partícula, tanto de la magnetita como el de los distintos adsorbentes. Como se mostró en la sección 5.2.2, el tamaño de partícula varía entre 70 y 180 nm aproximadamente, por ende algunas partículas poseen las características necesarias para comportarse como nanopartículas y a su vez tener propiedades superparamagnéticas, en cambio, otras partículas debido a su mayor tamaño, dejan de comportarse superparamagneticamente. Sin embargo, se comprobó empíricamente que al aplicar un campo magnético externo, las partículas se aglomeran y una vez que este campo se retira, las partículas vuelven a dispersarse, posibilitando su reutilización en nuevos ciclos de adsorción.

5.2.6 Determinación del pH de carga cero (pH_{Zc}) del mag-MnO₂

Conocer la carga eléctrica superficial que posee el adsorbente es fundamental para predecir la remoción de cationes y/o aniones desde las soluciones acuosas tratadas. Como se establece en la hipótesis de esta memoria, es necesario determinar el pH_{Zc}, el cual se define como el pH en el cual la superficie del adsorbente es cero debido a que las cargas negativas y positivas son iguales, logrando alcanzar así la electroneutralidad. Conociendo el pH_{Zc} se puede definir que a valores de pH por sobre este valor, la superficie del

adsorbente estará cargada negativamente y por ende, se removerán preferentemente cationes mediante un intercambio iónico. Así mismo, a pH bajo el valor medido para el pHzc, la superficie del adsorbente estará protonada o poliprotonada, luego, tendrá carga positiva y se promoverá la extracción de especies aniónicas, mediante formación de pares iónicos o por afinidad electroestática.

Para determinar el pHzc, se debe medir el potencial zeta, el cual se relaciona con la carga superficial del material adsorbente, este potencial es el cual donde se produce la unión de la capa difusa y la capa de Stern. Para medir el pHzc, se emplearon dos metodologías, la primera mediante una técnica de inmersión (TI) utilizada en el Laboratorio de Operaciones Unitarias, la cual consiste en preparar suspensiones acuosas agregando en cada caso, una cierta cantidad de masa del adsorbente al cual se le determina el valor del potencial zeta ^[56]. Para ello, se agregaron 0,05 g de mag-MnO₂ en *batch* en un rango de pH entre 1,0 y 7,0, midiendo tanto el pH inicial como el pH de equilibrio como se estable en la sección 4.3.6.

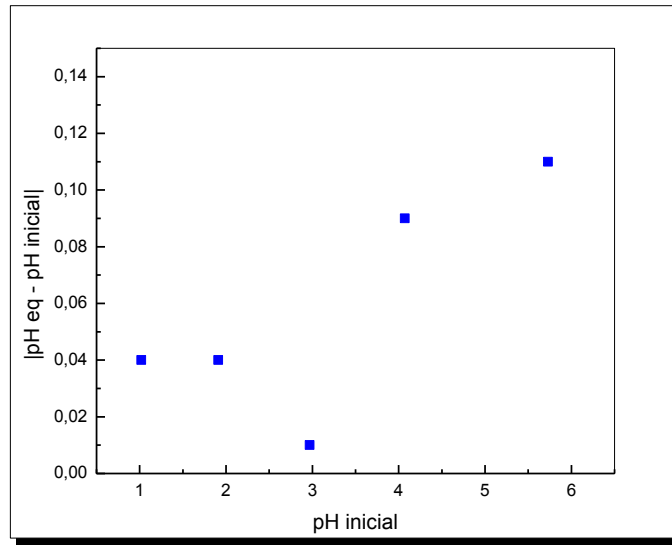
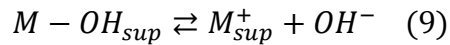
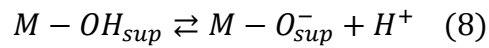


Figura 15: Potencial zeta por técnica de inmersión para mag-MnO₂.

Como se muestra en la Figura 15, la menor diferencia entre el pH inicial y final es alrededor del pH 2,9, por ende es alrededor de este valor donde se encuentra el pH_{Zc} del adsorbente. La magnetita comercial, posee un pH_{Zc} cercano a valores de entre 6,0 -7,0 según lo informado en literatura [64]. Como se observa, al poseer un pH_{Zc} superior al mag-MnO₂, indica que el precursor tiene un rango mucho más acotado para adsorber especies catiónicas, debido a que la solución acuosa con la que se coloca en contacto debe poseer un pH superior a 6,0-7,0 donde la especiación catiónicas de los metales pesados es prácticamente nula o muy baja. Este hecho confirma que es el MnO₂ la especie activa para la adsorción en el compuesto preparado, su pH_{Zc} cercano a 2,9 permitiría una adecuada adsorción de iones bajo y sobre este valor de pH. Bajo pH 2,9 para remover especies aniónicas y entre 2,9 y pH 6,0 para remover especies catiónicas, como lo son las soluciones acuosas objetivos de esta investigación. Es conocido que los óxidos metálicos hidroxilados como MnO₂

presentan en general un comportamiento anfotérico ^[65] y, por tanto, tienden a sufrir reacciones de disociación superficial, como las que se representan a continuación:



Donde $M-OH_{sup}$ indica la superficie del sólido.

Es claro mencionar que esta técnica entrega un rango donde se encuentra el potencial zeta, pero no es certera en entregar un valor exacto. Para lograr lo anterior, se utilizó la metodología de electroforesis de *laser dopler* que mide la movilidad electroforética, la cual se basa en la capacidad de determinar la velocidad de una partícula cargada que se mueve bajo la aplicación de un campo eléctrico externo. Esta técnica permite conocer la carga de las partículas y su desplazamiento electroforético, que tiene relación con su carga superficial y el potencial ^[57].

En la Figura 16, se muestran los resultados del potencial zeta medidos mediante el equipo Zetasizer, donde se observa que el pH_{Zc} se encuentra en 2,45, valor dentro del rango esperado para los óxidos metálicos, y bastante similar al medido por el método de inmersión.

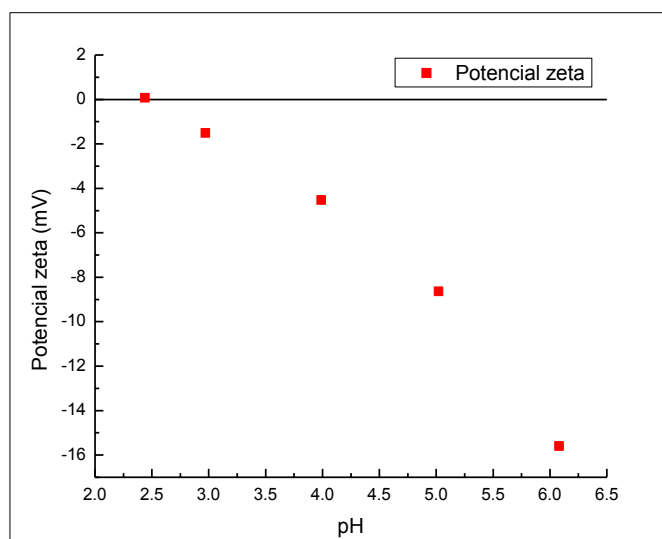


Figura 16: Potencial zeta medido empleando el equipo Zetasizer Nano Z para mag-MnO₂

Es alrededor de pH 2,4 – 2,5 en el cual el valor del potencial es mínimo, por tanto las partículas coagularían entre si perdiendo estabilidad e impidiendo su capacidad adsorbente de especies iónicas. A su vez, mientras más se aleja el pH de la solución a tratar del valor de pH_{zc} del adsorbente, las partículas alcanzan una mayor estabilidad y una menor probabilidad de floculación [66].

5.2.7 Estabilidad química

El uso que se busca de los sólidos adsorbentes preparados en este estudio es el tratamiento de aguas ácidas de mina incluyendo los drenajes ácidos (DAM), cuyo grado de acidez puede provocar la degradación parcial o total de los adsorbentes. Por lo anteriormente señalado, es importante conocer el comportamiento de los adsorbentes en presencia de soluciones ácidas. Con este propósito se realizó un estudio de estabilidad química en *batch*, donde se

colocaron 0,05 g de mag-MnO₂ en contacto con 50 mL de soluciones a distintos pH, manteniéndose agitada la mezcla durante 24 horas a 160 rpm y 25°C, tal como se indica en la sección 4.3.7. Concluido el tiempo del experimento, se separó el sólido adsorbente mediante un imán, procediéndose a medir en la solución acuosa resultante la concentración de Fe y Mn que eventualmente pudiese haberse disuelto del sólido adsorbente inicial. La cuantificación de estos iones metálicos disueltos o lixiviados en la solución acuosa, se realizó mediante espectroscopia de absorción atómica (EAA) en las condiciones determinadas en el punto 4.4.1.

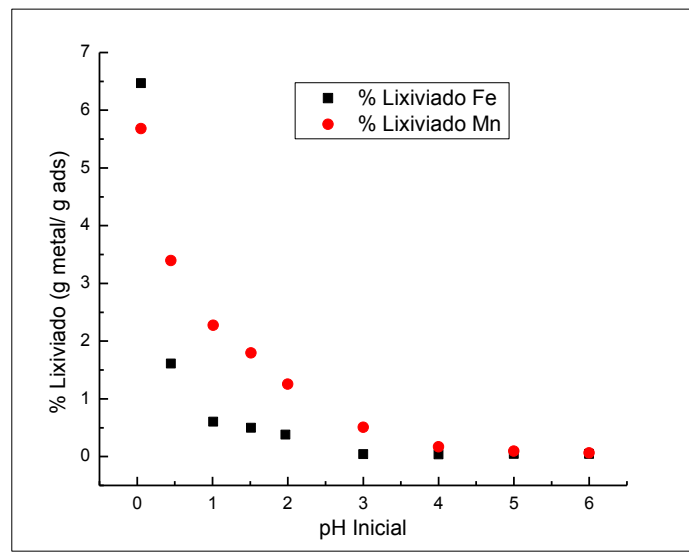


Figura 17: Estabilidad química en función del pH inicial para el mag-MnO₂.

En la Figura 17, se muestran los resultados de estabilidad química para el dióxido de manganeso con propiedades magnéticas. Tal como se esperaba, el grado de degradación del adsorbente por disolución tanto de Fe como de Mn, aumenta a medida que disminuye el pH. Esto se debe a que el aumento de

iones hidrógenos del medio poliprotonan la superficie del óxido, lo que promueve su disolución en base a un mecanismo de intercambio de los H⁺ con iones de Mn o Fe. En la Tabla 8 se presentan los resultados observados.

Tabla 8: % Lixiviación de Fe y Mn en función del pH utilizando mag-MnO₂.

Muestras	pH 0	pH 0,5	pH 1,0	pH 1,5	pH 2,0	pH 3	pH 4,0	pH 5,0	pH 6,0
% Fe lixiviado	6,467	1,610	0,606	0,498	0,378	0,041	0,036	0,047	0,043
% Mn lixiviado	5,682	3,395	2,272	1,794	1,802	0,507	0,167	0,092	0,063

Se observa que el porcentaje de lixiviación del Mn es siempre mayor al del Fe en todo el rango de pH estudiado. Esto se debería, entre otras posibles causas, a que el Mn se encuentra en la parte exterior del compuesto adsorbente, por ende está más expuesto a la disolución por parte de los H⁺ del medio ácido. En cambio el Fe que es parte de la magnetita, se encuentra en el núcleo protegido por el dióxido de manganeso. Pero como sin embargo el núcleo no estaría totalmente recubierto, en especial si parte del manganeso se solubiliza en el medio ácido, existirían zonas donde el hierro queda expuesto directamente a la acción del medio ácido, produciéndose una disolución parcial y menor. De todas formas se desprende de los resultados de la Tabla 8, que el grado de disolución de ambos metales es muy bajo sobre pH 1,0, lo que permitiría emplear este tipo de adsorbentes en un amplio rango de acidez para soluciones acuosas reales.

En la misma línea, se realizaron pruebas preliminares de estabilidad química de los silicatos de calcio nano-estructurado magnetizados (mag-NanoSCH) para

conocer al igual que para mag-MnO₂, su estabilidad frente a soluciones acuosas ácidas. Los resultados observados se presentan en la Figura 18.

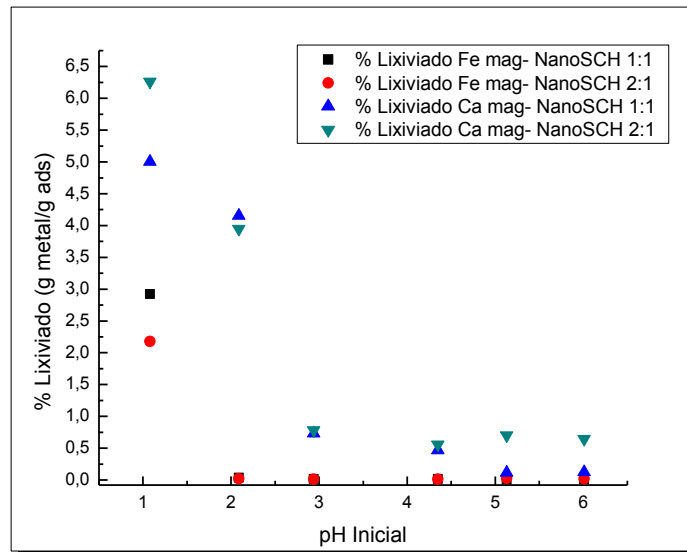


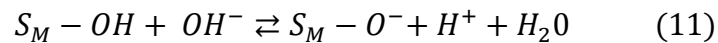
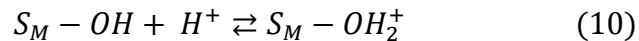
Figura 18: Estabilidad química en función del pH inicial para los silicatos de calcio nano-estructurados magnetizados en relación NanoSCH/Fe₃O₄ 1:1 y 2:1.

Como se observa en la Figura 18, para ambos adsorbentes silicatados, el porcentaje de disolución de Fe, respecto a su contenido inicial en el adsorbente es parcial a pH 1,0. En el rango entre pH 2,0 a pH 6,0 es prácticamente nulo o muy bajo, hecho explicable debido a que el recubrimiento del silicato de calcio nano-estructurado le brinda una protección a la magnetita más robusta que en el caso del dióxido de manganeso. Sin embargo, la disolución de Ca es significativa en medio fuertemente ácido, disminuyendo a medida que el pH de la solución acuosa tratada aumenta, habiéndose medido el porcentaje de disoluciones inferiores al 1% a partir de pH 3,0. Estos resultados indican sin embargo que estos sólidos adsorbentes presentarían una limitante en su empleo en condiciones de acidez extremadamente altas.

5.3 Experimentos de adsorción de contaminantes inorgánicos desde soluciones acuosas utilizando el mag-MnO₂

5.3.1 Adsorción de contaminantes inorgánicos desde soluciones acuosas

Una de las hipótesis de esta investigación, que regularía la adsorción de diferentes especies iónicas en el adsorbente, se basaría en que la superficie del dióxido de manganeso con propiedades magnéticas en solución acuosa tiende a hidroxilarse dando paso a especies del tipo óxidos hidroxilados, S_M-OH , los cuales en función del pH se protonarían o deprotonarían, generándose cargas positiva o negativas en la superficie del sólido adsorbente, como se muestran en las siguientes reacciones:



Son diversas las variables que pueden afectar la adsorción de especies iónicas o neutras en el adsorbente, guiando a diferentes mecanismos de adsorción. Sin duda la más importante es la acidez de la solución acuosa tratada, contenedora de los contaminantes. Es decir, del pH de la fase acuosa a tratar dependería el tipo de especie preferente a adsorber y del mecanismo que gobernaría la adsorción, incluyendo mecanismos de intercambio iónico o mediante afinidad electrostática a través de la formación de pares iónicos. La remoción mediante adsorción de los contaminantes inorgánicos se expresa mediante la determinación de la “capacidad de carga”, q , la que corresponde a

la masa de especie adsorbida, expresada en *mg* o *mmol* por cada *gramo* de adsorbente empleado en el proceso.

La capacidad de carga se determina mediante la siguiente ecuación:

$$q = \frac{(C_i - C_e) \times V}{M} \quad (12)$$

Donde q representa la capacidad de carga, expresada en *mg adsorbato/g adsorbente*, V es el volumen de la solución de alimentación expresado en litros, C_i es la concentración de la especie iónica a remover en la solución de alimentación y C_e la concentración de la misma especie una vez alcanzado el equilibrio de adsorción y medida en la fase acuosa agotada denominada *refino*. Ambas concentraciones se expresan en este estudio en *mg/L*. Finalmente, M es la cantidad de adsorbente utilizado en el experimento.

Así mismo, los resultados también son expresados mediante el porcentaje de extracción o de adsorción, el cual da cuenta de la cantidad de contaminante removido desde la solución acuosa de alimentación. El porcentaje de extracción se expresa según la siguiente ecuación:

$$\% E = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad (13)$$

Donde $\%E$ es el porcentaje de extracción o adsorción, C_i y C_e son las concentraciones de la especie iónica, definidas en la ecuación anterior.

Se realizaron primero una serie de experimentos empleando como adsorbente mag-MnO₂, variando la acidez de la solución acuosa inicial. Las primeras pruebas se realizaron empleando fases acuosas mono-metálicas, es decir que contenían en forma separada cada uno de los iones metálicos incluidos en el estudio. Las soluciones acuosas estaban constituidas por 50 mL de soluciones ácidas que contenían 10 mg/L de Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺ y Zn²⁺, las cuales fueron contactadas con 0,05 g del adsorbente durante 24 horas, manteniendo una agitación constante durante el experimento. Los resultados alcanzados se presentan en la Figura 19.

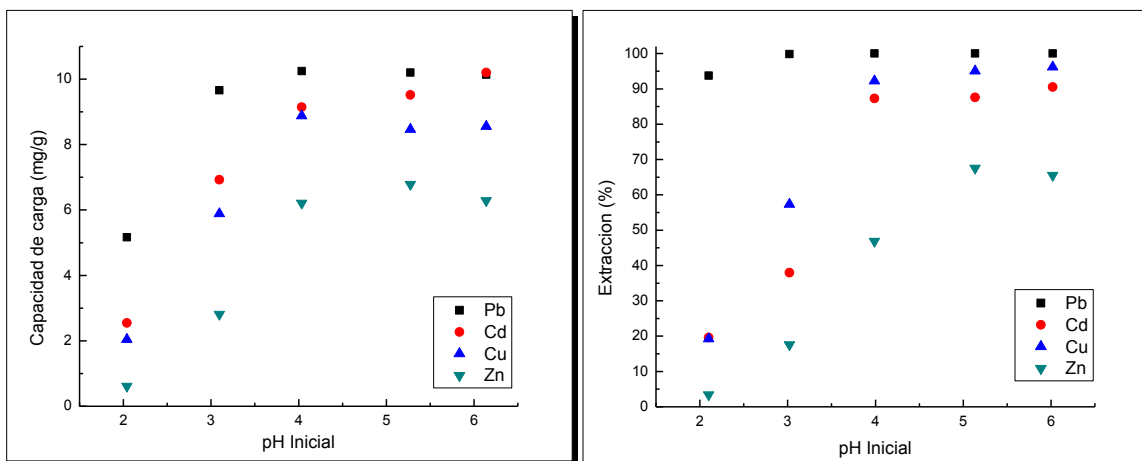
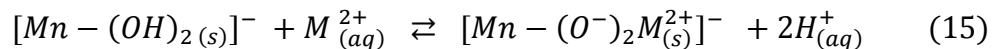
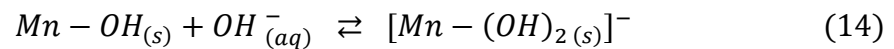


Figura 19: Adsorción de iones metálicos con mag-MnO₂. a) Capacidad de carga v/s pH inicial; b) %Extracción v/s pH inicial

En la Figura 19 se observa que al aumentar el pH de la fase acuosa, tanto la capacidad de carga del ión como el porcentaje de extracción de las cuatro especies metálicas aumentan. Esto puede explicarse debido a que el pH de carga cero (pH_{Zc}) medido para este adsorbente es de alrededor de 2,4 - 2,5

como se informó en la sección 4.3.6. Es decir, la adsorción de especies metálicas catiónicas aumenta con el aumento del pH de la solución acuosa, para valores de acidez por sobre el valor de pH de carga cero (pH_{zc}). La adsorción de los cationes se vería favorecida debido a la deprotonación de los grupos hidroxilos en la superficie del sólido adsorbente, tendiendo a incrementarse en la superficie del mag-MnO₂, la carga negativa, favoreciendo así un mecanismo de adsorción regido mediante intercambio catiónico entre el ion metálico y los grupos H⁺, tal como se expresa en las siguientes ecuaciones [54].



Donde *M* representa el ion metálico presente en la solución acuosa.

En la adsorción de estos cationes divalentes, existiría una coordinación del ion metálico con el átomo de oxígeno dador de la superficie del material adsorbente, produciendo, por lo tanto, la liberación de protones a la solución [67]. Por el contrario, no habría ocurrido una adsorción importante a pH más bajos y menores al potencial zeta (2,4 - 2,5), debido a que, al menos en medio sulfúrico, los cuatro metales estudiados a bajos pH no formarían especies aniónicas adsorbibles por MnO₂.

Se observa también en la Figura 19 que la adsorción de Pb⁺² es preferente respecto a la de Cd⁺² y Cu⁺², siendo la de Zn⁺² la menos favorecida. Se observa en ellas además que la adsorción de todos los iones alcanza un máximo

alrededor de pH 4,0 a pH 5,0, no aumentando a mayores valores de pH, rango en el cual la deprotonación de los iones H^+ desde la superficie del adsorbente es mínima. Sin embargo, es el rango de acidez de soluciones acuosas entre pH 1,0 a 5,0, el de interés en el tratamiento de aguas ácidas de mina y el del proyecto de investigación que cobija esta Tesis de Magister. Tanto los drenajes ácidos de mina (DAM) como el de los riles acuosos mineros generados en plantas metalúrgicas presentan en general esta acidez. Se observa además en la Figura 19 que se obtuvieron capacidades de carga a pH 4,0 de entre 9 -11 mg ion metálico/g adsorbente para Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cu^{+2} y de alrededor de 6 mg ion metálico/g adsorbente para el Zn^{+2} . En relación al porcentaje de extracción, para Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cu^{+2} resultaron ser superiores al 85% y de alrededor del 50% para Zn^{+2} . En forma comparativa, se realizaron los mismos experimentos pero sólo con Fe_3O_4 , observándose en este caso adsorciones mucho menores, sobre todo a pH más ácidos, debido no sólo a una menor capacidad adsorbente de la magnetita dada su estructura, sino también a que su pH_{zc} es cercano a 6,0 -7,0 [67], lo que impide o limita la adsorción de iones metálicos en su superficie a pH menores a este valor.

Es también propósito de esta Tesis de Magister, probar en forma preliminar la capacidad adsorbente de mag- MnO_2 hacia especies aniónicas. En este sentido, se procedió a diseñar un conjunto de experimentos de adsorción de los oxianiones arseniatos (AsO_4^{-3}) y molibdatos (MoO_4^{-2}), factibles de encontrar en aguas ácidas de mina. Tal como en el caso anterior, relativo a la remoción de especies metálicas catiónicas, se procedió a revisar la adsorbilidad de estos

aniones en función de la acidez de la fase acuosa. Los resultados de capacidad de carga se expresan en mg As(V) o Mo(VI)/ g adsorbente. Los porcentajes de extracción representan igualmente los de As(V) o Mo(VI), presentados en la Figura 20.

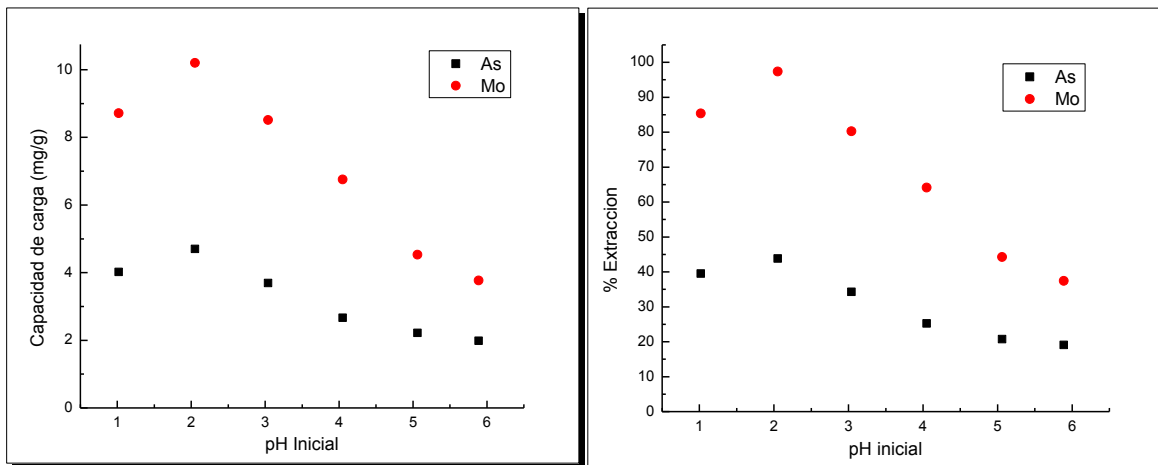
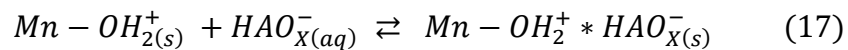
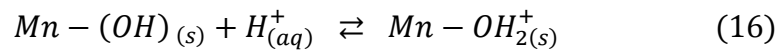


Figura 20: Adsorción de los iones As(V) y Mo(VI) con mag-MnO₂. a) Capacidad de carga v/s pH inicial y b) %Extracción v/s pH.

Los experimentos de adsorción se realizaron en forma independiente, mediante contacto de 0,05 g de adsorbente con 50 mL de solución de alimentación que contenía 10 mg/L del anión, durante 24 hr, manteniendo el sistema agitado en forma mecánica, de acuerdo a las condiciones indicadas en la sección 4.4.1 de esta tesis. Se observa en ambos gráficos de la Figura 20 que la adsorción de ambas especies oxianionicas se favorece en el rango de pH entre 1 y 2, es decir, en condiciones fuertemente ácidas, que coinciden con un rango de pH menor al del valor medido para el pH de carga cero, pH_{Zc}, de este adsorbente, alrededor de 2,4 a 2,5. Efectivamente, tanto la capacidad de carga como el porcentaje de extracción de los aniones arseniatos y molibdatos,

resultaron ser superiores en el rango más ácido estudiado. Bajo estas condiciones, la superficie del adsorbente se encontraría poliprotónada, adquiriendo por tanto su superficie carga positiva, que permitiría la adsorción de especies aniónicas mediante mecanismos de atracción electrostática y formación de pares iónicos, tal como se ilustra en las siguientes ecuaciones:



Donde, $HAO_{X(aq)}^-$ representa las especies aniónicas a remover, arseniatos y molibdatos. La ecuación (16) representa la poliprotónación de la superficie del adsorbente y la ecuación (17) la formación del par iónico $Mn - OH_2^+ * HAO_{X(s)}^-$.

Sin embargo, y de acuerdo a las pruebas de estabilidad químicas ya señaladas, el pH adecuado para la remoción de estas especies sería de alrededor de pH 2,0. Si bien a pH menores la adsorción sigue siendo buena, el riesgo de disolución del adsorbente también aumenta. Es posible entonces, en principio, pensar en un sistema de tratamiento de aguas ácidas contaminadas con cationes y especies aniónicas con el compuesto mag-MnO₂, remover primero con el adsorbente las especies catiónicas, en las cuales se acidifica el refino, dado el mecanismo de intercambio de cationes que libera iones H⁺. De esta forma se favorece la posterior remoción de arseniatos y molibdatos que requieren de una mayor acidez de la fase acuosa tratada. En la Figura 20 se observa, en las condiciones en las cuales fueron realizados los experimentos, una mejor adsorción relativa de molibdatos respecto a arseniatos,

determinándose capacidades de carga de 10,2 mg Mo(VI)/g adsorbente y de alrededor de 4,7 mg As(V)/g adsorbente. Con respecto al porcentaje de extracción, se obtuvieron valores superiores al 96% para el molibdeno y alrededor del 45% para arsénico. Estos resultados podrían ser explicados mediante un análisis de la especiación química iónica de As y Mo en soluciones acuosas. Por ejemplo, a pH muy bajos, As(V) puede formar ácido arsénico (H_3AsO_4), menos disociado en arseniatos, especies estas últimas más factibles de ser adsorbidas. A su vez, las especies de Mo(VI) predominantes en soluciones acuosas son precisamente los iones molibdatos, los cuales en función de la concentración de Mo en solución y el pH de ella, puede llegar a formar diversas especies aniónicas. De todas formas, estos son resultados de experimentos preliminares.

Junto con la acidez de la fase acuosa a tratar, la otra variable que afecta fuertemente la adsorción de las especies iónicas presentes en solución, es la masa relativa de adsorbente empleada en los experimentos. Con el propósito de verificar la variación de la adsorbilidad de las especies iónicas en función de masa de mag-MnO₂, se efectuaron varios experimentos de acuerdo a las condiciones señaladas en la sección 4.4.1. En todos los experimentos se midieron las capacidades de carga y los porcentajes de adsorción o extracción de los diferentes iones estudiados.

En la Figura 21 se observan los resultados experimentales obtenidos para la adsorción de Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cu^{+2} y Zn^{+2} , desde una fase acuosa que contiene 10 mg/L de cada ion y posee un pH inicial 4,0, correspondiente a una acidez en la

cual la adsorbilidad de especies catiónicas se vería favorecida. Estos resultados deben ser analizados en forma independiente. Es claro que la capacidad de carga de cada ion es sensible a la masa de adsorbente y al volumen de solución utilizado. Con un mínimo de adsorbente se logran capacidades de carga variables entre 9 y 21 mg ion/g adsorbente, superiores a los informados anteriormente.

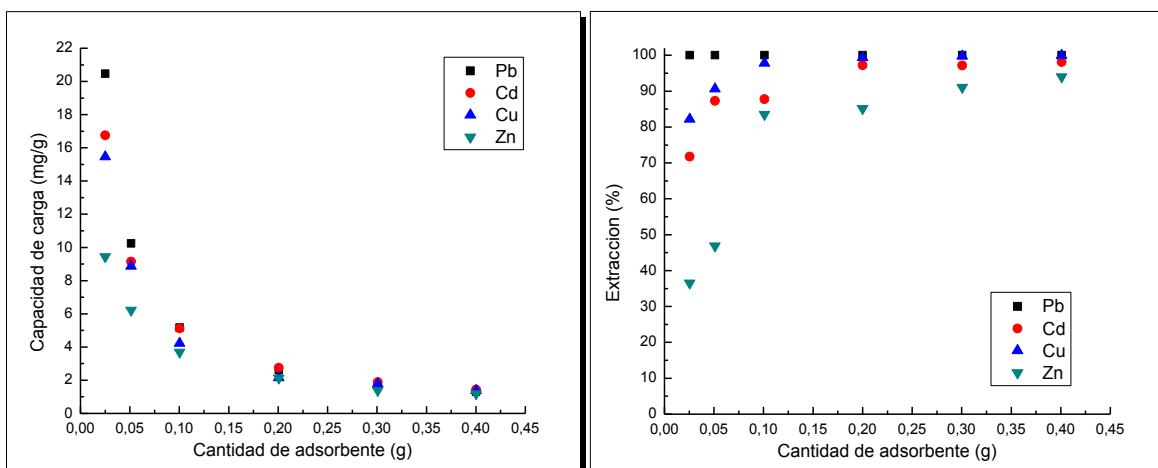


Figura 21: Efecto de la masa de adsorbente sobre la adsorción de iones metálicos con mag-MnO₂. a) Capacidad de carga v/s masa de adsorbente; b) %Extracción v/s masa de adsorbente.

Esto resultados tendría relación con una aproximación a la saturación de los sitios de adsorción disponibles en la superficie del mag-MnO₂ al utilizarse bajas cantidades de adsorbente. Es decir, en este caso, prácticamente todos los sitios de adsorción serían ocupados por los iones metálicos, resultando en una mayor masa de adsorbato removida por unidad de masa de adsorbente. Por el contrario, al existir un exceso de masa de adsorbente en el sistema, para una determinada concentración de ion metálico en solución, quedarían muchos sitios activos de adsorción vacantes, sin ser utilizados, resultando en una menor

adsorción del ion por unidad de masa del adsorbente. Se debe buscar una adecuada relación entre la masa de adsorbente a utilizar y la masa neta de metal a remover, en función de la concentración del ion y el volumen de solución acuosa a emplear.

Sin embargo, en la gráfica de la Figura 21 b), se observa que para una determinada concentración de los iones en solución (10 mg/L), el porcentaje de adsorción aumenta al incrementarse la cantidad de adsorbente empleada. Se observa que si bien la adsorción de todos los iones aumenta con el aumento de la masa de mag-MnO₂, se mantiene una mejor adsorción para Pb⁺² respecto a Cu⁺² y Cd⁺², siendo siempre menor la de Zn⁺². Habría en este caso, una gran disponibilidad de sitios activos para la adsorción, propio de una mayor masa de adsorbente, pero claro, a costa de requerir mucho adsorbente. En definitiva, es el valor de q (capacidad de carga) la variable importante para definir los requerimientos de adsorbente en función del contenido de iones a remover. Es lo que predice un eficiente balance de masa del proceso.

A su vez, en la Figura 22 se presentan los resultados observados para la adsorción de arseniatos y molibdatos, expresadas como As(V) y Mo(VI), en función de la masa de adsorbente empleada:

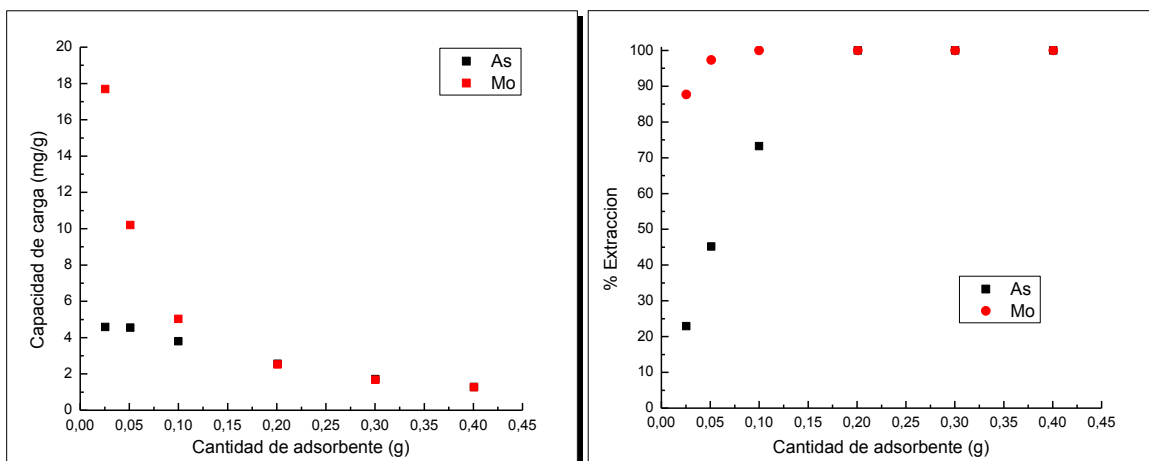


Figura 22: Efecto de la masa de adsorbente sobre la adsorción de iones As(V) y Mo(VI) con mag-MnO₂. a) Capacidad de carga v/s masa de adsorbente; b) %Extracción v/s masa de adsorbente.

Estos experimentos fueron realizados empleando soluciones acuosas de pH 2.0 inicial y que contenían 10 mg/L de cada ion. Los resultados observados, son análogos a los determinados en la adsorción de iones metálicos. Se obtienen mejores capacidades de carga a menor masa de adsorbente y se logran altos rendimientos de extracción de ambas especies desde las soluciones acuosas a medida que aumenta la cantidad empleada de mag-MnO₂. Para lograr una alta eficiencia de adsorción se requiere una suficiente masa de adsorbente que ofrezca una cantidad suficiente de sitios activos disponibles para la adsorción. Sin embargo, a medida que aumenta la masa de adsorbente, se desperdician muchos sitios activos vacantes, redundando en una menor capacidad de carga del adsorbato por unidad de masa del compuesto magnético. Los resultados de la Figura 22 confirman una mejor adsorción de molibdatos respecto a iones arseniatos, siendo medidos para Mo(VI) capacidades de carga hasta del orden de 18 mg adsorbato/g adsorbente. En forma global, podemos indicar a partir de

estos primeros experimentos, que el adsorbente mag-MnO₂ presenta excelentes características que permitirían tanto la remoción de iones metálicos que forman especies catiónicas en solución, como de especies aniónicas, en función del pH de la fase acuosa tratada. Tal como en el caso de la adsorción de los cationes, la adsorción de estas especies oxianionicas sólo con magnetita resultó ser muy inferior. Sin embargo, este compuesto le otorga las propiedades magnéticas al adsorbente que facilitan su separación de la fase acuosa tratada.

5.3.2. Estudio del equilibrio de adsorción de contaminantes inorgánicos desde soluciones acuosas

El equilibrio de adsorción es fundamental para conocer la “capacidad de carga” o “capacidad de adsorción” máxima que posee el sólido adsorbente. Este se basa en alcanzar el equilibrio dinámico entre la concentración del ion contaminante a remover en la solución acuosa y la cantidad presente en la superficie del sólido adsorbente. ^[68] Normalmente el equilibrio es descrito mediante isothermas de adsorción cuyos parámetros expresan las propiedades superficiales y la afinidad del adsorbente hacia el adsorbato a una temperatura dada y a un determinado pH.

Son muchos y variados los modelos que dan cuenta de los equilibrios de adsorción, en esta investigación se trabajó con cuatro de los modelos más habituales: Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich y Redlich-Peterson. ^[69]

El modelo de adsorción de Langmuir es un modelo teórico que considera la capacidad de adsorción del compuesto, es independiente de si los sitios de

adsorción vecinos se encuentran ocupados o disponibles, además establece que los calores de adsorción son equivalentes entre sí y que el proceso de adsorción ocurre en una monocapa sobre una superficie homogénea. Una vez ocupados los sitios activos disponibles para la adsorción en la monocapa, la adsorción se detiene y finaliza. [70]

El modelo se expresa mediante la ecuación (18): [71]

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (18)$$

Donde q_e es la cantidad de la especie iónica adsorbida por el compósito cuando alcanza el equilibrio expresada en $mmol/g$, q_{max} la capacidad de carga máxima de la especie iónica expresada en $mmol/g$, K_L es la constante de Langmuir relacionada con la afinidad del material adsorbente por el adsorbato en $L/mmol$; C_e es la concentración de la especie iónica en el refino en $mmol/L$.

A su vez, el modelo de Freundlich es un modelo empírico el cual considera que la adsorción ocurre mediante la formación de multicapas y que además establece que los sitios de adsorción son dependientes del grado de ocupación de los sitios de adsorción. [72]

El modelo se expresa mediante la siguiente ecuación: [73]

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (19)$$

Donde q_e representa la cantidad de la especie iónica adsorbida por el compósito cuando alcanza el equilibrio expresada en $mmol/g$, K_F es la constante de Freundlich que se relaciona con la afinidad del material

adsorbente por el adsorbato y que se expresa en $mmol/g$, n está relacionado con la intensidad de la adsorción y C_e es la concentración de la especie iónica en el refino en $mmol/L$.

El modelo de Langmuir-Freundlich es uno de los modelos híbridos de adsorción que son utilizados para dar cuenta de procesos con un comportamiento intermedio, donde se involucran aspectos teóricos y empíricos. Generalmente se utilizan estos modelos híbridos cuando los modelos teóricos y empíricos no logran correlacionar por sí solos los resultados experimentales obtenidos. [74]

El modelo se expresa mediante la siguiente ecuación: [75]

$$q_e = \frac{q_{max} K_{LF} C_e^{1/n}}{1 + K_{LF} C_e^{1/n}} \quad (20)$$

Donde q_e es la cantidad de la especie iónica adsorbida por el adsorbente cuando se alcanza el equilibrio, expresada en $mmol/g$, q_{max} la capacidad de carga máxima de la especie iónica expresada en $mmol/g$, K_{LF} es la constante de Langmuir-Freundlich que se relaciona la afinidad del material adsorbente por el adsorbato expresada en $L^{1/n} mmol^{-1/n}$, n está relacionado con la intensidad de la adsorción y C_e es la concentración de la especie iónica en el equilibrio (refino) expresada en $mmol/L$.

El modelo de Redlich-Peterson es similar a la isoterma Langmuir-Freundlich, corresponde a un modelo híbrido, el cual relaciona aspectos teóricos y empíricos del proceso de adsorción. Dada su versatilidad, permite modelar

valores experimentales para un amplio rango de concentraciones y puede ser aplicado para diversos tipos de sistemas. [76]

El modelo se expresa mediante la siguiente ecuación: [77]

$$q_e = \frac{A_r C_e}{1 + K_r C_e^G} \quad (21)$$

Donde q_e corresponde a la capacidad de carga cuando se alcanza el equilibrio, en $mmol/g$, A_r y K_r son constantes del modelo expresadas en L/g y $L/mmol$ respectivamente, el término G corresponde a un parámetro teórico cuyo valor oscila entre 0 y 1. Cuando el valor de G en la ecuación se aproxima a 1, el modelo se comporta como en la isoterma de Langmuir, y cuando se aproxima a 0, el modelo se aproxima a la ley de Henry. C_e , al igual que en los modelos anteriores representa la concentración de la especie iónica en el refino en $mmol/L$.

Las condiciones utilizadas en los experimentos de equilibrio de adsorción para los iones contaminantes Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cu^{+2} y Zn^{+2} se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9: Pruebas de equilibrio de adsorción de contaminantes inorgánicos con mag-MnO₂.

Parámetro	Cantidad/Concentración/Valor
pH	Pb, Cd, Cu y Zn: 4.0 As y Mo: 2.0
Tiempo de agitación	Pb: 20 min, Cd: 60 min, Cu: 60 min, Zn: 60 min. As: 180 min, Mo: 180 min.
Volumen de solución alimentación	50 mL
Cantidad de adsorbente	Pb, Cd, Cu y Zn: 0,05 g As y Mo: 0,1 g

Los experimentos fueron realizados a 25°C y al finalizar las pruebas de adsorción, la fase acuosa resultante en equilibrio (refino) y los adsorbentes cargados en el ion metálico removido, fueron separados empleando el magneto de neodimio. Los resultados obtenidos en los experimentos de equilibrio de adsorción de los iones metálicos Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cu^{+2} y Zn^{+2} se observan en las Figuras 23, 24, 25 y 26. Los puntos representan los valores experimentales obtenidos y las líneas continuas representan los valores teóricos calculados por los modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich y Redlich-Peterson, respectivamente.

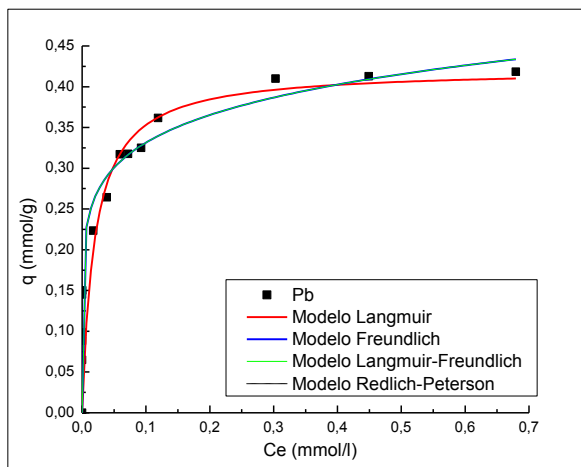


Figura 23: Equilibrio de adsorción de Pb^{+2} con mag-MnO₂.

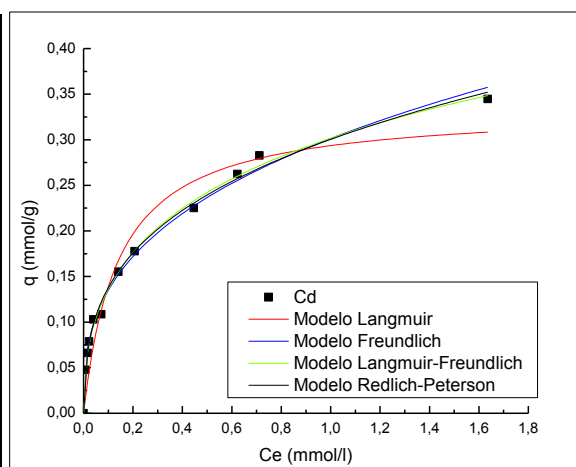


Figura 24: Equilibrio de adsorción de Cd^{+2} con mag-MnO₂.

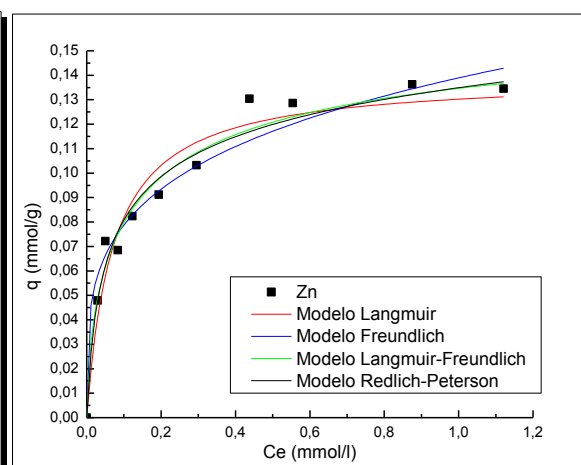
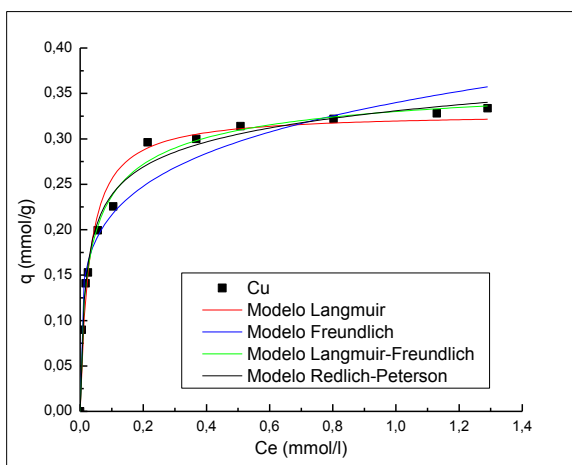


Figura 25: Equilibrio de adsorción de Cu^{2+} con mag-MnO₂

Figura 26: Equilibrio de adsorción de Zn^{2+} con mag-MnO₂

De las figuras es posible estimar las capacidades de carga experimentales en el equilibrio, q_e , para los cuatro iones metálicos, y cuyos valores se presentan en la Tabla 10. Se incluyen también en ella los valores de q_{max} calculados por el modelo de Langmuir.

Tabla 10: Resultados experimentales de q y calculados por modelo Langmuir para los iones metálicos estudiados.

Adsorbato	Plomo	Cadmio	Cobre	Zinc
q experimental (mmol/g)	0,418	0,345	0,334	0,131
q_{calc} por Langmuir (mmol/g)	$0,422 \pm 0,045$	$0,335 \pm 0,024$	$0,329 \pm 0,009$	$0,139 \pm 0,006$

Estos valores confirman lo observado en los experimentos preliminares de adsorción, en los cuales se obtuvo una adsorción superior para Pb^{2+} , mayor a las determinadas para Cd^{2+} y Cu^{2+} , presentando el ion Zn^{2+} la menor afinidad hacia mag-MnO₂. De acuerdo a lo planteado en el proyecto de investigación del

cual esta tesis es parte, en una primera etapa el agua de mina se trataría con adsorbentes silicatados para remover la mayor parte de los contaminantes y, en una segunda etapa, emplear mag-MnO₂ para remover los contenidos residuales de los iones en el primer refinado. Los valores de adsorción en el equilibrio obtenidos con este adsorbente permitirían efectivamente dejar el agua ácida de mina tratada cumpliendo con las normas que regulan la descarga de riles a cuerpos de aguas naturales continentales o marítimos.

Los valores de q_e presentados en la Tabla 10 son superiores a los determinados por otros autores empleando otros adsorbentes, tales como el carbón activado [78], zeolitas [79], nanotubos de carbono [80], aserrín [81], kaolinita [82], silica magnética [83]. Sin embargo, también es cierto que otros adsorbentes presenta capacidades de adsorción superiores a los medidos para mag-MnO₂, entre ellos los de algunas resinas orgánicas [84], nanopartículas magnéticas de celulosa [85] y quitosano modificado [86]. Sin embargo, muchos de estos compuestos son caros de preparar o extraer de sus fuentes naturales.

En la Tabla 11, se presentan los valores calculados para los parámetros de equilibrio de adsorción de los cuatro modelos planteados anteriormente. Considerando que las cuatro isotermas de equilibrio de adsorción usadas en esta parte del estudio corresponden a modelos no-lineales, se ha utilizado el valor de χ^2 como estadígrafo para comparar el ajuste entre los valores experimentales de adsorción y los valores calculados por los modelos teóricos. χ^2 corresponde al error experimental, es decir representa la diferencia entre el valor calculado por el modelo y el experimentalmente observado. A menor valor

de X^2 , mejor es el ajuste del modelo de equilibrio. Los parámetros fueron evaluados usando la rutina de iteración de regresión no-lineal de Lavenberg-Marquardt [87].

De la Tabla 11 se evidencia que en general, al observar los valores de X^2 , los cuatro modelos de equilibrio de adsorción explican relativamente bien los resultados experimentales observados, en todos los casos se obtuvieron valores de X^2 muy pequeños. Este hecho es también observable al analizar las curvas de las Figuras 23, 24, 25 y 26, las cuales tienden a ajustar los valores experimentales obtenidos.

Tabla 11: Parámetros calculados de equilibrio de adsorción para Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cu^{+2} y Zn^{+2} de acuerdo a los modelos utilizados.

Muestra	Modelo	qm	K K _i , k _{fr}	n	Ar	Kr	G	X ²
Pb	Langmuir	0,422 ± 0,045	51,333 ± 29,251					0,0050
	Freundlich		0,458 ± 0,031	7,124 ± 1,298				0,0019
	Langmuir-Freundlich	306,71 ± 286907,2	0,002 ± 1,400	7,118 ± 6,363				0,0021
	Redlich-Peterson				1,40*10 ¹⁰ ± 5,04*10 ¹⁶	3,06*10 ¹⁰ ± 1,10*10 ¹⁷	0,859 ± 0,026	0,0021
Cd	Langmuir	0,335 ± 0,024	7,112 ± 1,75					6,87*10 ⁻⁴
	Freundlich		0,301 ± 0,004	5,097 ± 0,513				7,21*10 ⁻⁵
	Langmuir-Freundlich	0,963 ± 0,313	0,455 ± 0,216	2,263 ± 0,204				4,73*10 ⁻⁵
	Redlich-Peterson				20,886 ± 12,395	68,521 ± 41,379	0,685 ± 0,023	6,01*10 ⁻⁵
Cu	Langmuir	0,329 ± 0,009	35,077 ± 5,144					3,32*10 ⁻⁴
	Freundlich		0,340 ± 0,011	4,418 ± 0,379				5,15*10 ⁻⁴
	Langmuir-Freundlich	0,378 ± 0,019	6,895 ± 2,192	1,631 ± 0,175				8,77*10 ⁻⁵
	Redlich-Peterson				21,173 ± 4,949	63,000 ± 14,795	0,903 ± 0,024	1,62*10 ⁻⁴
Zn	Langmuir	0,139 ± 0,006	14,227 ± 2,706					8,38*10 ⁻⁵
	Freundlich		0,141 ± 0,005	3,883 ± 0,380				6,67*10 ⁻⁵
	Langmuir-Freundlich	0,170 ± 0,037	3,810 ± 3,498	1,577 ± 0,529				6,71*10 ⁻⁵
	Redlich-Peterson				3,472 ± 1,879	24,733 ± 13,641	0,875 ± 0,077	7,47*10 ⁻⁵

Sin embargo, de un análisis detenido de los valores calculados e informados en la Tabla 11, se observa que los modelos híbridos de Langmuir-Freundlich y Redlinch-Peterson, si bien presentan bajos valores de χ^2 , presentan desviaciones estándar muy elevadas para las constantes de equilibrio o para la capacidad de carga en el equilibrio, lo que los hace menos confiables. A su vez, es interesante observar que los valores de q_{max} (capacidad de carga máxima) calculados por el modelo de Langmuir, se corresponden razonablemente bien a los observados experimentalmente e informados en la Tabla 10. Además, estos valores de q_{max} presentan también adecuadas desviaciones estándar, validándolos. Por otra parte, el modelo de Freundlich entrega valores de χ^2 pequeños y desviaciones estándar para las constantes del modelo bajas, lo que permitiría emplearlas para predecir comportamientos de equilibrio de adsorción en matrices químicas más complejas en las cuales el proceso de adsorción ocurriría por medio de la formación de multicapas y donde los sitios de adsorción serían independientes unos de otros. Es decir, ambos modelos, el de Langmuir y el de Freundlich, ajusta bien los datos y guían a la obtención de parámetros de equilibrio razonables y reducida desviación estándar.

Experimentos similares se efectuaron para recabar información sobre el equilibrio de adsorción de los oxianiones arseniatos y molibdatos. Los resultados experimentales fueron correlacionados con las mismas isothermas de equilibrio empleadas para en el análisis de la adsorción de los iones metálicos. Los resultados de este análisis se presentan en las Figuras 27 y 28, donde las

capacidades de carga se expresan en mmol Mo(VI) o As(V)/g adsorbente. En ellas, las líneas continuas representan los valores calculados por los modelos.

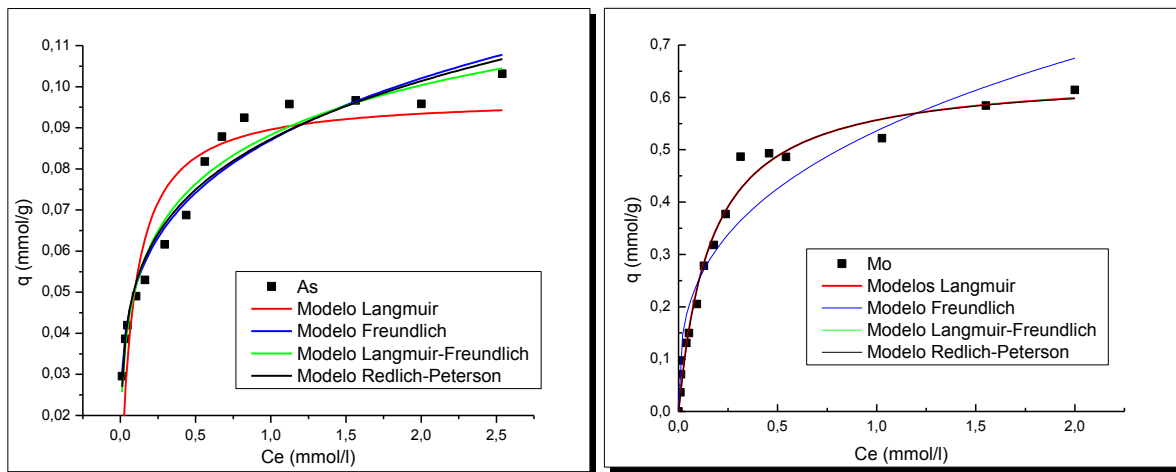


Figura 27: Equilibrio de adsorción de As(V) con mag-MnO₂

Figura 28: Equilibrio de adsorción de Mo(VI) con mag-MnO₂.

De las Figuras 27 y 28, se puede apreciar, que en el caso del equilibrio de adsorción de los aniones arseniatos y molibdatos, los modelos empleados sólo ajustan en general a bajas concentraciones del anión en equilibrio, hasta aproximadamente valores de C_e de 0,5 mmol/g. Se observa también en ambas figuras, que a mayores valores de C_e , sólo el modelo de Langmuir explica relativamente bien los valores experimentales de adsorción obtenidos. En la Tabla 12 se presentan los parámetros calculados de equilibrio de adsorción para ambas especies aniónicas, de acuerdo a los modelos utilizados.

Tabla 12: Parámetros calculados de equilibrio de adsorción para ambas especies aniónicas de acuerdo a los modelos empleados.

Muestra	Modelo	qm	K K _i ; k _{if}	N	Ar	Kr	G	X ²
As	Langmuir	0,097 ± 0,005	11,143 ± 2,970					1,002*10 ⁻⁴
	Freundlich		0,087 ± 0,002	4,349 ± 0,336				3,258*10 ⁻⁵
	Langmuir-Freundlich	0,184 ± 0,076	0,918 ± 0,734	2,642 ± 0,700				2,877*10 ⁻⁵
	Redlich-Peterson				14,13 ± 21,09	161,01 ± 243,59	0,787 ± 0,031	3,414*10 ⁻⁵
Mo⁻	Langmuir	0,648 ± 0,023	6,112 ± 0,714					8,677*10 ⁻⁴
	Freundlich		0,536 ± 0,023	3,009 ± 0,309				0,0034
	Langmuir-Freundlich	0,6647 ± 0,044	5,134 ± 1,834	1,068 ± 0,132				9,191*10 ⁻⁴
	Redlich-Peterson				3,924 ± 0,710	6,046 ± 1,359	1,004 ± 0,069	9,343*10 ⁻⁴

Tal como en el caso anterior, los modelos híbridos de Langmuir-Freundlich y Redlinch-Peterson, si bien presentan bajos valores de X^2 , presentan desviaciones estándar grandes en casi todos sus parámetros que los tornan menos confiables. El modelo de Freundlich explica bien en general sólo a más bajas concentraciones del adsorbato en solución acuosa, presentando una desviación importante a mayores valores de C_e . Es finalmente la isoterma de Langmuir la que mejor explica y ajusta los resultados experimentales, presentando valores de desviación estándar pequeños para sus parámetros. Prueba de ellos, son los valores comparados de q , entre el medido experimentalmente y deducido de las Figuras 27 y 28 y los calculados por este modelo de equilibrio, tal como se observa en la Tabla 12. A su vez, en la Tabla 13 se presentan los valores de “capacidad de carga” experimental, q_{exp} , determinadas gráficamente, incluyendo también en ella, los valores de q_{max} determinadas de acuerdo al modelo de Langmuir.

Tabla 13: Resultados experimentales de q y calculados por modelo Langmuir para las especies aniónicas estudiadas.

Adsorbato	As(V)	Mo(VI)
$q_{\text{experimental}}$ (mmol/g)	0,1031	0,6142
$q_{\text{calc por Langmuir}}$ (mmol/g)	$0,097 \pm 0,005$	$0,648 \pm 0,023$

Ambos tipos de valores son muy similares, es decir el modelo de Langmuir ajusta bien los datos experimentales, por tanto podemos señalar que, en las condiciones en las cuales se realizaron los experimentos, la adsorción sería gobernada por un modelo de monocapa, con sitios disponibles de adsorción que presentan calores de adsorción muy similares entre sí. Esto es propio de soluciones acuosas puras y matrices químicas simples. Sin embargo, en la medida que la adsorción ocurre desde soluciones acuosas más complejas, es el modelo de Freundlich el que mejor interpreta los valores experimentales alcanzados, modelo basado en un proceso de adsorción por medio de la formación de multicapas y donde los sitios de adsorción serían independientes unos de otros.

Así también, los valores de q_e presentados en la Tabla 13 muestran las capacidades de carga para los aniones arsénico y molibdeno. Estos valores son similares y en algunos casos superiores al compararlos con otros tipos de adsorbentes como óxido de grafeno-magnetita [88], óxido de hierro recubierto en cemento [89], nanopartículas de óxido de cobre (II) [90], biocarbón soportado con nano compuesto de hierro cero-valente [91], zeolita modificada con hierro [92],

quitosano reticulado ^[93]. Sin embargo, otros adsorbentes presenta mejores valores como óxidos mixtos de Fe-Si ^[94] y alúmina activada ^[95].

5.3.3 Estudio de la cinética de adsorción de contaminantes inorgánicos desde soluciones acuosas

En todo estudio de adsorción de especies iónicas disueltas en soluciones acuosas, se hace necesario complementar la información de “equilibrio de adsorción” con la relativa a la de “cinética de adsorción”, y eventualmente con cálculos termodinámicos. Esto es en particular necesario, cuando se requiere escalar el proceso a nivel piloto o industrial. Efectivamente, en este estudio, la adsorción de especies iónicas sobre mag-MnO₂ es un proceso de transferencia de masa con reacción química. De los experimentos previos se obtuvo el rango de acidez en el cual la adsorción es favorable para cada una de las especies estudiadas, como así también la relación entre la masa de adsorbente y el contenido del adsorbato en solución, definiéndose en cada caso valores de “capacidad de carga” o grado de adsorción medida en *mg* o *mmol* de especie removida/*g* adsorbente. En base a esto fueron diseñados una serie de experimentos en los cuales se estudió el avance de la adsorción de las especies contaminantes con el adsorbente magnetizado en función del tiempo. Los resultados experimentales de estos experimentos cinéticos se trataron de explicar empleando diversos modelos teóricos cinético de adsorción.

Existen diversos modelos cinéticos que permiten dar cuenta de parámetros tales como la capacidad de carga en el equilibrio y la constante cinética que rige

el proceso. [96, 97,98] Dentro de estos modelos, se encuentran los denominados de pseudo-orden, los cuales describen procesos de adsorción sobre diferentes sólidos y han sido utilizados con éxito para explicar el comportamiento de la remoción de iones desde soluciones acuosas empleando diferentes materiales adsorbentes. Estos modelos dan cuenta de la desaparición de los sitios disponibles para la adsorción en función del tiempo, y están basados en la reacción química adsorbato-adsorbente y en la capacidad adsorbente de los compuestos utilizados [99]. Los modelos de pseudo-primer-orden describen ésta desaparición logarítmicamente y el modelo de pseudo-segundo-orden lo describe cuadráticamente. Los modelos cinéticos de pseudo-orden no sólo dependen de la estequiometría de la reacción, también dependen del tamaño de partícula y de la capacidad de adsorción del adsorbente, como así también de variables de la reacción química que gobierna el proceso, incluidas la masa de adsorbente, la concentración del adsorbato y el grado de agitación mecánica utilizado [100].

El modelo cinético de pseudo-primer-orden, basado en la expresión de Lagergren [101], se presenta en la ecuación (22).

$$\frac{dq_t}{dt} = -k_1(q_e - q_t) \quad (22)$$

Donde q_t es la capacidad de carga a tiempo t expresada en mg adsorbato/ g adsorbente, q_e es la capacidad de carga en el equilibrio en mg/g , k_1 la constante cinética en min^{-1} y t el tiempo de proceso en min .

Integrando y reordenando la ecuación (22), de acuerdo a las condiciones de borde a $t = 0$ a $t = t$ y $q_t = 0$ a $q_t = q_e$, se obtiene la ecuación (23):

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 t \quad (23)$$

La cual también puede ser expresada tal como en la ecuación (24):

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (24)$$

Por otro lado, el modelo cinético de pseudo-segundo-orden ^[102] se presenta en la ecuación (25):

$$\frac{dq_t}{dt} = -k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (25)$$

Donde q_t , q_e y t se definen igual que en el modelo anterior, siendo k_2 la constante cinética expresada en $g/mg \cdot min$.

Integrando y reordenando la ecuación (25), bajo las mismas condiciones de borde que en el modelo anterior, es posible obtener la ecuación (26):

$$qt = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (26)$$

Nos pareció importante incluir también para el análisis de los datos experimentales un modelo de difusión intraparticular, el cual da cuenta de los mecanismos difusivos en el interior de los poros de la partícula del adsorbente por medio del transporte de soluto a través de la estructura porosa interna de éste ^[103]. Es decir, es un modelo cinético físico que hace énfasis en los fenómenos de transferencia de masa.

El modelo de difusión intraparticular se presenta en la ecuación (27): ^[104]

$$qt = k_{in} * \sqrt{t} \quad (27)$$

Donde q_t es la capacidad de carga al tiempo t en mg/g y k_{in} es la constante cinética de difusión intraparticular en $mg\ g^{-1}\ min^{-1/2}$.

Las pruebas de cinética de adsorción con mag-MnO₂ se realizaron para los cuatro iones metálicos en estudio, utilizando una concentración inicial de 10 mg/L de cada catión en la fase acuosa de alimentación de pH 4,0. Se utilizaron en los experimentos dos cantidades de adsorbentes en cada estudio cinético, de 0,025 g y 0,05 g.

Los resultados experimentales obtenidos fueron analizados mediante los tres modelos indicados, sin linealizarlos, mediante cálculo por iteración y empleando como parámetro de ajuste el valor de X^2 . Los resultados se presentan en las siguientes figuras, en las cuales las líneas continuas representan los valores calculados por el modelo:

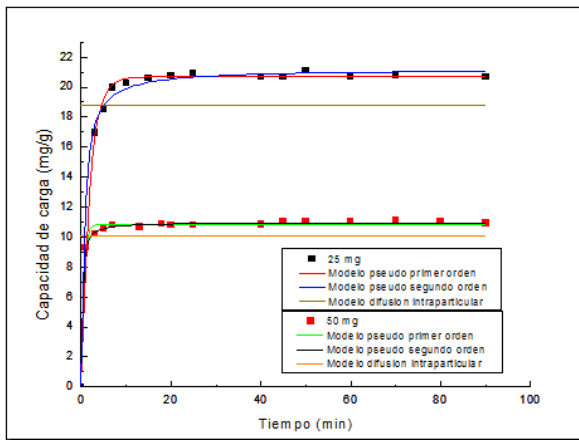


Figura 29: Cinética de adsorción de Pb^{+2} utilizando el mag- MnO_2 .

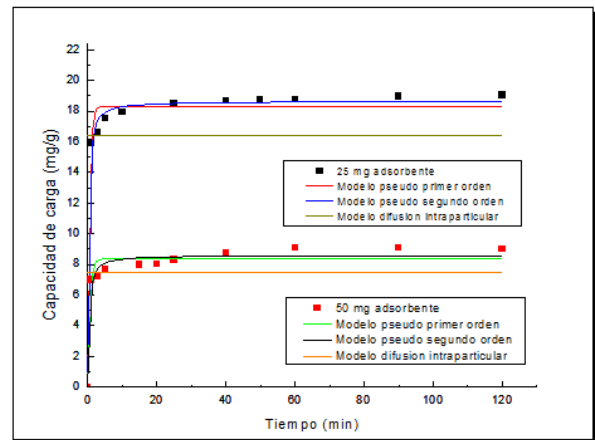


Figura 30: Cinética de adsorción de Cd^{+2} utilizando el mag- MnO_2 .

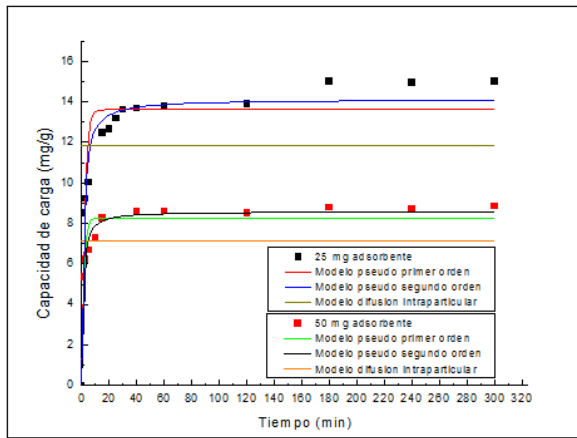


Figura 31: Cinética de adsorción de Cu^{+2} utilizando el mag- MnO_2 .

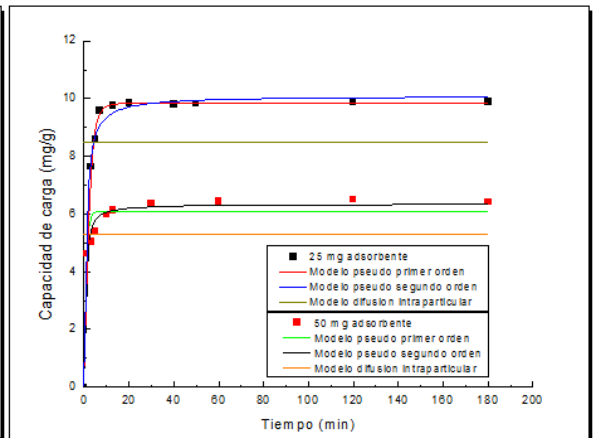


Figura 32: Cinética de adsorción de Zn^{+2} utilizando el mag- MnO_2 .

De los resultados obtenidos y presentados en las Figuras 29, 30, 31 y 32 se desprende la siguiente información:

a) En todos los casos la cinética de adsorción es muy rápida, alcanzándose capacidades máximas de adsorción en pocos minutos. Las curvas son similares en todos los casos, indicando que en la etapa inicial del proceso de adsorción, al existir una gran cantidad de sitios activos disponibles para la adsorción, como

también de especies adsorbato, se produce un proceso muy rápido de adsorción. Es claro que es el número de sitios activos disponibles, es la fuerza motriz del proceso. Pero a medida que la adsorción transcurre, disminuye el número de sitios activos libres para la adsorción, disminuyendo por tanto la velocidad del proceso.

b) Gráficamente se observa en todos los casos que los modelos químicos cinéticos de pseudo-primer-orden y pseudo-segundo-orden, ajustaron mejor los resultados experimentales, al contrario del modelo físico de difusión intraparticular que no explicó bien los datos, hecho que confirmaría, que en este caso, la adsorción de los iones metálicos en el mag-MnO₂, estaría controlado desde un punto de vista cinético, por un proceso mixto de transferencia de masa con reacción química. Si es la reacción química o la difusión de especies hacia y en el interior del adsorbente, la etapa dominante, se puede establecer mediante cálculos termodinámicos que no se consideran en esta tesis [105].

c) Se observa también en las cuatro figuras que los valores de q_t observados experimentalmente, son coherentes con los medidos en las pruebas de equilibrio de adsorción. Esto es, q_t es para $Pb^{+2} > Cd^{+2} \approx Cu^{+2} > Zn^{+2}$. Estos datos se pueden correlacionar con los respectivos radios de hidratación de los iones, siendo estos de 4,01 Å para el Pb^{+2} y de 4,26 para Cd^{+2} , 4,19 Å para Cu^{+2} y de 4,30 Å para Zn^{+2} [106,107]. El Pb^{+2} al presentar un menor radio de hidratación, y por tanto un menor tamaño, vería facilitado su movilidad o difusión hacia la superficie del adsorbente, reduciendo el tiempo en que se lleva a cabo su adsorción. Sin embargo, es interesante comprobar que los cuatro

cationes fueron adsorbidos en forma cuantitativa, a pesar de los distintos radios hidratados que presentan. Probablemente todos ellos forman complejos superficiales estables del tipo esfera interna, sin embargo prevalecería la estabilidad de los compuestos formados durante la adsorción, por sobre el tamaño de los radios hidratados en solución.

d) Se observa también en las cuatro gráficas que al emplear una mayor cantidad de adsorbente, la capacidad de carga disminuye, esto debido principalmente a que existen sitios de adsorción disponibles que no interactúan con los iones metálicos, quedando vacantes. Al comparar los resultados de cinética de adsorción respecto a otros tipos de materiales adsorbentes, se puede aseverar que mag-MnO₂ presenta valores de tiempo similares y en algunos casos menores para alcanzar el equilibrio de adsorción en comparación a algunas zeolitas naturales ^[108] y modificadas ^[109], biocarbón y carbón activado ^[110], resinas ^[111], quitosano ^[102], óxidos metálicos (ZnO y SnO₂) ^[112] y bioadsorbentes (azúcares) ^[113].

En la Tablas 14, 15 y 16 se presentan los valores calculados para los parámetros cinéticos según los tres modelos empleados en la adsorción de estos iones utilizando el adsorbente mag-MnO₂.

Tabla 14: Parámetros cinéticos mediante modelo pseudo-primer-orden para iones metálicos.

Adsorbato	Cantidad adsorbente	qe(mg/g)	k (min ⁻¹)	X ²
Cd	25 mg	18,302 ± 0,253	1,995 ± 0,318	0,56830
Cd	50 mg	8,355 ± 0,212	1,721 ± 0,441	0,39649
Pb	25 mg	20,678 ± 0,095	0,531 ± 0,022	0,10774
Pb	50 mg	10,820 ± 0,059	1,923 ± 0,143	0,04768
Cu	25 mg	13,610 ± 0,459	0,495 ± 0,115	2,16415
Cu	50 mg	8,245 ± 0,271	0,701 ± 0,164	0,63522
Zn	25 mg	9,826 ± 0,057	0,474 ± 0,019	0,02061
Zn	50 mg	6,074 ± 0,173	1,291 ± 0,295	0,22730

Tabla 15: Parámetros cinéticos mediante modelo pseudo segundo orden para iones metálicos.

Adsorbato	Cantidad adsorbente	qe(mg/g)	k(g mg ⁻¹ min ⁻¹)	X ²
Cd	25 mg	18,658 ± 0,162	0,254 ± 0,043	0,17933
Cd	50 mg	8,605 ± 0,178	0,361 ± 0,110	0,20991
Pb	25 mg	21,208 ± 0,130	0,071 ± 0,007	0,09326
Pb	50 mg	10,966 ± 0,028	0,482 ± 0,031	0,00848
Cu	25 mg	14,129 ± 0,334	0,060 ± 0,013	0,87293
Cu	50 mg	8,594 ± 0,164	0,132 ± 0,024	0,18060
Zn	25 mg	10,099 ± 0,128	0,121 ± 0,019	0,06941
Zn	50 mg	6,347 ± 0,111	0,323 ± 0,062	0,06484

Tabla 16: Parámetros cinéticos mediante modelo difusión intraparticular para iones metálicos.

Adsorbato	Cantidad adsorbente	k _{in} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	X ²
Cd	25 mg	3,281 ± 0,334	30,65331
Cd	50 mg	1,491 ± 0,156	6,65111
Pb	25 mg	3,751 ± 0,295	30,40538
Pb	50 mg	2,009 ± 0,136	7,36778
Cu	25 mg	2,369 ± 0,214	16,02336
Cu	50 mg	1,429 ± 0,146	6,43248
Zn	25 mg	1,696 ± 0,194	9,42637
Zn	50 mg	1,058 ± 0,124	3,87420

Las Tablas 14, 15 y 16 confirman lo anteriormente expresado. Los valores calculados de X^2 , indican claramente que es el modelo cinético de pseudo-segundo-orden el que mejor explica los datos experimentales. X^2 es un parámetro que mide el error estadístico, es decir la diferencia entre el valor experimentalmente observado y el calculado por el modelo teórico ^[114], es decir, mientras más pequeño sea el valor de X^2 mejor será el ajuste. Los valores de X^2 para el modelo cinético de primer orden son razonablemente buenos, pero son mejores los valores de X^2 para el modelo de pseudo-segundo-orden. Lo mismo ocurre al comparar los valores experimentales de q con los calculados por el modelo. El modelo de pseudo-segundo-orden presenta también un mejor ajuste. Por otra parte es claro que el modelo físico difusional no fue capaz de ajustar bien los valores experimentales, confirmando que este tipo de adsorción con mag-MnO₂ sería más bien controlado por la reacción química involucrada, la del ion metálico con los grupos funcionales en la superficie del adsorbente, tal como se presenta en las ecuaciones (14) y (15) de esta tesis, más que por aspectos de transferencia de masa. No sólo los valores de X^2 son mucho mayores para el modelo físico difusional, sino también la desviación estándar para los valores de las constantes cinéticas k son altas. Sin embargo, lo más probable es que la adsorción sea mediante un proceso de quimisorción acompañado de contribuciones menores de una fisorción difusional.

En la Tabla 15 se observa que, considerando que es el modelo cinético de pseudo-segundo-orden, el que mejor explica los resultados experimentales observados, la constante cinética k ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$) aumenta al aumentar la masa

de adsorbente empleado en los experimentos, para una misma concentración del ion en solución acuosa, hecho debido a que en esta condición, aumentan los sitios activos disponibles para la adsorción, aumentando por tanto la velocidad de adsorción. Por el contrario, en otros estudios hemos detectado que al aumentar el contenido del ion metálico en solución, la constante cinética decrece al aumentar los choques moleculares de los iones en la solución, disminuyendo de esa forma la velocidad de difusión de las especies hacia el adsorbente. ^[115] Los valores determinados de k_2 por el modelo son pequeños, pues corresponden a valores de constante cinética durante todo el tiempo del experimento, sin embargo es la velocidad inicial de adsorción la que fija la velocidad del proceso.

Experimentos similares preliminares se realizaron para la adsorción de los aniones arseniato y molibdato, con mag-MnO₂. Los experimentos fueron realizados empleando una concentración de 10 mg/L de cada anión en soluciones acuosas de alimentación de pH 2,0. Igualmente se realizaron experimentos empleando dos cantidades de adsorbentes para cada estudio cinético de 0,025 g y 0,05 g para la remoción de molibdeno y de 0,05 y 0,1 g para la adsorción de arsénico.

Los resultados alcanzados se presentan en las siguientes figuras, en las cuales se expresan las capacidades de carga de Mo(VI) y As(V)/g mag-MnO₂ en función del tiempo:

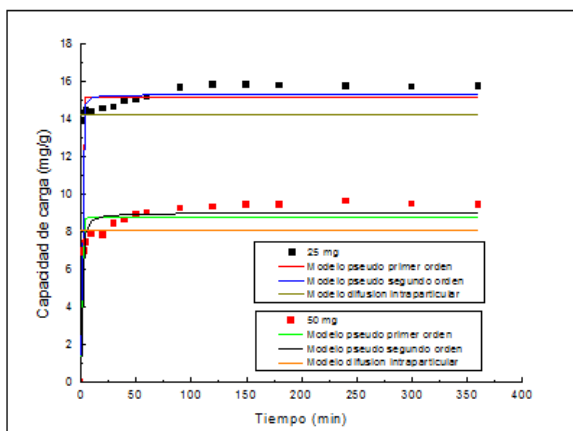


Figura 33: Cinética de adsorción de Mo(VI) utilizando el mag-MnO₂.

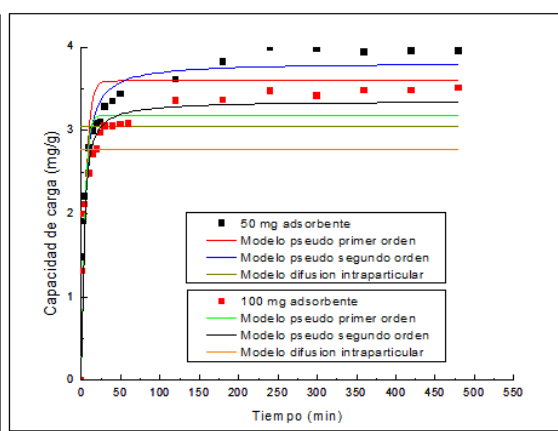


Figura 34: Cinética de adsorción de As(V) utilizando el mag-MnO₂.

Se observa de ambas figuras que, aunque no son completamente comparables los experimentos, se midieron valores de q superiores para ion molibdato, respecto a anión arseniato, como así también mejores cinéticas de adsorción. Los resultados estarían influenciados no sólo por la disponibilidad de sitios activos para la adsorción en la superficie del adsorbente, sino también por la especiación de los iones en la solución acuosa. Por ejemplo, a pH menores a 2,0, los iones arseniatos estarían más protonados, formando especies neutras del tipo H_3AsO_4 , menos factibles de ser adsorbidas en esta condición de acidez, en la cual la superficie del mag-MnO₂ se encontraría protonada o poliprotónada, condición bajo la cual se favorece la adsorción de especies aniónicas, dado el mecanismo de atracción electrostática ya señalado anteriormente en esta tesis y reflejado en las ecuaciones (16) y (17). Por el contrario, para Mo(VI), la especies aniónicas del tipo molibdatos serían predominantes en soluciones acuosas ácidas, favoreciendo así su adsorción mediante formación de pares iónicos. Las cinéticas de adsorción observadas en estos experimentos para los

aniones estudiados, son similares a las obtenidas en otros estudios empleando diversos adsorbentes tales como resinas orgánicas [116], gel de quitosano modificado [117], óxidos binarios (Fe-Ni) [118], arginato [119], biocarbón [120] y carbón activado [121], indicando lo promisorio que sería el uso de los adsorbentes preparados en este estudio en el tratamiento de aguas.

Análogamente a lo realizado en los experimentos de cinética de adsorción de iones metálicos, en estos casos, los resultados experimentales de adsorción de MoO_4^{2-} y AsO_4^{3-} fueron analizados empleando los mismos tres modelos cinéticos, los de pseudo-primer-orden, pseudo-segundo-orden y difusión intraparticular. Los parámetros cinéticos calculados por ellos se presentan en las Tablas 17, 18 y 19.

Tabla 17: Parámetros cinéticos mediante modelo pseudo primer orden para As y Mo.

Adsorbato	Cantidad adsorbente	q_e (mg/g)	k (min^{-1})	χ^2
As	50 mg	$3,595 \pm 0,111$	$0,200 \pm 0,038$	0,14826
As	100 mg	$3,181 \pm 0,081$	$0,262 \pm 0,046$	0,09177
Mo	25 mg	$15,194 \pm 0,148$	$2,471 \pm 0,461$	0,32644
Mo	50 mg	$8,779 \pm 0,210$	$1,364 \pm 0,363$	0,64474

Tabla 18: Parámetros cinéticos mediante modelo pseudo segundo orden para As y Mo.

Adsorbato	Cantidad adsorbente	q_e (mg/g)	k ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	χ^2
As	50 mg	$3,818 \pm 0,075$	$0,078 \pm 0,012$	0,04739
As	100 mg	$3,355 \pm 0,052$	$0,117 \pm 0,016$	0,02580
Mo	25 mg	$15,327 \pm 0,133$	$0,491 \pm 0,149$	0,22691
Mo	50 mg	$9,041 \pm 0,169$	$0,211 \pm 0,056$	0,33800

Tabla 19: Parámetros cinéticos mediante modelo difusión intraparticular para As y Mo.

Adsorbato	Cantidad adsorbente	k_{in} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	χ^2
As	50 mg	0,609 ± 0,050	1,13132
As	100 mg	0,554 ± 0,041	0,80347
Mo	25 mg	2,845 ± 0,180	13,83632
Mo	50 mg	1,625 ± 0,111	5,21588

En las Tablas 17, 18 y 19, se observa que la adsorción de estos aniones los valores de χ^2 para el modelo de pseudo-segundo-orden resultaron ser menores que para el modelo de pseudo-primero-orden y mucho menores que los medidos para el modelo de difusión intraparticular, confirmándose lo observado para la adsorción de los cationes Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cu^{+2} y Zn^{+2} , respecto a que es el modelo de pseudo-segundo-orden el que mejor interpreta los resultados experimentales. Sin embargo corresponden a experimentos preliminares, los cuales serán profundizados en la siguiente etapa del proyecto de investigación Fondecyt que cobija esta Tesis de Magister.

5.3.4 Pruebas de adsorción desde soluciones acuosas multicomponentes

El objetivo práctico del empleo de los adsorbentes considerados en esta tesis es el tratamiento de aguas ácidas contaminadas con diferentes especies iónicas, tanto catiónicas como aniónicas. En este sentido, se requiere que los adsorbentes presenten idealmente una capacidad de remover colectivamente y en forma simultánea, varios iones a la vez. Con este propósito se diseñaron múltiples experimentos de adsorción con el adsorbente mag-MnO₂ empleando soluciones acuosas polimetálicas. En particular se realizaron experimentos de

adsorción de Pb^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} y Zn^{+2} , ya estudiados en forma individual anteriormente. En primera instancia se realizaron pruebas de adsorción con el adsorbente magnético, a partir de soluciones que contenían dos iones metálicos a la vez, de forma de poder establecer bajo estas condiciones, sus capacidades de carga q , los porcentajes de remoción y los factores de selectividad relativos α .

El factor de selectividad representa el cociente de las capacidades de carga respectivas, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\alpha = \frac{q_a}{q_b} \quad (28)$$

Donde α es el factor de selectividad, q_a y q_b las capacidades de carga de los iones metálicos a y b , respectivamente, ambas expresadas en *mg ion adsorbido/g adsorbente*.

Es obvio que mientras más cercano a 1,0 es el factor de selectividad, menos selectivo es el adsorbente, y por tanto mayor es su capacidad de adsorción colectiva. Este factor α es sensible a la acidez de la fase acuosa, al contenido de los iones metálicos en ella y a la masa de adsorbente empleado en cada caso. Las pruebas de selectividad se realizaron utilizando una concentración en la fase acuosa para cada ion de 10 mg/L, a pH 4,0 y utilizando dos cantidades de adsorbente, de acuerdo a la metodología descrita en la sección 4.4.5.

En la Tabla 20 se muestran los resultados de extracción para soluciones de alimentación bimetálicas. Se informa en ella, el par de metales en cada caso,

los q , porcentajes de adsorción y el factor de selectividad calculado en cada caso.

Tabla 20: Pruebas de coadsorción a pH 4,0 de adsorción de iones metálicos con el adsorbente mag-MnO₂ desde soluciones acuosas contenedoras de dos metales en forma simultánea.

Muestra	Adsorbente (g)	Vol (L)	Pb q (mg/g)	Pb % Extracción	Cd q (mg/g)	Cd % Extracción	Cu q (mg/g)	Cu % Extracción	Zn q (mg/g)	Zn % Extracción	α
Pb-Cd	0,1010	0,0502	5,183	99,99	4,435	80,99	-	-	-	-	1,168
Pb-Cd	0,3004	0,0503	1,746	99,99	1,733	93,92	-	-	-	-	1,007
Pb-Cu	0,1011	0,0500	5,148	99,99	-	-	4,458	89,79	-	-	1,154
Pb-Cu	0,3007	0,0497	1,720	99,99	-	-	1,630	98,24	-	-	1,055
Pb-Zn	0,1004	0,0499	4,975	99,99	-	-	-	-	1,894	47,22	2,626
Pb-Zn	0,3006	0,0503	1,674	99,99	-	-	-	-	0,965	71,50	1,734
Cd-Zn	0,1005	0,0501	-	-	4,163	75,64	-	-	2,533	49,62	1,643
Cd-Zn	0,3002	0,0504	-	-	1,657	89,41	-	-	1,130	65,73	1,466
Cu-Zn	0,1005	0,0503	-	-	-	-	4,123	82,50	2,578	51,65	1,599
Cu-Zn	0,3003	0,0498	-	-	-	-	1,564	98,60	1,264	67,37	1,237
Cd-Cu	0,1002	0,0500	-	-	3,502	64,29	4,208	88,40	-	-	0,832
Cd-Cu	0,3008	0,0501	-	-	1,607	81,55	1,558	96,17	-	-	1,031

Como se aprecia en la Tabla 20, sin perjuicio que se confirma que este adsorbente presenta una mejor adsorbilidad para Pb⁺² respecto a los otros iones, y también una menor hacia Zn⁺², los resultados de los factores de selectividad tienden a converger hacia valores cercanos a 1 en la gran mayoría de los casos, esto quiere decir que no existe una marcada afinidad de algún ion metálico por el adsorbente, pudiendo ser coadsorbidos todos ellos. Esta colectividad de adsorción se intensifica a medida que, manteniendo constante las otras condiciones, se aumenta la masa de adsorbente, aproximándose aún más a valores de selectividad de 1,0. Esto es esperado, debido muy probablemente a que al aumentar la masa de mag-MnO₂, aumentan los sitios activos disponibles para la adsorción de todos los iones. De esta forma también, se incrementan los porcentajes de adsorción, siendo estos muy altos, a

excepción de Zn^{+2} , debido muy probablemente a su carácter anfotérico, el cual dificultaría su adsorción, dada la existencia tanto de especies catiónicas (Zn^{2+}) como especies complejas aniónicas con los grupos OH^- en la superficie del óxido de manganeso a este pH. Para asegurar un buen grado de adsorción colectiva de todos los iones, se requiere una fuerza iónica suficiente, de forma que aumente la carga eléctrica sobre la superficie del compuesto, activando la adsorción de las especies iónicas a extraer. Es esta superficie cargada la que posibilita el probable mecanismo de adsorción que regiría el proceso de remoción de iones metálicos mediante intercambio iónico con los H^+ asociados a los grupos OH^- en la superficie del adsorbente, en esta condición de acidez, de acuerdo a lo indicado en las ecuaciones (14) y (15) de esta tesis. Es posible también pensar que la colectividad de adsorción estaría dada por la formación en todos los casos, de complejos de esfera interna en la superficie del adsorbente. Estos corresponden a aquellos que se forman cuando existe un enlace directo entre el ligando y el átomo central, en este caso del adsorbente. Por el contrario, los complejos de esfera externa implicaría la formación de esferas de solvatación que dificultarían la adsorción, al no estar enlazados de manera directa. También influye en la selectividad de remoción, la mayor o menor cinética de adsorción que se observa para cada uno de los iones con este compuesto, tal como se presentó en la sección 5.3.3. de esta tesis. Se observa también en la Tabla 20 bajos valores de q , sin embargo en este caso es el porcentaje de adsorción el determinante, siendo estos cercanos al 99% para Pb, Cu y Cd, no habiendo un mayor número de moléculas de estos solutos

para ser adsorbidos en estas condiciones experimentales, que conduzcan a valores más altos de q .

En segunda instancia, se realizaron pruebas de adsorción empleando soluciones acuosas que contenían simultáneamente los cuatro iones metálicos estudiados y cuyos resultados se presentan en la Tabla 21. Los experimentos fueron realizados empleando tres masas de adsorbente distintas.

Tabla 21: Pruebas de coadsorción de adsorción con mag-MnO₂ a pH 4,0 utilizando una solución acuosa polimetálica contenedora de los cuatro iones

Muestra	Adsorbente (g)	Vol (L)	Pb q (mg/g)	Pb % Extracción	Cd q (mg/g)	Cd % Extracción	Cu q (mg/g)	Cu % Extracción	Zn q (mg/g)	Zn % Extracción
M1	0,1	0,0502	5,104	99,99	3,637	65,04	4,315	87,69	1,415	28,01
M2	0,2	0,0503	2,552	99,99	1,973	70,58	2,279	92,63	0,960	38,01
M3	0,3	0,0500	1,701	99,99	1,525	81,85	1,578	96,21	0,856	50,89

Al emplear una mayor masa de adsorbente, aumentan los porcentajes de adsorción de todos los iones, siendo siempre inferiores para Zn⁺², indicando que con una cantidad de adsorbente suficiente, podrían ser adsorbidos los cuatro iones en forma simultánea, al menos en esta condición de acidez. En la Tabla 22 se presentan los factores de selectividad calculados en cada caso. Mientras mayor es la masa de adsorbente utilizado, se confirma que es mayor la coadsorción de todos los iones. Estos resultados son particularmente valiosos, al considerar que en el proyecto de investigación en el que se inserta esta tesis, se considera emplear en una primera etapa el adsorbente en base a silicatos de calcio nano-estructurados, de gran capacidad de adsorción, y sobre el refinamiento de dicha etapa, emplear mag-MnO₂ de forma de rebajar las fracciones

de iones que no fueron removidas en la primera etapa, tal como se informa más adelante.

Tabla 22: Factor de selectividad utilizando una solución de alimentación polimetálicas para las distintas combinaciones de especies catiónicas.

Muestra	Cantidad de adsorbente (g)	Volumen (L)	pH	α
Pb-Cd	0,1	0,05	4,02	1,403
Pb-Cd	0,2	0,05	4,02	1,293
Pb-Cd	0,3	0,05	4,02	1,115
Pb-Cu	0,1	0,05	4,02	1,183
Pb-Cu	0,2	0,05	4,02	1,120
Pb-Cu	0,3	0,05	4,02	1,078
Pb-Zn	0,1	0,05	4,02	3,608
Pb-Zn	0,2	0,05	4,02	2,659
Pb-Zn	0,3	0,05	4,02	1,986
Cd-Zn	0,1	0,05	4,02	2,571
Cd-Zn	0,2	0,05	4,02	2,056
Cd-Zn	0,3	0,05	4,02	1,781
Cu-Zn	0,1	0,05	4,02	3,050
Cu-Zn	0,2	0,05	4,02	2,374
Cu-Zn	0,3	0,05	4,02	1,842
Cd-Cu	0,1	0,05	4,02	1,186
Cd-Cu	0,2	0,05	4,02	1,154
Cd-Cu	0,3	0,05	4,02	1,034

En forma análoga se realizaron experimentos de coadsorción de las especies aniónicas MoO_4^{2-} y AsO_4^{3-} , empleando una solución acuosa de pH 2,0 y que contiene 10 mg/L de cada ion, de acuerdo a la metodología descrita en la sección 4.4.5. En la Tabla 23 se presentan los resultados obtenidos respecto a sus capacidades de carga q , los porcentajes de remoción y los factores de selectividad relativos α .

Tabla 23: Coadsorci3n de iones molibdatos y arseniatos a pH 2,0 con mag-MnO₂

Muestra	Cantidad de adsorbente (g)	Volumen (L)	pH Inicial	As q (mg/g)	As % Adsorci3n	Mo q (mg/g)	Mo % Adsorci3n	α
As-Mo	0,0502	0,05	2,03	1,960	18,521	7,444	77,399	0,2632
As-Mo	0,1012	0,05	2,03	1,824	34,480	3,984	82,853	0,4578
As-Mo	0,2011	0,05	2,03	1,734	65,544	2,318	96,423	0,7478
As-Mo	0,3005	0,05	2,03	1,572	89,168	1,594	99,444	0,9865

Se aprecia en la Tabla 23 que en general, la adsorci3n de iones molibdatos es predominante sobre la de iones arseniatos. Esto es explicable, tal como se indic3 anteriormente, con la posibilidad de existencia de especies ani3nicas de estos elementos a pH 2,0. A ese nivel de acidez, predominan las del tipo molibdatos para Mo(VI) factibles de ser adsorbidas mediante interacci3n electrost3ticas con la superficie protonada del adsorbente. En cambio para As(V) a ese pH hay una fracci3n de H₃AsO₄ no disociada, que al ser neutra se adsorbe en menor grado.

Sin embargo en la Tabla 23 se observa que al aumentar la cantidad de adsorbente en el proceso, aumenta la coadsorci3n de arseniatos, obteni3ndose porcentajes cercanos al 90% y factores de selectividad que tienden a valores de 1,0. Probablemente bajo estas condiciones, una mayor fracci3n del 3cido ars3nico estar3a disociado en iones hidr3genos que se adhieren a la superficie de MnO₂ y en iones arseniatos adsorbibles. De la misma forma que con el aumento de la colectividad de adsorci3n para iones met3licos, en este caso una mayor masa de adsorbente ofrece una mayores cantidad de sitios activos de adsorci3n disponibles tanto para especies de molibdeno como de ars3nico. En

un proceso de adsorción no específico de aniones, uno o más iones están enlazados en forma simultánea por fuerzas electrostáticas al adsorbente, en la medida que exista un número suficientes de cargas positivas (condición de poliprotonación de la superficie a bajos pH) que asegure la formación de pares iónicos con todos ellos.

En todos estos experimentos, mag-MnO₂ presentó suficiente saturación magnética, incluso cargado con los contaminantes removidos, lo que permitió su fácil separación de la solución acuosa resultante (refino de adsorción).

5.3.5 Pruebas preliminares de desorción y reutilización del adsorbente

La posibilidad de reutilización del mag-MnO₂ en más de un ciclo de adsorción es una ventaja comparativa frente a otros adsorbentes y en comparación a otras metodologías existentes hoy en día empleadas en tratamiento de aguas. Sin embargo, no siempre es factible regenerar y reciclar el adsorbente empleado, debido entre otras razones a que éste se puede degradar química o físicamente durante su aplicación o bien porque la regeneración puede resultar ser antieconómica o porque sencillamente no se requiere por ser el adsorbente de muy bajo costo como es el caso de los silicatos nano-estructurados empleados también en esta tesis, los cuales además, una vez saturados con los contaminantes removidos, pueden ser utilizados en otras aplicaciones, incluso aquellos que han removido arsénico, estabilizándolos al estado sólido en materiales del tipo cementos ^[122]. Sin

embargo, existen otros compuestos adsorbentes que se regeneran y se vuelven a emplear varias veces en nuevos ciclos continuos de adsorción-desorción [123, 124, 125]. Entre ellos el mag-MnO₂ con el cual se realizaron varias pruebas de desorción, de acuerdo a lo explicado en la sección 4.4.4. de esta tesis. Se realizaron experimentos de adsorción de Cu⁺² desde una solución cuya concentración del metal era de 10 mg/L de Cu⁺² en cuatro ciclos consecutivos de adsorción-desorción. Después de cada etapa de adsorción, se forzó la desorción del metal adsorbido en el mag-MnO₂, mediante contacto con soluciones acuosas de HCl a pH 2,0 y pH 3,0 [126]. En la Figura 35 se presentan los resultados alcanzados, graficando la adsorción del metal como capacidad de carga “*q*” expresada en mg metal adsorbido por cada gramo del adsorbente MnO₂/Fe₃O₄ en cada uno de los ciclos, utilizando ambas soluciones de *stripping* o desorción. Se observa en la Figura 35 que se mantiene en general la capacidad de adsorción del sólido después de cada ciclo, comprobándose así que la liberación de Cu⁺² desde el mag-MnO₂ es muy alta durante la etapa de desorción.

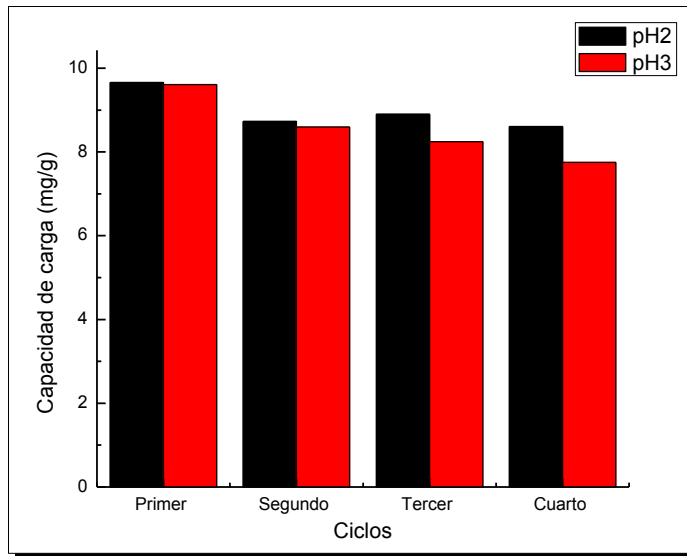
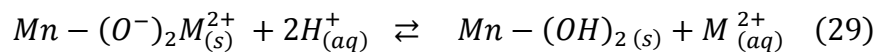


Figura 35: Capacidad de carga de Cu^{2+} en función de los ciclos adsorción-desorción, utilizando mag- MnO_2 .

Se aprecia sin embargo, que después de cuatro ciclos de adsorción existe una leve disminución de la capacidad de carga del adsorbente, siendo este efecto un poco mayor utilizando la solución de *stripping* a pH 3,0. Es claro que un mayor grado de acidez en la solución de desorción asegura un mayor grado de rompimiento de los complejos Cu(II)/MnO_2 al producirse un mayor intercambio catiónico entre los iones Cu^{2+} adsorbidos y los H^+ aportados por la solución de desorción, tal como se ilustra en la siguiente reacción:



Donde M representa el ion metálico adsorbido en mag- MnO_2 .

Sin embargo, el medio de desorción no puede ser muy ácido, pues podría llegar disolverse el adsorbente. En ambos casos, al ser la desorción incompleta, el grado de adsorción en el ciclo siguiente se reduce muy probablemente al

existir sitios activos para la adsorción no disponibles al estar ocupados por los iones Cu^{+2} no desorbidos en la etapa anterior. Sin embargo, estos resultados de desorción observados en estas pruebas preliminares, confirman la posibilidad de usar y reutilizar el adsorbente mag- MnO_2 en al menos cuatro ciclos utilizando una solución de *stripping* de pH 2,0, sin observarse una pérdida significativa de su capacidad de adsorción. Comparando estos resultados por ejemplo con el empleo de carbón activado como adsorbente de metales presentes en bajas concentraciones en solución acuosas, o incluso de materia orgánica no-biodegradable, este adsorbente, el más común y antiguo de todos, debe ser cambiado después de tres regeneraciones, al perder en forma cuantitativa su potencial adsorbilidad [127]. Es decir, todos los adsorbentes se van degradando con el uso, debido a pérdidas o cambios estructurales o bien a degradaciones de naturaleza fisicoquímica.

5.4 Experimentos preliminares de adsorción de contaminantes inorgánicos desde soluciones acuosas utilizando mag-NanoSCH

5.4.1 Pruebas de adsorción de iones metálicos

Los contenidos de los contaminantes inorgánicos en aguas acidas de mina (DAM) o en aguas residuales de las plantas minero-metalúrgicas pueden llegar a ser muy elevados, obligando a disponer en muchos casos de sistemas de descontaminación que consideran al menos una serie de tratamientos primarios y terciarios. Entre estos últimos, se proponen en el proyecto de investigación donde se inserta esta tesis, el empleo de dos adsorbentes de bajo costo en

forma secuencial: en una primera etapa, la aplicación de silicatos de calcio nano-estructurados sin modificar o modificados con Fe, Al y Mg, los cuales presentarían una alta capacidad de remover concentraciones elevadas de contaminantes inorgánicos, investigación cubierta principalmente en otras tesis de postgrado. En una segunda etapa, el refino resultante de dicha primera etapa se trata con el adsorbente mag-MnO₂ informado en este estudio, los cuales poseen una menor capacidad de carga, pero son más apropiados para tratar soluciones con menor concentración de iones, con el propósito de acercarse a cumplir con las normas ambientales de descarga de elementos más tóxicos a cuerpos de aguas receptores.

Desde un punto de vista práctico, y con el fin de facilitar la separación de los adsorbentes de los refinados acuosos obtenidos, se plantea otorgarles propiedades magnéticas a ambos adsorbentes. Es por esta razón que se incluyen en esta tesis, la síntesis, caracterización y aplicación preliminar de silicatos de calcio nano-estructurados magnetizados. Su empleo sin magnetizar ha sido previamente informado por este grupo de investigación ^[55]. Tal como se reporta en secciones anteriores de esta tesis, los silicatos sintetizados presentaron suficiente grado de saturación magnética para removerlos en forma simple mediante el empleo de un magneto de neodimio. Se diseñaron y efectuaron varios experimentos de adsorción de Pb⁺², Cd⁺², Cu⁺² y Zn⁺² y de los aniones MoO₄⁻² y AsSO₄⁻³, en concentraciones relativamente elevadas, utilizando silicato de calcio nano-estructurado magnetizado tanto en relación 1:1 como 2:1 de NanoSCH/Fe₃O₄.

Con el propósito de estudiar el comportamiento en la adsorción de estos compuestos, se realizaron experimentos variando el pH de la solución acuosa a tratar y variando la masa de adsorbente. Los experimentos se efectuaron mediante pruebas en *batch*, en las condiciones determinadas en la sección 4.5 de este estudio. Los contenidos iniciales fueron de 100 mg/L para Pb^{+2} , Cu^{+2} y Zn^{+2} y de 60 mg/L para Cd^{+2} . En las Figuras 36, 37, 38 y 39 se presentan los resultados obtenidos con ambos adsorbentes magnéticos, informando los porcentajes de remoción y las respectivas capacidades de carga de cada ion metálico.

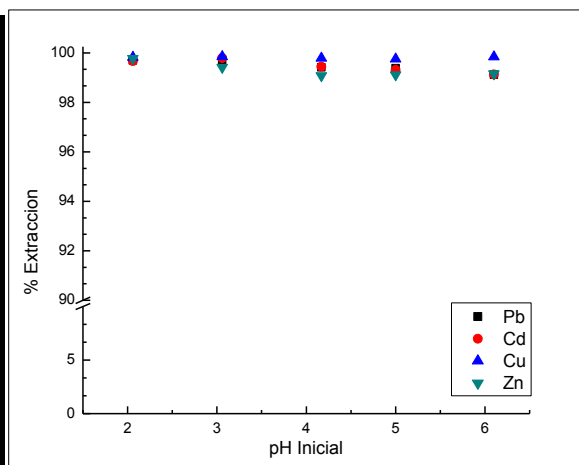
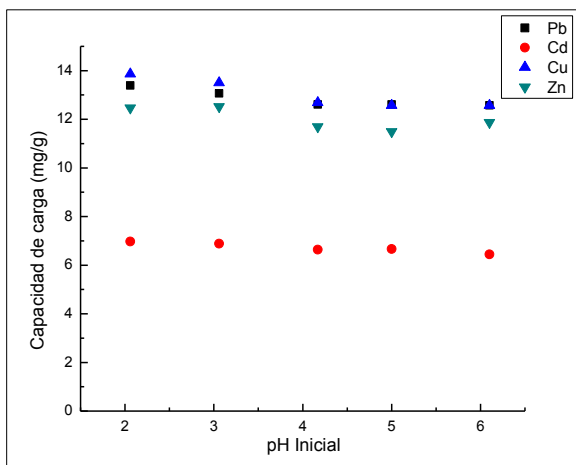


Figura 36: Efecto del pH sobre la capacidad de carga de iones metálicos con NanoSCH/Fe₃O₄ 1:1

Figura 37: Efecto del pH sobre el % de adsorción de los iones metálicos con NanoSCH/Fe₃O₄ 1:1

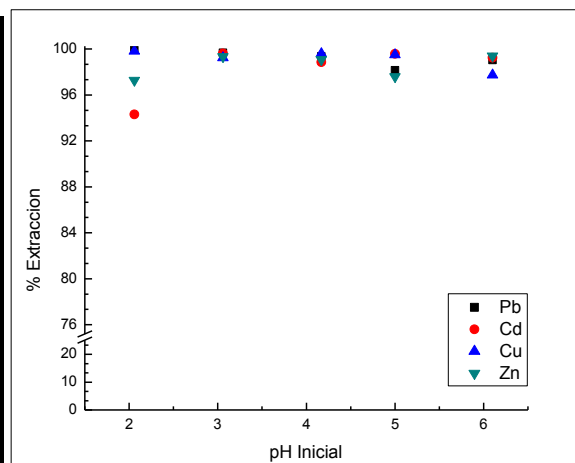
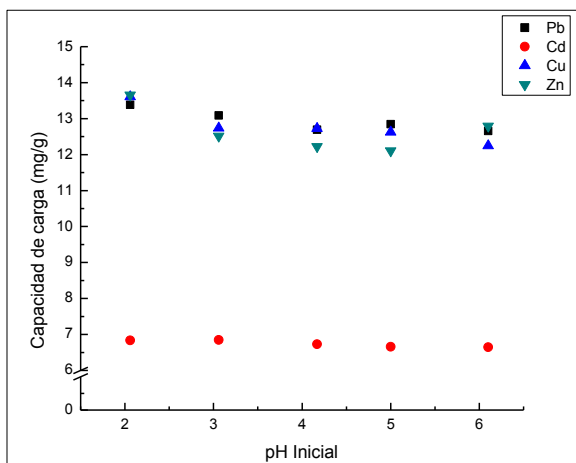


Figura 38: Efecto del pH sobre la capacidad de carga de iones metálicos con NanoSCH/Fe₃O₄ 2:1

Figura 39: Efecto del pH sobre el % de adsorción de los iones metálicos con NanoSCH/Fe₃O₄ 2:1

Se desprende de los resultados observados en las figuras lo siguiente:

a) La adsorbilidad de los iones resultó ser independiente de la acidez de la fase acuosa contactada, en el rango de pH estudiado. Esto se debería fundamentalmente a que los silicatos de calcio alcalinizan muy rápidamente el medio, cualquiera sea la acidez inicial de la solución acuosa, generando en todos los casos precipitados muy estables y del tipo granular. Es decir, los silicatos actuarían como un *buffer* manteniendo siempre en la solución resultante pH superiores a 8,0, impidiendo la redisolución de los hidróxidos o hidróxidos mixtos formados, lo que constituye una ventaja respecto a precipitación de metales pesados con CaO o NaOH.

b) Se obtuvieron rendimientos de adsorción muy altos para todos los iones, cercanos incluso al 100% y ambos adsorbentes presentaron capacidades de carga similares para los cuatro iones metálicos, entre 12,7-15 mg metal/g

adsorbente para Pb^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} y entre 6-8 mg metal/g adsorbente para el Cd^{+2} valor esperado dada su menor concentración inicial, siendo todas ellas muy superiores a las observadas con mag-MnO₂. Es decir, tanto NanoSCH/Fe₃O₄ 1:1 como NanoSCH/Fe₃O₄ 2:1, resultaron ser adsorbentes eficientes, presentando ambos, suficientes propiedades magnéticas que facilitaron su separación de la fase acuosa resultante.

Se realizaron también un conjunto de experimentos de adsorción en *batch* variando la masa de adsorbente. Para ello se utilizaron 25 mL de soluciones acuosas que contenían una concentración 100 mg/L para Pb^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} y 60 mg/L para Cd^{+2} , durante 2 hr en el agitador orbital a 125 rpm. Los resultados obtenidos se presentan en las Figuras 40, 41, 42 y 43.

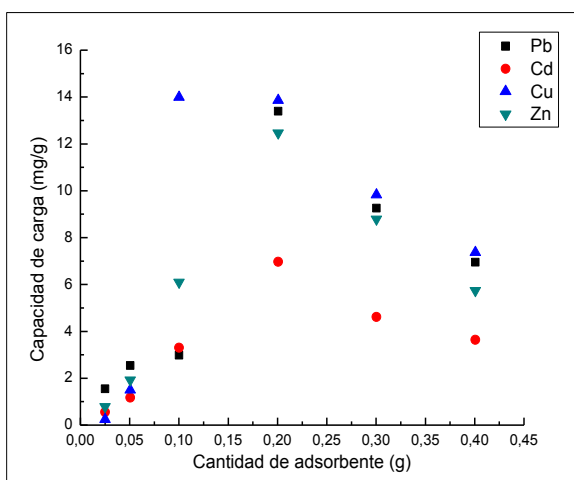


Figura 40: Efecto de la masa de adsorbente sobre la capacidad de carga de iones metálicos con NanoSCH/Fe₃O₄ 1:1

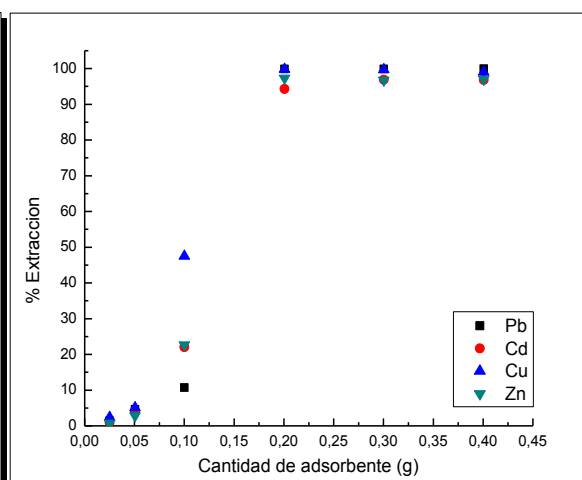


Figura 41: Efecto de la masa de adsorbente sobre el % de adsorción de los iones metálicos con NanoSCH/Fe₃O₄ 1:1

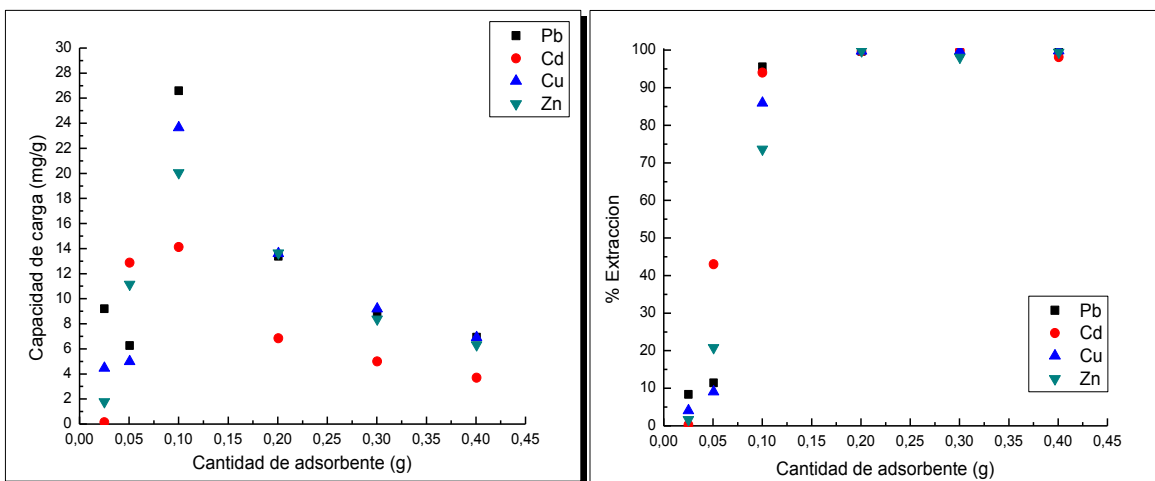


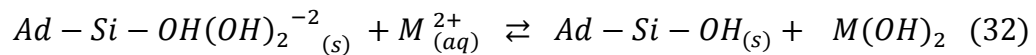
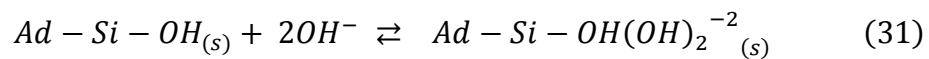
Figura 42: Efecto de la masa de adsorbente sobre la capacidad de carga de iones metálicos con NanoSCH/Fe₃O₄ 2:1

Figura 43: Efecto de la masa de adsorbente sobre el % de adsorción de los iones metálicos con NanoSCH/Fe₃O₄ 2:1

Se observa que la capacidad de carga se incrementa a medida que aumenta la cantidad de adsorbente disponible, coincidiendo también con el alcance de % de adsorción casi cuantitativos para todos los iones metálicos, llegando a un máximo al utilizar entre 0,1-0,2 g, a partir del cual disminuye q al sobrar, para una misma masa de metal a remover, los sitios activos de adsorción. En la Figura 42 se aprecia que al emplear el adsorbente NanoSCH/Fe₃O₄ 2:1, es decir, con una mayor fracción de silicato respecto a magnetita, se obtuvieron capacidades de carga entre 20-27 mg/g para Pb⁺², Zn⁺², Cu⁺² y de alrededor de 15 mg/g para el Cd⁺², logrando también en todos los casos rendimientos de adsorción superiores al 95% para todas los iones metálicos, todos valores comparables a otros adsorbentes empleados en la práctica industrial.

Los iones metálicos estudiados, serían adsorbidos, muy probablemente mediante mecanismos combinados, ya sea a) vía intercambio catiónico entre el

metal adsorbido que pasa a formar parte de la estructura del silicato, con los átomos de Ca del adsorbente que son liberados a la solución refino o b) por medio de la formación del respectivo hidróxido o hidróxidos mixtos con los grupos silanoles de los silicatos, tal como se propone en las ecuaciones (30) a la (32).



En los cuales $Ad - Si - OH_{(s)}$ representa los grupos silanoles en la superficie del adsorbente y M representa el metal adsorbido.

Complementariamente, en la Figura 44 se presenta un esquema de estructura de los silicatos de calcio sintetizados, en la cual se observan los grupos n-silanoles y los átomos de calcio, ambos sitios de enlace para los iones metálicos a adsorber. Esta estructura estaría relacionada con la existencia de un esqueleto de platos superficiales, consistentes en silicatos tetraédricos con iones calcio (II) y grupos hidroxilos y silanoles presentes como potenciales sitios de enlace con los diferentes polutantes a tratar ^[55]. De hecho, contendría una significativa proporción de grupos hidroxilos $-OH$ y silanoles $-SiOH$, ambos constituidos en los sitios de enlaces con los metales a remover, permitiendo en este caso la formación de hidróxidos de los cuatro metales estudiados. Los grupos polisilanoles liberan iones OH^{-} en la solución acuosa tratada, enlazándose así a los iones metálicos y/o promover la formación de los hidróxidos respectivos al generar suficiente alcalinidad para la precipitación de

ellos. Además, a través de los grupos silanoles es posible la formación de enlaces tipo puentes de hidrógeno, que posibilitarían también la formación de los compuestos generados durante la adsorción.

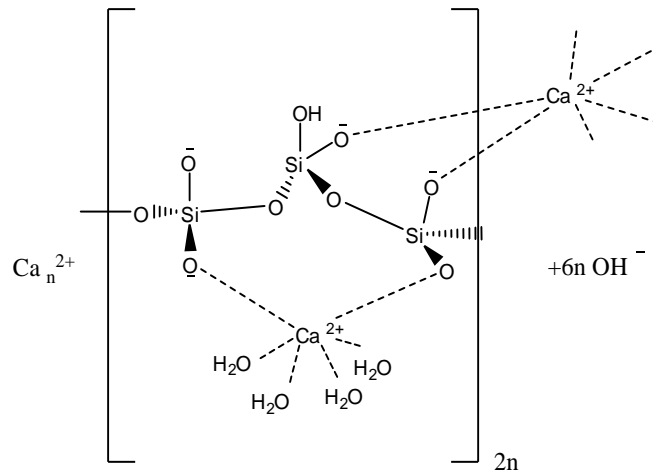


Figura 44. Estructura del adsorbente silicato de calcio nano-estructurado

También es posible pensar en un mecanismo de intercambio catiónico con los iones de Ca^{2+} , lo cual estaría favorecido dado el tamaño del radio hidratado de Ca, abriendo así sitios para la adsorción de iones metálicos de menor tamaño de radio hidratado [128]. Sin embargo, y tal como se comentó anteriormente, los cuatro iones metálicos estudiados fueron cuantitativamente adsorbidos a pesar de las diferencias en sus radios hidratados. Si bien todos ellos formarían complejos superficiales estables del tipo esfera interna en las condiciones de los experimentos, predominaría el hecho que los cuatro iones metálicos forman precipitados muy estables, lo que sería más importante que el tamaño de los radios hidratados en solución de cada uno de ellos. Un interesante punto que hemos comprobado, es que los hidróxidos se formarían

sobre la superficie de los adsorbentes silicatados, y no necesariamente como partículas discretas de hidróxidos en solución, generando especies sólidas complejas más bien granulares fácilmente separables de la solución acuosa por decantación o filtración. Hemos observado sobre la superficie de los silicatos filtrados, formación de intenso color azul propia de los hidróxidos de Cu(II).

5.4.2 Pruebas de adsorción de los oxianiones molibdatos y arseniatos

Experimentos similares se realizaron para estudiar la posibilidad de remover los aniones molibdatos y arseniatos desde soluciones acuosas. Se emplearon soluciones acuosas que contenían 50 mg/L de cada uno de ellos, en un rango de acidez inicial entre pH 1,0 y pH 6,0, los cuales fueron contactados con 200 mg de adsorbente. En las Figuras 45, 46, 47 y 48 se presentan los resultados obtenidos, respecto a capacidades de carga q expresadas en mg adsorbato/g adsorbente, y respecto a los porcentajes de adsorción logrados, en experimentos en que se utilizaron silicato de calcio nano-estructurado magnetizado tanto en relación 1:1 como 2:1 de NanoSCH/Fe₃O₄.

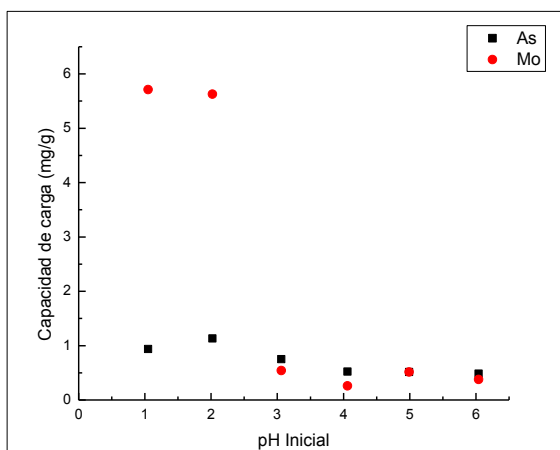


Figura 45: Efecto del pH sobre la capacidad de carga de Mo(VI) y As(V) con NanoSCH/Fe₃O₄ 1:1

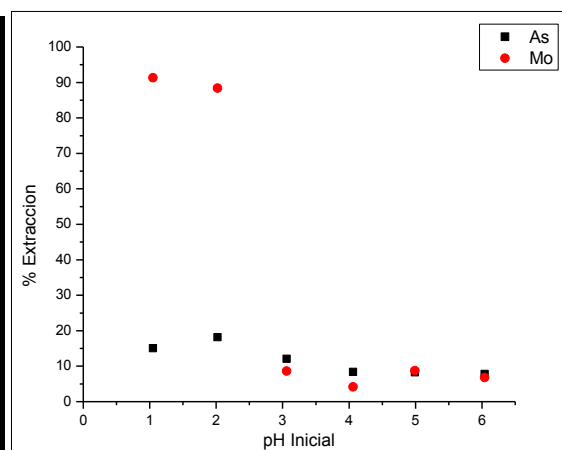


Figura 46: Efecto del pH sobre el % de adsorción de Mo(VI) y As(V) con NanoSCH/Fe₃O₄ 1:1

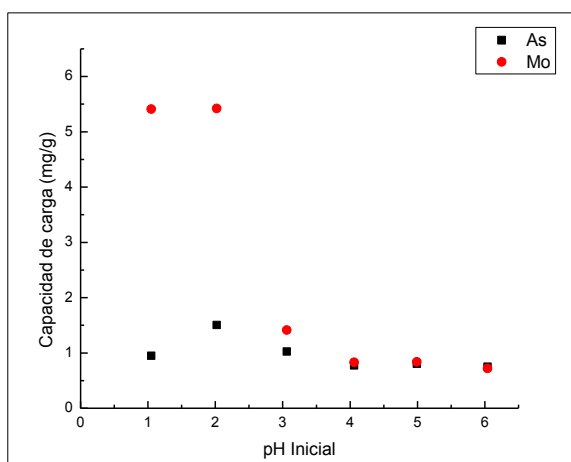


Figura 47: Efecto del pH sobre la capacidad de carga de Mo(VI) y As(V) con NanoSCH/Fe₃O₄ 2:1

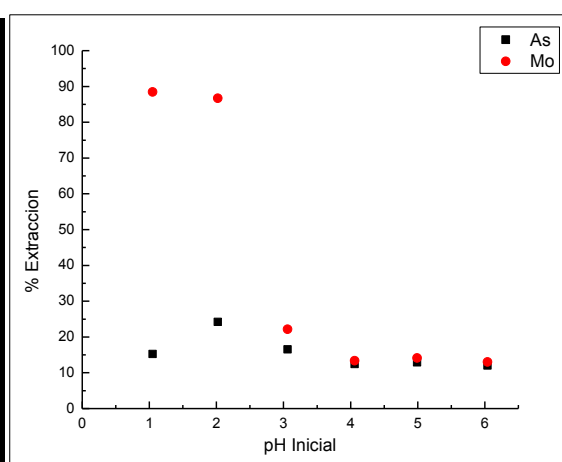


Figura 48: Efecto del pH sobre el % de adsorción de Mo(VI) y As(V) con NanoSCH/Fe₃O₄ 2:1

Se observa en las figuras que la adsorción de especies de Mo(VI) es razonablemente alta, particularmente a bajos pH, en cambio la adsorción de especies de As(V) es limitada. La preferente adsorción de MoO₄⁻² es explicable

por una parte, debido a que en condiciones de una acidez muy elevada, la superficie del adsorbente está altamente protonada, permitiendo mediante atracción electrostática, una alta adsorción de este anión. Asimismo, para Mo(VI) en función de la acidez de la solución acuosa y del contenido de molibdeno en ella, predominan las especies aniónicas. En cambio, a campos de acidez menores, el área superficial del adsorbente silicatado está menos protonado y por tanto se debilitan las fuerzas de atracción electrostáticas. Por otra parte es posible pensar que la mayor o menor adsorción de especies aniónicas por parte de mag-NanoSCH estaría relacionada con la solubilidad de las respectivas sales de calcio formadas. Es decir, los molibdatos de calcio formados serían suficientemente insolubles para permitir una buena adsorción. En cambio la baja adsorbilidad de AsO_4^{3-} se explicaría debido, por un lado a qué, tal como se planteó para el caso del compuesto mag- MnO_2 , a pH menores a 2,0, la mayor parte del As(V) estaría como H_3AsO_4 , menos factibles de adsorber. Se suma a este hecho, que los arseniatos son mucho más insolubles y estables cuando se les precipita como arseniatos de calcio y hierro, tal como lo hemos comprobado en un estudio anterior que se ha realizado en este laboratorio, pero empleando silicatos de calcio modificados con hierro, aunque sin propiedades magnéticas [118].

Respecto a las bajas capacidades de cargas determinadas, en el caso de Mo(VI), del orden de 5,5-5,7 mg adsorbato/g adsorbente, habiendo porcentajes de adsorción cercanos al 100%, es posible pensar que aún se dispone de muchos sitios activos de adsorción en la superficie del adsorbente, los cuales

pueden ser llenados aumentando el contenido de MoO_4^{2-} en la fase acuosa a tratar. Respecto al arsénico, los resultados nos indican que estos son mejorables, particularmente con silicatos de calcio modificados con Fe(III), en los cuales hemos llegado a determinar en condiciones óptimas, valores de q cercanos a 55 mg arsénico/g adsorbente [118].

Análogamente, se realizaron también en este caso, experimentos en que se varió la masa de adsorbente empleada, utilizando soluciones acuosas de pH 2,0 y contenidos iniciales de 50 mg/L de iones Mo(VI) y As(V). En las Figuras 49, 50, 51 y 52 se presentan los resultados alcanzados.

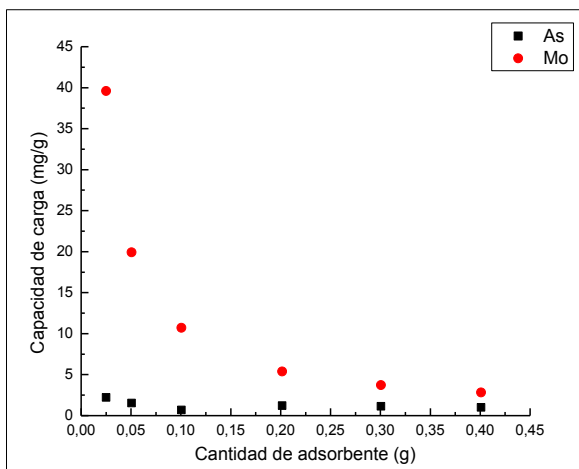


Figura 49: Efecto de la masa de adsorbente sobre la capacidad de carga de Mo(VI) y As(V) con NanoSCH/Fe₃O₄ 1:1

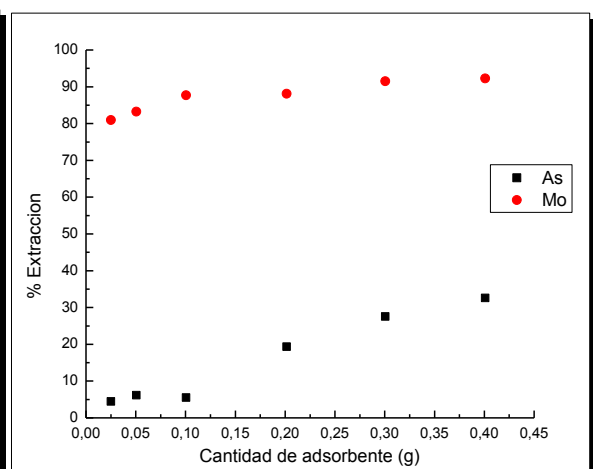


Figura 50: Efecto de la masa de adsorbente sobre el % de adsorción de Mo(VI) y As(V) con NanoSCH/Fe₃O₄ 1:1

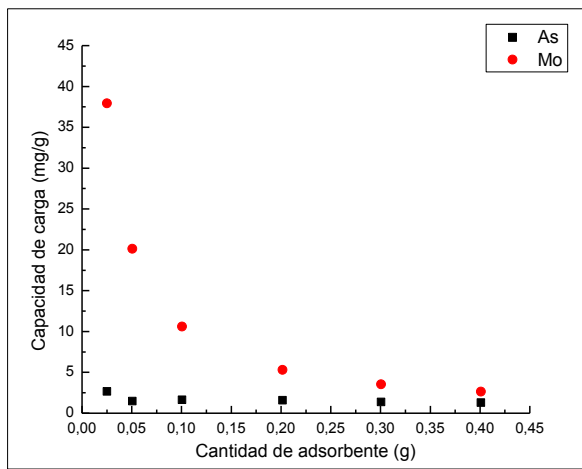


Figura 51: Efecto de la masa de adsorbente sobre la capacidad de carga de Mo(VI) y As(V) con NanoSCH/Fe₃O₄ 2:1

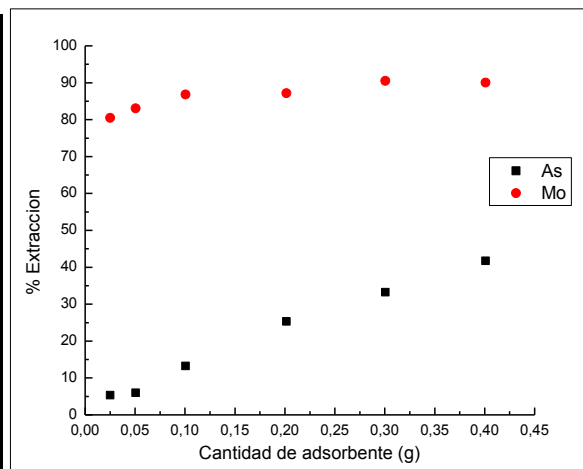
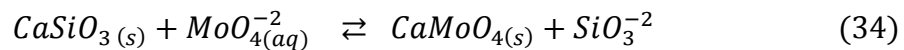
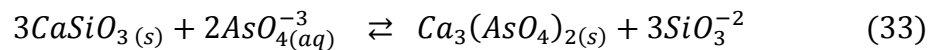


Figura 52: Efecto de la masa de adsorbente sobre el % de adsorción de Mo(VI) y As(V) con NanoSCH/Fe₃O₄ 2:1

Se observa en las figuras que cuando es limitante la masa de adsorbente, se obtienen para ambos compuestos, NanoSCH/Fe₃O₄ 1:1 y NanoSCH/Fe₃O₄ 2:1 capacidades de carga de Mo(VI) cercanas a 37-39 mg/g adsorbente, en experimentos que en todos los casos se obtuvieron rendimientos de adsorción del orden del 90%, estando en estos casos prácticamente saturados los sitios activos para la adsorción. El porcentaje de adsorción para arsénico sigue siendo insuficiente en las condiciones en que se hicieron los experimentos, si bien se obtuvieron valores cercanos al 40%, probablemente por las razones anteriormente explicadas.

El posible mecanismo de adsorción para especies aniónicas sería regido en un proceso de varias etapas: a) una primera etapa de difusión de las especies aniónicas en solución hacia la superficie del adsorbente, b) una segunda etapa de adsorción en el silicato de los oxianiones por atracción electrostática, c)

liberando finalmente iones del tipo SiO_3^{-2} a la solución mediante intercambio aniónico. En las ecuaciones (33) y (34) se ilustra el intercambio aniónico de arsénico y molibdeno, respectivamente. Mientras más insoluble es la sal de calcio del anión adsorbido, más estable es, propiciado una mayor adsorción y una menor redisolución en el refino resultante.



5.5 Experimentos de adsorción utilizando matriz simulada DAM

Una aproximación más real al uso de los adsorbentes sintetizados, es la realización de experimentos de adsorción pero utilizando una matriz acuosa que simula un drenaje ácido de mina y que contengan por tanto, la mayor parte de los componentes iónicos y neutros presentes en este tipo de aguas de mina. Con este propósito, se preparó una matriz simulada DAM con los componentes primarios y secundarios descritos en el punto 4.6. a pH 3,0, representativo de un agua natural de mina, tanto en medio sulfato como cloruro. Si bien la mayor parte de las aguas de mina son sulfatadas, también existen aguas residuales de procesos minero-metalúrgicos e industriales que se generan en medio cloruro.

El objetivo de estas pruebas es reducir la concentración de los contaminantes de modo de poder acercarnos a cumplir con la norma ambiental vigente descrita en el decreto supremo 90/2000.

Se realizaron pruebas de extracción en tándem, es decir, utilizando en una primera etapa el adsorbente mag-NanoSCH 1:1 y 2:1 y posterior a ello, en forma secuencial, en una segunda etapa y utilizando los refinados obtenidos en la etapa anterior, se realizó la remoción de los contaminantes residuales no extraídos en la primera etapa, mediante adsorción con mag-MnO₂. Los resultados de la primera etapa de las pruebas hidrometalúrgicas en soluciones simuladas DAM se muestran en las Tablas 24 y 25:

Tabla 24: Resultados de la adsorción de contaminantes desde una solución acuosa que simula una matriz DAM con mag-NanoSCH 1:1, a pH 3,0 y empleando 0,3 g de adsorbente. Bajo el límite de detección (B.L.D.)

Muestra	matriz	Concentración inicial [mg/L]	Concentración final [mg/L]	% extracción	Norma [mg/L]
Plomo	sulfato	10,03	0,82	91,84	0,05
Plomo	cloruro	10,36	0,28	97,42	0,05
Cadmio	sulfato	11,87	0,18	98,51	0,01
Cadmio	cloruro	11,64	0,05	99,56	0,01
Cobre	sulfato	52,82	0,75	98,58	1,00
Cobre	cloruro	52,04	0,09	99,82	1,00
Zinc	sulfato	43,56	0,31	99,30	3,00
Zinc	cloruro	42,76	0,06	99,85	3,00
Arsenico	sulfato	40,07	5,34	86,67	0,60
Arsenico	cloruro	39,23	1,35	96,56	0,60
Molibdeno	sulfato	4,85	² B.L.D	100	1,00
Molibdeno	cloruro	1,06	² B.L.D	100	1,00

² Obs: Limite de detección para Mo en EAA es de 0,34 mg/L.

Tabla 25: Resultados de la adsorción de contaminantes desde una solución acuosa que simula una matriz DAM con mag-NanoSCH 2:1, a pH 3,0 y empleando 0,3 g de adsorbente. Bajo el límite de detección (B.L.D.)

Muestra	matriz	Concentración inicial [mg/L]	Concentración final [mg/L]	% extracción	Norma [mg/L]
Plomo	sulfato	10,03	0,53	94,72	0,05
Plomo	cloruro	10,36	0,32	96,89	0,05
Cadmio	sulfato	11,87	³ B.L.D	100	0,01
Cadmio	cloruro	11,64	³ B.L.D	100	0,01
Cobre	sulfato	52,82	0,28	99,48	1,00
Cobre	cloruro	52,04	0,08	99,84	1,00
Zinc	sulfato	43,56	0,13	99,70	3,00
Zinc	cloruro	42,76	0,02	99,94	3,00
Arsenico	sulfato	39,07	2,87	92,66	0,60
Arsenico	cloruro	39,23	1,78	95,03	0,60
Molibdeno	sulfato	4,753	B.L.D	100	1,00
Molibdeno	cloruro	1,155	B.L.D	100	1,00

³ Obs: Limite de detección para Cd en EAA es de 0,012 mg/L.

Los resultados presentados en las Tablas 24 y 25 nos indican que la remoción de los iones metálicos con el uso de los silicatos de calcio nano-estructurados magnetizados tanto en relación 1:1 como 2:1 es muy eficiente, obteniéndose porcentajes de remoción en general sobre el 97%, tanto en medio sulfato como medio cloruro, en base a los mecanismos de adsorción explicados en las secciones anteriores de esta tesis. Las concentraciones en los refinados de Cu^{+2} y Zn^{+2} quedan bajo 1 y 3 mg/L respectivamente, cumpliendo con la norma ambiental. Para el Pb^{+2} y Cd^{+2} donde la norma es más estricta, la remoción es significativa, quedando de todas formas concentraciones residuales cercanas a 1 mg/L, pero aun siendo insuficientes para cumplir con los límites de descarga a cuerpos de aguas superficiales continentales o marinos.

Con respecto a la remoción de los aniones arseniatos y molibdatos, en el caso del primero, se observan adsorciones superiores al 90%, aunque aún

sobre la norma ambiental. Respecto al Mo(VI), se observaron rendimientos de remoción de este ion prácticamente cuantitativo, bajo incluso el nivel de detección del equipo empleado para medirlo, el cual de todas formas es mucho menor al valor de la norma (1 mg/L), confirmando así que el adsorbente silicatado por sí sólo lo remueve cumpliendo con los límites de descarga. Tal como se discutió anteriormente, la remoción de cada uno de los iones contaminantes ocurre por la formación de partículas discretas de cada uno de los precipitados o complejos formados, pero también sobre la superficie de los hidróxidos metálicos formados, contribuyendo así a la generación de precipitados más voluminosos y de mejor decantabilidad. Sin embargo, por sobre esta separación S/L mediante sedimentación, la separación se logra mediante la introducción del magneto de neodimio que posibilita la separación inmediata y efectiva del adsorbente cargado con los contaminantes removidos. Asimismo se aprecia en las Tablas 24 y 25, que la adsorción es muy similar en ambos medios acuosos probados. Igualmente, para algunas especies iónicas removidas, se observa un mejor grado de adsorción al emplear el adsorbente mag-NanoSCH 2:1, el cual presentaría una mayor fracción de grupos polisilanoles y átomos de calcio, ambos constituidos en sitios de enlace para los iones a remover.

En una segunda etapa de este proceso, los refinados resultantes del tratamiento con mag-NanoSCH fueron contactados con 0,1 g de mag-MnO₂, de acuerdo a las condiciones establecidas en la sección 4.6. de esta tesis. Considerando que la adsorción con silicatos alcaliniza los refinados resultantes, en

estos experimentos, estos fueron reacidificados para alcanzar el pH inicial deseado. Los resultados alcanzados se presentan en las Tablas 26 y 27.

Tabla 26: Resultados de la adsorción de contaminantes desde el refino acuoso de la etapa anterior (mag-NanoSCH 2:1) con mag-MnO₂ a pH 3,0 y empleando 0,1 g de adsorbente. Bajo el límite de detección (B.L.D.)

Muestra	matriz	Concentración inicial [mg/L]	Concentración final [mg/L]	% extracción	Norma [mg/L]
Plomo	sulfato	0,82	0,033	90,46	0,05
Plomo	cloruro	0,28	0,044	66,55	0,05
Cadmio	sulfato	0,18	B.L.D	100	0,01
Cadmio	cloruro	0,05	B.L.D	100	0,01
Cobre	sulfato	0,75	0,127	83,11	1,00
Cobre	cloruro	0,09	0,025	72,83	1,00
Zinc	sulfato	0,31	⁴ B.L.D	100	3,00
Zinc	cloruro	0,06	⁴ B.L.D	100	3,00
Arsenico	sulfato	5,34	⁵ B.L.D	100	0,60
Arsenico	cloruro	1,35	⁵ B.L.D	100	0,60
Molibdato	sulfato	B.L.D	-	-	1,00
Molibdato	cloruro	B.L.D	-	-	1,00

⁴ Obs: Limite de detección para Zn en EAA es de 0,01 mg/L. ⁵ Obs: Limite de detección para As en EAA es de 0,453 mg/L.

Tabla 27: Resultados de la adsorción de contaminantes desde el refino acuoso de la etapa anterior (mag-NanoSCH 1:1) con mag-MnO₂ a pH 3,0 y empleando 0,1 g de adsorbente. Bajo el límite de detección (B.L.D.)

Muestra	matriz	Concentración inicial [mg/L]	Concentración final [mg/L]	% extracción	Norma [mg/L]
Plomo	sulfato	0,530	0,059	85,85	0,05
Plomo	cloruro	0,322	0,048	83,85	0,05
Cadmio	sulfato	B.L.D	-	-	0,01
Cadmio	cloruro	B.L.D	-	-	0,01
Cobre	sulfato	0,276	0,055	80,072	1,00
Cobre	cloruro	0,082	0,022	73,17	1,00
Zinc	sulfato	0,131	B.L.D	100	3,00
Zinc	cloruro	0,024	B.L.D	100	3,00
Arsenico	sulfato	2,868	B.L.D	100	0,60
Arsenico	cloruro	1,776	B.L.D	100	0,60
Molibdato	sulfato	B.L.D	-	-	1,00
Molibdato	cloruro	B.L.D	-	-	1,00

Los resultados indican que la remoción de la mayor parte de los adsorbentes al utilizar la secuencia mag-NanoSCH/mag-MnO₂ es muy eficiente, logrando extraerlos casi todos de acuerdo a la norma ambiental vigente descrito en el decreto supremo 90/2000 del Ministerio de la Secretaría General de la Presidencia. Muchos de ellos son removidos bajo el límite descarga empleando sólo el adsorbente silicatado (cobre, zinc, molibdeno y cadmio), sin embargo, al realizar la segunda etapa del tratamiento con mag-MnO₂ se logra bajar aún más la concentración de ellos, menor en algunos casos al límite de detección (B.L.D), posibilitando también reducir los contenidos de arsénico y plomo en niveles inferiores a lo requerido. Particularmente al emplear los silicatos nano-estructurados, se logra también reducir en una altísima proporción, las partículas sólidas finas suspendidas en el agua de mina, al adherirse por coprecipitación a los sólidos formados en el proceso.

6 CONCLUSIONES

En el marco de esta Tesis de Magister en Química, desarrollada bajo el marco del Proyecto Fondecyt N° 1140331 y a partir de los resultados obtenidos y la correspondiente discusión de ellos, es posible concluir lo siguiente:

1. La síntesis del mag-MnO₂ y los silicatos de calcio nano-estructurados magnetizados en relación NanoSCH/Fe₃O₄ 1:1 y 2:1 resultaron ser eficientes y reproducibles, empleando metodologías sencillas y materiales de bajo costo. Los rendimientos de síntesis observados fueron para el mag-MnO₂ de 93,6% y para los silicatos de calcio nano-estructurados magnetizados en relación NanoSCH/Fe₃O₄ 1:1 y NanoSCH/Fe₃O₄ 2:1, de 86,1% y 87,0%, respectivamente.

2. Respecto a la caracterización física y química del adsorbente mag-MnO₂, se determinó por medio de las micrografías TEM y SEM, un tamaño de partícula de entre 70 a 180 nm, presentando un núcleo cristalino de magnetita evidenciado en los difractogramas DRX, pero cubierto por una capa de amorfa de MnO₂ amorfa. Medidas de saturación magnética indicaron un valor de 59,35 emu/g, suficiente para separar en forma cuantitativa al adsorbente de la solución acuosa tratada. El pH_{Zc} que presenta el compuesto es de 2,45, valor que determina las especies iónicas posibles de adsorber en función de la acidez de la fase acuosa tratada. El adsorbente resultó ser químicamente estable por sobre pH 1-2, detectándose en esas condiciones bajos grados de disolución de Fe y Mn.

3. La caracterización física y química de los mag-NanoSCH indicó que mediante un análisis de micrografías TEM y SEM evidenciaron una tendencia a la aglomeración de partículas, cuyos tamaños para ambos compósitos es de aproximadamente 90 a 170 nm, conformadas según DRX por un núcleo cristalino de Fe_3O_4 cubierto por capas amorfas de NanoSCH. Ambos adsorbentes presentaron grados de magnetización variables entre 42,70 emu/g y 57,15 emu/g, adecuadas también para asegurar una buena separación S/L desde la solución acuosa a tratar. Los adsorbentes resultaron ser químicamente estables al contactarlos con soluciones acuosas por sobre pH 2,0.

4. Las pruebas hidrometalúrgicas de adsorción con el mag- MnO_2 demostraron la gran versatilidad que posee este adsorbente. A pH sobre 3 se determinó una muy buena adsorción para cationes metálicos, mediante un mecanismo de intercambio iónico entre el ion metálico y los H^+ existentes en la superficie del adsorbente. A su vez, la adsorción especies aniónicas se favorecen a $\text{pH} \leq 2$, mediante un mecanismo de atracción electrostática y formación de pares iónicos. Estos resultados son coherentes con los valores de pH_{zc} medidos para este adsorbente. Considerando el contenido inicial de estos iones en solución y la masa de adsorbente empleada, se determinaron capacidades de carga “q” del orden de 10 mg adsorbato/g adsorbente, razonablemente altas y comparables a otros adsorbentes.

5. Los resultados de experimentos de equilibrio de adsorción de iones metálicos y oxianiones con mag-MnO₂ fueron explicados mediante diversas isothermas de adsorción, siendo el modelo de Langmuir el que mejor explicó los datos experimentales obtenidos, lográndose un buen ajuste entre los valores experimentales de q y los calculados por este modelo. En la medida que la matriz acuosa química se complejiza, se confirma que es el modelo empírico de Freundlich el que tiende a ajustar mejor los resultados obtenidos.

6. Complementariamente, los resultados de las pruebas de cinética de adsorción de los diversos iones metálicos con mag-MnO₂ confirmaron que la velocidad inicial de adsorción es muy rápida en prácticamente todos los casos, siendo sus resultados explicados mediante un mecanismo cinético de pseudo-segundo orden. La cinética estaría gobernada por la reacción química ion-adsorbente y los efectos difusivos de las especies iónicas participantes hacia la superficie del MnO₂.

7. Se realizaron varios experimentos con el propósito de verificar la posibilidad de reutilizar el adsorbente mag-MnO₂ en ciclos repetitivos de adsorción-desorción. Se concluyó que una solución de *stripping* o desorción ácida de pH 2 es adecuada para lograr un alto grado de desorción de los iones desde los sitios activos de adsorción, sin afectar la estabilidad del adsorbente, lográndose reutilizarlo al menos en cuatro ciclos sucesivos y eficientes de adsorción. Se midieron también los grados de coadsorción de diversos iones contaminantes en soluciones acuosas multicomponentes, observándose que en

general, al emplear una cantidad suficiente de adsorbente, se logra una remoción colectiva de prácticamente todos los adsorbatos, midiéndose factores de selectividad cercanos a 1.

8. Las pruebas de adsorción exploratorias utilizando los silicatos de calcio nano-estructurados magnetizados indicaron que ambos adsorbentes probados, NanoSCH/Fe₃O₄ 1:1 y NanoSCH/Fe₃O₄ 2:1, presentan una gran capacidad de adsorción para todos los iones estudiados, en un rango de pH entre 1 y 6, alcanzándose elevados % extracción y capacidades de carga en función de la masa de adsorbente y el contenido del ion en la solución. La adsorción de los iones metálicos ocurriría en base a la formación de los hidróxidos respectivos con los OH⁻ de los grupos polisilanoles e hidróxidos de los silicatos nano-estructurados, formados en la mayor parte de los casos, sobre la superficie de las partículas de los silicatos o bien como partículas discretas en la propia solución. Por otra parte, la adsorción de los aniones se explicaría por la formación de las respectivas sales (arseniatos y molibdatos) de calcio, que son muy insolubles y estables.

9. El tratamiento de una matriz acuosa que simula un DAM con los adsorbentes preparados en este estudio resultó ser muy eficaz. La matriz acuosa fue tratada en primer lugar con los silicato de calcio nano-estructurados magnetizados NanoSCH/Fe₃O₄, determinándose que con este sólo tratamiento es posible remover altas concentraciones de los iones contaminantes Cu⁺², Zn⁺² y molibdatos, obteniéndose un refino con concentraciones que están bajo la

norma ambiental, dictaminada en el decreto supremo 90/2000 de descarga de aguas a cuerpos fluviales. El refino resultante de este primer tratamiento, se contactó con el adsorbente mag-MnO₂, siendo posible cumplir con las especificaciones de la norma ambiental para arsénico y Pb⁺² y prácticamente para la de Cd⁺². Estos resultados confirman que los adsorbentes preparados en esta tesis presentan varias ventajas, tanto en su facilidad de preparación y costo, como en su capacidad de adsorción simultánea de especies iónicas, los que lo convierten en una alternativa promisoría para su empleo en el tratamiento de soluciones acuosas mineras e industriales contaminadas.

7 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Ministerio del medio ambiente, Decreto Supremo N°46/2002. Biblioteca del Congreso Nacional de Chile. [En línea]<<https://www.leychile.cl/Navegar?idNorma=206883>> [18/08/2016]
- [2] Agencia de protección ambiental de los Estados Unidos [En línea]<www.epa.gov>[Consultado: 19/08/16]
- [3] Ministerio del medio ambiente, Decreto Supremo N°90/2000. Biblioteca del Congreso Nacional de Chile.[En línea]<<http://www.leychile.cl/Navegar/?idNorma=182637>>[14/09/2016]
- [4] C. Hubbard, S. Black, M. Coleman. *Chemical Geology*. **265**. 321-334 (2009).
- [5] C. Wisskirchen, B. Dold, K. Friese, J. Spangenberg, P. Morgenstern, W. Glaesser. *Applied Geochemistry*. **25**. 1107-1119 (2010).
- [6] F. Valenzuela, J. Cabrera, C. Basualto, J. Sapag. *Separation Science and Technology*. **42**. 363- 377 (2007).
- [7] M. Kalin, A. Fyson, W. Wheeler. *Science of the Total Environment*. **366**. 395-408 (2006).
- [8] S.Tripathy, K. Sarangi. *Separation Science and Technology*. **37**. 2897-2911(2002).
- [9] Q. Xiaolei, P. Alvarez, L. Qilin. *Water Research*. **47**. 3931-3946 (2013).
- [10] A. Nikoloski, K. Ang, D. Li. *Hydrometallurgy*. **152**. 20–32 (2015).
- [11] J. Cortina, N. Miralles, A. Sastre, M. Aguilar. *Reactive & Functional Polymers*. **32**. 221-229 (1997).
- [12] X. Dai, P.L. Breuer, M.I. Jeffrey. *Hydrometallurgy*. **101**. 48–57 (2010).
- [13] G. Darracq, J. Baron, M.Joyeux. *Journal of Water Process Engineering*. **3**. 123–131 (2014).
- [14] A. Khan, M. Alam. *Analytica Chimica Acta*. **504**. 253-264 (2004).
- [15] M.. Abou-Mesalam, I.M. El-Naggar. *Journal of Nuclear Sciences and Applications*. **35**. 95-105 (2002).
- [16] P. Pal, F. Banat. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. **18**. 227–236 (2014).
- [17] C. Basualto, F. Valenzuela, L. Molina. JP. Muñoz. E. Fuentes. J. Sapag. *Journal of the Chilean Chemical Society*. **58**. 1785-1789 (2013).
- [18] H. Valdés, R. Sepúlveda, J. Romero, F. Valenzuela, J. Sánchez. *Chemical Engineering and Processing*. **65**. 58-67 (2012).
- [19] F. Valenzuela, C. Basualto, C. Tapia, J. Sapag. *Journal of Membrane Science*. **155**. 163-168 (1999).

- [20] H. Valdes, J. Romero, J. Sánchez, S. Bocquet, G. Rios, F. Valenzuela. *Chemical Engineering Journal*. **151**. 333-341 (2009).
- [21] F. Valenzuela, C. Basualto, J. Sapag, J. Romero, W. Höll, C. Fonseca. C. Araneda. *Desalination and Water Treatment*. **24**. 327-335 (2010).
- [22] F. Valenzuela, J. Auspont, C. Basualto, C. Tapia, J. Sapag. *Chemical Engineering Research and Design*. **83**. 247-255 (2005).
- [23] F. Valenzuela, J. Cabrera, C. Basualto and J. Sapag-Hagar. *Minerals Engineering*. **18**.1224-1232 (2005).
- [24] C. Basualto, M. Poblete, J. Marchese, A. Ochoa, A. Acosta, J. Sapag, F. Valenzuela. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. **17**. 1347-1354 (2006).
- [25] F. Valenzuela, J. Cabrera, C. Basualto, J. Sapag, J. Romero, J. Sánchez. G. Rios. *Separation Science and Technology*. **42**. 363-377 (2007).
- [26] D. Cotorás, F.Valenzuela, M. Zarzar, P. Viedma. Método para la Remoción de Metales de Efluentes Mineros o Industriales por Bioadsorción. (46087), 01/11/2009, 1945, 01/11/2005, 10. Chile.
- [27] G. Barassi, A. Valdés, C. Araneda, C. Basualto, J. Sapag, C. Tapia, F. Valenzuela. *Journal of Hazardous Materials*. **172**. 262-268 (2009).
- [28] C. Araneda, C. Fonseca, J. Sapag, C. Basualto, M. Yazdani-Pedram, K. Kondo, E. Kamio, F. Valenzuela. *Separation and Purification Technology*. **63**. 517-523 (2008).
- [29] C. Fonseca, C. Araneda, M. Yazdani-Pedram, T. Borrmann, C. Basualto, J. Sapag, F. Valenzuela. *Journal of the Chilean Chemical Society*. **55**. 408-414 (2010).
- [30] M. Noroozifar, M. Khorasani-Motlagh, H. Naderpour. *Microporous and Mesoporous Materials*. **197**. 101-108 (2014).
- [31] A. Ely, M. Baudu, M. Ould Sid'Ahmed, J. Basly. *Chemical Engineering Journal*. **178**. 168–174 (2011).
- [32] A. Gil, F. Assis, S. Albeniz, S. Korili. *Chemical Engineering Journal*. **168**.1032-1040 (2011).
- [33] Samuel C.N. Tang, Irene M.C. Lo. *Water Research*. **47**. 2613-2632 (2013).
- [34] C. Calderon, M. Franzreb, F. Valenzuela, W. Höll. *Reactive & Functional Polymers*. **70**. 516–520 (2010).
- [35] S. Nethaji, A. Sivasamy, A.B. Mandal. *Bioresource Technology*. **134**. 94–100 (2013).
- [36] S. Hena. *Journal of Hazardous Materials*. **181**. 474-479 (2010).
- [37] N. Bleiman, Y.G. Mishaël. *Journal of Hazardous Materials*.**183**.590-595 (2010).

- [38] A. Prado, A. Moura, M. Holanda, T. Carvalho, R. Andrade, I. Pescara, A. de Oliveira, E. Okino, T. Pastore, D. Silva, L. Zara. *Chemical Engineering Journal*. **160**. 549-555 (2010).
- [39] M. Davranche, J. Bollinger. *Journal of Colloid and Interface Sciences*. **227**. 531-539 (2000).
- [40] S.B. Kanungo, S.S. Tripathy. *Journal of Colloid and Interface Science*. **269**. 11-21 (2004).
- [41] D. Dong, L. Liu. *Microchemical Journal*. **85**. 270-275 (2007).
- [42] F. Long, J. Gong, G. Zeng, L. Chen, X. Wang, J. Deng, Q. Niu, H. Zhang, X. Zhang. *Chemical Engineering Journal*. **171**. 448-455 (2011).
- [43] J.B. Dixon, S.B. Weed. *Manganese oxides and hydroxides, Minerals in Soil Environments*. Soil Science Society of America. Madison. Wisconsin. EEUU. 439-465 (1989).
- [44] M. Cairns, T. Borrmann, J. Johnston, W. Hoell. *Microporous and Mesoporous Materials*. **95**. 126-134 (2006).
- [45] T. Borrmann, A. McFarlane, J. Johnston, A. Markwitz, N. Dytlewski. *Surface and Interface Analysis*. **37**. 695-701 (2005).
- [46] E. Mahmoud, S. Abdelwahab Eiman, M. Fathallah. *Chemical Engineering Journal*. **223**. 318-327 (2013).
- [47] T. Borrmann, M. Cairns, M. Klimsa, G. Barassi, J. Johnston, F. Valenzuela, J. Kinkel, *6th Int. Sem. Copper Hydrometallurgy*. **26** (2011).
- [48] Proyecto Fondecyt N°1140331, "Use of modified nano-structured calcium silicates and magnetic manganese oxide as sorbents for elimination of inorganic contaminants from acidic mine drainages", 2014.
- [49] K. Jihoon, S. Oh, S. Kwak. *Chemical Engineering Journal*. **281**. 541-548 (2015).
- [50] R. Kurosawa, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu, K. Niihara, S. Satokawa, Y. Yasukawa, X. Liu. *Journal of Asian Ceramic Societies*. **2**. 41-43 (2014).
- [51] C. Eichholz, J. Knoll, D. Lerche, H. Nirschl. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **368**. 139-148 (2014).
- [52] J. Zhao, J. Liu, N. Li, W. Wang, J. Nan, Z. Zhao, F. Cui. *Chemical Engineering Journal*. **304**. 737-746 (2016).
- [53] R. Shan, L. Yan, K. Yang, Y. Hao, B. Du. *Journal of Hazardous Materials*. **299**. 42-49 (2015).
- [54] C. Basualto, P. Gonzales, A. Briso, V. Ide, K. Barrera, G. Montes, M. Araya, F. Valenzuela. *Desalination and Water Treatment*. **70**. 175-182 (2017).

- [55] F. Valenzuela, C. Basualto, J. Sapag, V. Ide, N. Luis, N. Narvaez, S. Yanez, T. Borrmann. *Journal of Chilean Chemical Society*. **58**. Nº 2 (2013).
- [56] K. Bourikas, J. Vakros. *The Journal of Physical Chemistry*. **107**.9441-9451 (2003).
- [57] I.M. Tucker, J.C.W. Corbett, J. Fatkin, R.O. Jack, M. Kaszuba, B. MacCreath, F. McNeil-Watson. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. **20**. 215–226 (2015).
- [58] J.K. Iler, The chemistry of silica, John Wiley & Sons, New York, USA, (1979).
- [59] Naik, Arun. *Boletín del Instituto de Investigación Textil y de Cooperación Industrial*, Nº **64**, 39-50 (1975).
- [60] J.M. Albella, A.M. Cintas, T. Miranda, J.M. Serratosa. Introducción a la ciencia de materiales: Técnicas de preparación y caracterización. Consejo superior de investigaciones científicas. Madrid. España. 1993. 555-579.
- [61] S. Yañez. “Adsorción de Cu(II) y Zn(II) desde soluciones acuosas ácidas mediante silicatos de calcio y magnesio nano-estructurados y microcápsulas poliméricas contenedoras de extractantes no-específicos.” Memoria para optar al título de químico, Laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia, Universidad de Chile (2012).
- [62] A. Rosales Rivera, J. A. Restrepo, M. A. Sanin, O. E. Patiño. *Revista colombiana de física*. **38**, No.1 (2006).
- [63] D. Caruntu, G. Carnutu, C.J. O’Connor. *Journal of Physics D: Applied Physics*. **40**. 5801-5809 (2007).
- [64] N. Sahai, D. Sverjensky. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **61**. 2801-2826 (1997).
- [65] M.A.Anderson, A.J. Rubin. *Ann Arbor Science Publishers: Ann Arbor*. **1**(1981).
- [66] R. Greenwood, K. Kendall. *Journal of the European Ceramic Society*. **19**. 479-488 (1999).
- [67] P.W.Schindler, W. Stumm, The surface chemistry of oxides, hydroxides, and oxide minerals, Aquatic surface chemistry, Chemical processes at the particle-water interface, W. Stumm, John Wiley & Sons, Inc (1987).
- [68] R. Ramalho, D. Jiménez Beltrán, F. de Lora. Tratamiento de aguas residuales. Editorial Reverté. Barcelona España. P 587.
- [69] G. Montes, F. Valenzuela. Physico-Chemical Wastewater Treatment and Resource Recovery. Chapter 10. Wastewater treatment through Low Cost Adsorption Technologies. Intech Open Science. 213-238 (2017).
- [70] M. Sun-Kou, D. Obregón-Valencia, A. Pinedo-Flores, A. Paredes-Doig, J. Aylas-Orejón. *Revista Sociedad Química Perú*. **80**. no.4 Lima (2014).

- [71] F. Machado, C. Bergmann, M. Adebayo, S. Fagan. *Materials Research*. **17**. 153-160 (2014).
- [72] N. Pérez, J. González, L. Delgado. *Revista Latinoamericana de metalurgia y Materiales*. **31**. N°2 Caracas (2011).
- [73] P. Vasconcelos, W. Lima, M. Silva, A. Brito, H. Laborde, M. Rodrigues. *American Journal of Analytical Chemistry*. **4**. 510-519 (2013).
- [74] L. Sala, F. Figueira, G. Cerveira, C. Moraesl, S. Kalil. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. **31**. N°4. (2014).
- [75] D. Lu, Q. Cao, X. Li, X. Cao, F. Luo, W. Shao. *Hydrometallurgy*. **95**. 145–152 (2009).
- [76] B. Subramanyam, A. Das. *International Journal of Environmental Science and Technology*. **6**. 633-640 (2009).
- [77] F. Wu, B. Liu, K. Wu, R. Tseng. *Chemical Engineering Journal*. **162**. 21–27 (2010).
- [78] M. Kobya, E. Demirbas, E. Senturk, M. Ince. *Bioresource Technology*. **96**. 1518–1521(2005).
- [79] E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat. *Journal of Colloid and Interface Science*. **280**. 309–314 (2004).
- [80] H. Wang, A. Zhou, F. Peng, H. Yu, J. Yang. *Journal of Colloid and Interface Science*. **316**. 277-283 (2007).
- [81] L. Agouborde, R. Navia. *Journal of Hazardous Materials*. **167**. 536–544 (2009).
- [82] S. Gupta, K. Bhattacharyya. *Journal of Hazardous Materials*. **B128**. 247–257 (2006).
- [83] M.A. Barakat, R. Kumar. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **23**. 93-99 (2015).
- [84] S. Kalaivani, A. Muthukrishnaraj, S. Sivanesan, L. Ravikumar. *Process Safety and Environmental Protection*. **104**. 11–23 (2016).
- [85] A.M. Donia, A.A. Atia, F.I. Abouzayed. *Chemical Engineering Journal*. **191**. 22–30 (2012).
- [86] C. Yuwei, W. Jianlong. *Chemical Engineering Journal*. **168**. 286-292 (2011).
- [87] G. Espinosa, A. Vásquez. Aplicaciones de programación no lineal. Editorial Omni-science, México (2016).
- [88] V. Chandra, J. Park, Y. Chun, J. Lee, I. Hwang, S. Kwang. *ACS Nano*. **43**. 979-3986 (2010).
- [89] S. Kundu, A.K. Gupta. *Chemical Engineering Journal*. **122**. 93-106 (2006)
- [90] A. Goswami, P.K. Raul, M.K. Purkait. *Chemical Engineering Research and Design*. **90**. 1387–1396 (2012).

- [91] S. Wang, B. Gao, Y. Li, A. Creamer, F. He. *Journal of Hazardous Materials*. **322**. 172–181 (2017).
- [92] E. Shukla, E. johan, T. Henmi, N. Matsue. *Procedia Environmental Sciences*. **17**. 279 – 284 (2013).
- [93] P. Gogoi, A. Thakur, R. Devi, B. Das, T. Maji. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **4**. 4248–4257 (2016).
- [94] T. Mahmood, S.U. Din, A. Naeem, S. Mustafa, M. Waseem, M. Hamayun. *Chemical Engineering Journal*. **192**. 90–98 (2012).
- [95] T. Lin, J. Wu. *Water Research*. **35**. 2049–2057 (2001).
- [96] J. Zeldowitsch, Über den mechanismus der katalytischen oxydation von CO an MnO₂. *Acta Physicochimica URSS*. **1**. 449–464 (1934).
- [97] G. Blanchard, M. Maunaye, G. Martin. *Water Research*. **18**. 1501–1507 (1984).
- [98] Y. Ho, G. McKay. *Process Biochemistry*. **34**. 451–465 (1999).
- [99] K. Vasanth Kumar, Issam A. Khaddour, Vinod K. Gupta. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **49**. 7257–7262 (2010).
- [100] Y. Ho. *Journal of Hazardous Materials*. **B136**. 681–689 (2006).
- [101] S. Y. Lagergren. *K. Sven. Vetenskapsakad Handl*. **24** 1–39 (1898).
- [102] Y. Zhou, B. Gao, A. Zimmerman, J. Fang, Y. Sun, X. Cao. *Chemical Engineering Journal*. **231**. 512–518 (2013).
- [103] S. Liang, X. Guo, N. Feng, Q. Tian. *Journal of Hazardous Materials*. **174**. 756–762 (2010).
- [104] G. Malash, M. El-Khaiary. *Chemical Engineering Journal*. **163**. 256–263 (2010).
- [105] F. Valenzuela, A Valdés, V. Ide, C. Basualto, J. Sapag, C. Araneda. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. **30**. 422–430 (2012).
- [106] M.E. Essington. *Soil and water chemistry: an integrative approach*. CRC Press. 187–188.
- [107] E. R. Nightingale Jr. *The Journal of Physical Chemistry*. **63**. 1381–1387 (1959).
- [108] T. Motsi, N.A. Rowson, M.J.H. Simmons. *International Journal of Mineral Processing*. **101**. 42–49 (2011).
- [109] M. Visa. *Powder Technology*. **294**. 338–347 (2016).
- [110] D. Kołodyńska, J. Krukowska, P. Thomas. *Chemical Engineering Journal*. **307**. 353–363 (2017).
- [111] D. Kołodyńska. *Chemical Engineering Journal*. **159**. 27–36 (2010).

- [112] K. Yogesh Kumar, H.B. Muralidhara, Y. Arthoba Nayaka, J. Balasubramanyam, H. Hanumanthappa. *Powder Technology*. **246**. 125–136 (2013).
- [113] Z. Reddad, C. Gerente, Y. Andres, P. Le Cloirec. *Environmental Science & Technology*. **36**. 2067-2073 (2002).
- [114] S. Ross. Introducción a la estadística. Editorial Reverté. Barcelona. España. 2005. 124-125.
- [115] K. Barrera. “Síntesis de silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Al(III) y Fe(III) a emplear como adsorbentes de iones arseniatos, sulfatos, y metales pesados desde soluciones acuosas ácidas que simulan drenajes ácidos de mina (DAM)” Memoria para optar al título de químico y grado académico de magister en química, Laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia, Universidad de Chile (2017).
- [116] A. Atia, A. Donia, H. Awed. *Journal of Hazardous Materials*. **155**.100–108 (2008).
- [117] L. Zhang, J. Xue, X. Zhou, X. Fei, Y. Wang, Y. Zhou, L. Zhong, X. Han. *Carbohydrate Polymers*. **114**. 514–520 (2014).
- [118] S. Liu, S. Kang, G. Wang, H. Zhao, W. Cai. *Journal of Colloid and Interface Science*. **458**. 94–102(2015).
- [119] H. Lee, D. Kim, J. Kim, M. Ji, Y. Han, Y. Park, H. Yun, J. Choi. *Journal of Hazardous Materials*. **292**. 146–154 (2015).
- [120] M. Zhang, B. Gao, S. Varnoosfaderani, A. Hebard, Y. Yao, M. Inyang. *Bioresource Technology*. **130**. 457–462 (2013).
- [121] M. Jang, F. Cannon, R. Parette, S. Yoon, W. Chen. *Water Research*. **43**. 3133–3143 (2009).
- [122] C. Sullivan, M. Tyrer, C. Cheeseman, N. Graham. *Science of the Total Environment*. **408**. 1770–1778 (2010).
- [123] Y. Zhao, J. Li, L. Zhao, S. Zhang, Y. Huang, X. Wu, X. Wang. *Chemical Engineering Journal*. **235**. 275-283 (2014).
- [124] M. Salem, M.A Ahmed, M.F. El-shalat. *Journal of molecular liquids*. **219**. 780-788 (2016).
- [125] Y. Liu, L. Chen, Y. Yang, M. Li, Y. Li, Y. Dong. *Journal of molecular liquids*. **219**. 341-249 (2016).
- [126] C. Warner, W. Chouyyok, K. Mackie, D. Neiner, L. Saraf, T. Droubay, M. Warner, R. Addleman. *Langmuir*. **28**. 3931-3937 (2012).
- [127] K. Dubey, A. Juwarkar, S. K. Singh. *Biotechnology Progress*. **21**. 860–867 (2005).
- [128] F. Valenzuela, C. Basualto, J. Sapag. *Journal of the Chilean Chemical Society*, **58**, 1744-1749 (2013).

8 ANEXOS

8.1 ANEXO 1: Micrografías SEM y TEM de magnetita comercial

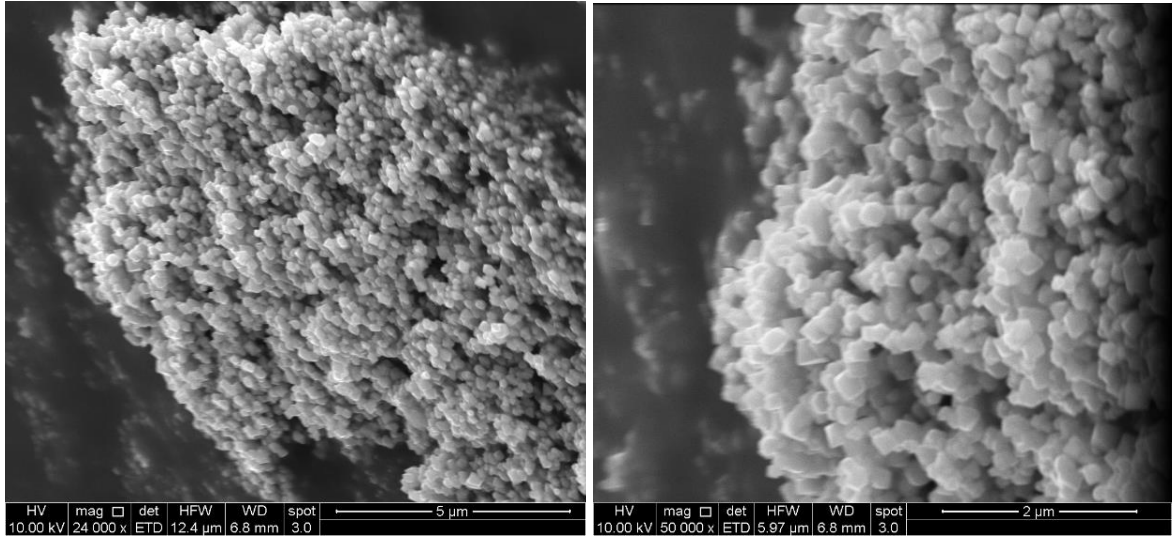


Figura 53: Micrografías SEM de magnetita comercial.

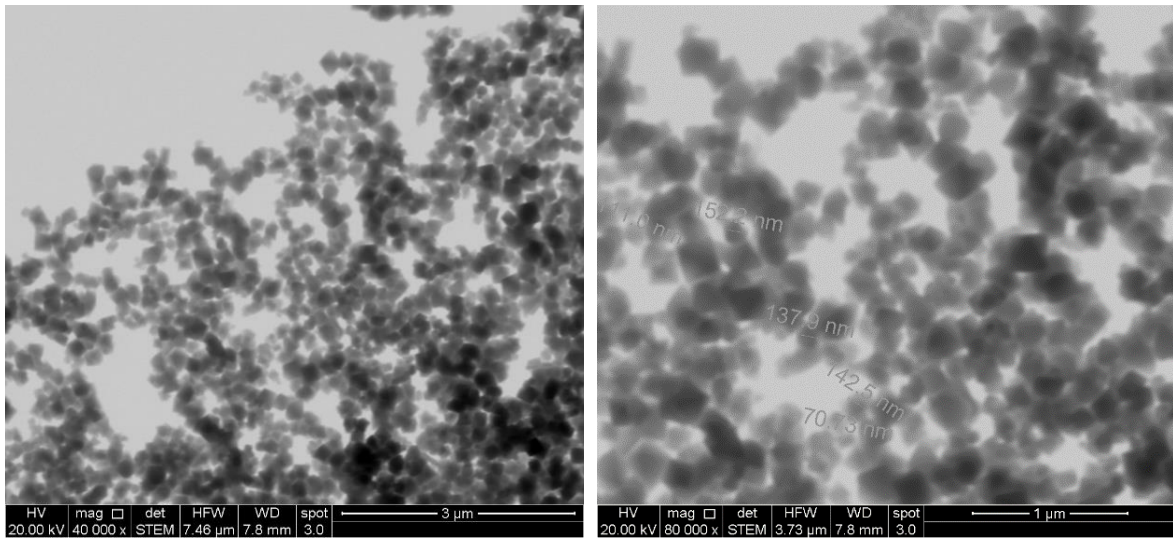


Figura 54: Micrografías TEM de magnetita comercial.

9 GLOSARIO

- **EAA:** Espectroscopia de Absorción Atómica.
- **As:** Arsénico.
- **Batch:** Producción por lotes.
- **BLD:** Bajo el límite de detección.
- **Cd:** Cadmio.
- **Cu:** Cobre.
- **DAM:** Drenaje ácido de mina.
- **DRX:** Difracción de Rayos-X.
- **EDL:** Lámpara de Descarga sin electrodos.
- **g:** gramos.
- **LCH:** Lámpara de Cátodo Hueco.
- **LDE:** Electroforesis Laser Doppler.
- **Mag-MnO₂:** Dióxido de manganeso con propiedades magnéticas.
- **Mag-NanoSCH:** Silicatos de calcio nano-estructurados hidratados magnetizados.
- **mL:** Mililitros.
- **Mo:** Molibdeno.
- **nm:** nanómetros.
- **Oe:** Oersted, unidad de campo magnético equivalente a $1000/4\pi$ (Ampere/Metro).
- **Pb:** Plomo.
- **pHzc:** pH en el punto de carga cero.
- **q:** Capacidad de carga (mg de adsorbato/g adsorbente).
- **Refino:** Solución resultantes luego del proceso de adsorción.
- **SEM:** Microscopia Electrónica de Barrido.
- **S/L:** Sólido-líquido.
- **TEM:** Microscopia Electrónica de Transmisión.
- **TI:** Titulación por Inmersión.

- **VSM:** Magnetometría de muestra vibrante
- **Zn:** Zinc.