

# UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS  
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LOS ALIMENTOS Y TECNOLOGÍA QUÍMICA  
LABORATORIO DE OPERACIONES UNITARIAS E HIDROMETALURGIA



## *“Preparación y caracterización de dióxido de manganeso magnetizado (mag-MnO<sub>2</sub>) y su empleo como adsorbente en tratamiento de soluciones acuosas que simulan aguas ácidas de mina”*

Memoria presentada a la Universidad de Chile para optar al título de  
Químico por:

### **Fabiola Isabel Pérez Lagos**

PROFESOR PATROCINANTE  
Y DIRECTOR DE MEMORIA:

**Fernando Rafael Valenzuela Lozano.**  
Químico, Magister en Ingeniería Química.  
Profesor Titular

DIRECTOR DE MEMORIA

**Carlos Basualto Flores**  
Químico, Doctor en Química  
Profesor Asociado

SANTIAGO – CHILE  
2019

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

## **Agradecimientos**

Estoy agradecida de esta etapa, fue una etapa larga, pero demasiado importante en mi vida. Para mí la universidad fue necesaria, porque abrió un mundo de oportunidades, que antes de ella no sabía que existían, me mostro realidades totalmente distinta a la mía. Estoy agradecida por haber elegido este camino, porque aparte de aprender sobre química, la importancia de esta, aprendí millones de cosas extras, que me hicieron crecer un montón como persona y como profesional. Conocí gente totalmente distinta a mí, que la voy a tener toda la vida a mi lado, porque me llevo gente con valores preciosos, gracias, Andres, belen, jose, yeya, alvaro, margaret, dani, barbara, domi y fran. Por haber sido mi familia, durante todos los años de universidad, por cuidarme, apreciarme. También, quiero agradecer a mi familia, los cuales han sido los maestros más importantes en mi vida, por ayudarme durante todos estos años de universidad, creo que han tenido que aprender junto a mí, que el proceso es el que queda, todo lo vivido es lo importante. Los amo mucho. Gracias hermano, por ser incondicional mientras estuve en la Universidad, por estar presente, apoyándome, guiando y cuidándome. Gracias mamá por haberme dado los valores que me diste, porque gracias a ellos, puede crecer y vivir esta etapa de la mejor manera. Gracias por estar siempre ahí. Gracias papa por hacerme más fuerte, y ayudarme. Quiero agradecer a la gente que conocí durante mi proceso de tesis, haber estado en laboratorio de operaciones unitarias ha sido ufff, millones de aprendizajes, quiero agradecer a la viviana por escucharme, entenderme y guiarme en la tesis, quiero agradecer al leo por ser un excelente compañero de tesis, creo que él no se daba cuenta pero me enseñó muchas cosas, quiero agradecer a cada una de las personas que son parte de él,

porque me ayudaron en distintas áreas, no solamente químicas, si no que como personas, estoy infinitamente agradecida, porque fue un reto, que me ayudo a crecer y me trajo muchos beneficios. Además, agradecer a mi profesor de tesis por ser persona, por escucharme, por tratar de entenderme y darme la posibilidad de expresarme. Quiero agradecer a mis amigos de la vida, con los cuales tengo un vínculo desde que tengo uso de razón y un poquito más. Gracias por estar ahí, por vivir este camino conmigo. Finalmente me agradezco a mí, por ser perseverante, por ser disciplinada, por fijar el objetivo y cumplirlo a pesar de lo difícil que puede ser el camino de vez en cuando. Por permitir que esta experiencia me cambiara y ser la persona que soy ahora. Gracias.

## **RESUMEN**

### ***Preparación y caracterización de dióxido de manganeso magnetizado y su empleo como adsorbente en tratamiento de soluciones acuosas que simulan aguas ácidas de mina***

En esta Memoria de Título se sintetizó en forma eficiente y reproducible el adsorbente dióxido de manganeso con propiedades magnéticas (mag-MnO<sub>2</sub>), en la proporción MnO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:1/1, empleando como precursores Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> preparada previamente y MnO<sub>2</sub>. Se obtuvo un rendimiento de síntesis del 96%. El adsorbente fue química y físicamente caracterizado, determinándose mediante imágenes SEM y TEM y DRX que posee un grado de cristalinidad atribuida a la presencia de la magnetita en su núcleo el cual estaría recubierto por capas amorfas de MnO<sub>2</sub>. Las partículas del adsorbente se presentan aglomeradas, con tamaños variables entre 60 y 130 nm, es decir prácticamente nanopartículas dotadas de un área superficial entre 80-90 m<sup>2</sup>/g con un gran número importante de sitios activos para el proceso de adsorción. El adsorbente presentó un potencial de carga cero aproximado de 3,0 y un valor de saturación magnética del orden de 53,3 emu/g, valor suficientemente alto para permitir su separación de la solución acuosa tratada al introducir un magneto de neodimio. Presenta una composición química de 14,57 % de Mn y de 53,90 % para Fe, siendo estable al contactarlo con soluciones acuosas de pH superior a 2,0. El adsorbente sintetizado presentó una gran capacidad de adsorción de especies iónicas, estableciéndose que la de las especies catiónicas Pb(II), Cd(II), Cu(II) y Zn(II) aumenta con el incremento del pH inicial de la fase acuosa, hecho coherente con el mecanismo de adsorción de intercambio catiónico propuesto. La adsorción de especies aniónicas de As(V) aumentó a pH inferiores al potencial de carga cero, dada la protonación de la superficie del adsorbente en esta condición, lo que facilita un mecanismo de atracción electrostática y formación de pares iónicos. Se observó una mayor selectividad de adsorción hacia Pb(II) respecto a los otros iones estudiados. La serie de capacidad de remoción de iones metálicos de este adsorbente sería la siguiente: Pb >> Cu > Cd ≈ Zn. Los estudios realizados indicaron que la desorción de las especies catiónicas se beneficia con el aumento de la acidez de la solución acuosa de desorción al contrario que la desorción de los iones arseniatos, que se beneficia con la disminución de la acidez de la solución acuosa al debilitarse las fuerzas de atracción electrostáticas que los mantiene unidas al adsorbente, siendo posible en todos los casos regenerar el adsorbente. Se concluye que mag-MnO<sub>2</sub> sería un adsorbente promisorio para su empleo en el tratamiento de soluciones acuosas contaminadas con especies iónica

## **ABSTRACT**

### ***Preparation and characterization of magnetized manganese dioxide (mag-MnO<sub>2</sub>) and its application as an adsorbent in the treatment of aqueous solutions that simulate acid mine waters***

In this Thesis the magnetic adsorbent manganese dioxide (mag-MnO<sub>2</sub>) was efficiently and reproducibly synthesized, using MnO<sub>2</sub> and the previously prepared Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as precursors. A synthesis yield of 96% was obtained. The adsorbent was chemically and physically characterized, being determined by SEM and TEM and DRX images that posse a degree of crystallinity attributed to the presence of magnetite in its nucleus which would be covered by amorphous layers of MnO<sub>2</sub>. The particles of the adsorbent tend to be agglomerated, presenting particle sizes between 60 and 130 nm, then practically nanoparticles endowed with a surface area between 80-90 m<sup>2</sup>/g with a large number of active sites for the adsorption process. The adsorbent presented a zero charge potential (pH<sub>z</sub>c) around of 3.0 and a magnetic saturation value of the order of 54.2 emu/g, a value high enough to allow its separation from the treated aqueous solution by introducing a neodymium magnet. It has a chemical composition of 14.57% of Mn and 53.90% for Fe, being stable when contacted with aqueous solutions of pH higher than 2.0.

The synthesized adsorbent showed a high adsorption capacity of ionic species, being established that the adsorption of cationic species Pb (II), Cd (II), Cu (II) and Zn (II) increases with the increase in the initial pH of the aqueous phase, what is consistent with the proposed cation-exchange adsorption mechanism. The adsorption of anionic species of As (V) increased at pH below the zero charge potential, given the protonation of the surface of the adsorbent in this condition, which facilitates a mechanism of electrostatic attraction and formation of ionic pairs. A higher adsorption selectivity towards Pb (II) was observed compared to the other ions studied. The series of removal capacity of this adsorbent would be the following: Pb >> Cu > Cd ≈ Zn. The studies carried out indicated that desorption of cationic species would be enhanced as increasing the acidity of the aqueous desorption solution, by contrary to the desorption of arsenates ions which would be favored by decreasing the acidity of the aqueous solution given that the electrostatic attractive forces that hold them bonded to the adsorbent would be weakened, being possible in all cases to regenerate the adsorbent. It is concluded that mag-MnO<sub>2</sub> would be a promising adsorbent for use in the treatment of aqueous solutions contaminated with ionic species.

## Contenido

Agradecimientos .....	iii
RESUMEN .....	v
ABSTRACT .....	vi
1 INTRODUCCION .....	1
2 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	7
2.1 Hipótesis.....	7
2.2 Objetivos generales.....	7
2.3 Objetivos específicos.....	7
3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	9
3.1 Materiales y Equipos .....	9
3.1.1 Reactivos .....	9
3.1.2 Equipos.....	11
3.2 Síntesis de magnetita y el adsorbente .....	13
3.2.1 Síntesis de partículas de magnetita .....	13
3.2.2 Síntesis de dióxido de manganeso con propiedades magnéticas (mag-MnO <sub>2</sub> ) .....	13
3.3 Caracterización del material adsorbente .....	15
3.3.1 Micrografías SEM y TEM del dióxido de manganeso magnetizado.....	15
3.3.2 Análisis de porosimetría BET del MnO <sub>2</sub> magnetizado.....	15
3.3.3 Difracción de rayos X.....	16
3.3.4 Determinación del potencial de carga cero .....	16
3.3.5 Saturación magnética del dióxido de manganeso magnetizado .....	16

3.3.6	Análisis químico del dióxido de manganeso magnetizado .....	17
3.3.7	Estabilidad química del adsorbente mag-MnO <sub>2</sub> en soluciones ácidas.....	17
3.4	Experimentos de adsorción y desorción de especies iónicas.....	18
3.4.1	Pruebas de adsorción de especies iónicas desde soluciones acuosas mono-iónicas	18
3.4.2	Experimentos de selectividad de adsorción de iones desde soluciones multielementales .....	20
3.4.3	Estudio de desorción de especies iónicas desde el adsorbente .....	21
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	24
4.1	Síntesis de magnetita y del adsorbente mag-MnO <sub>2</sub> .....	24
4.1.1	Resultados de la preparación de magnetita .....	24
4.1.2	Preparación del adsorbente MnO <sub>2</sub> con propiedades magnéticas.....	25
4.2	Caracterización del adsorbente MnO <sub>2</sub> magnetizado.....	26
4.2.1	Análisis mediante metodologías SEM y TEM.....	26
4.2.2	Análisis de porosimetría BET del adsorbente sintetizado .....	27
4.2.3	Análisis mediante difracción de rayos X .....	29
4.2.4	Potencial de carga cero .....	30
4.2.5	Análisis de propiedades magnéticas del adsorbente.....	31
4.2.6	Análisis químico del adsorbente preparado .....	33
4.2.7	Estabilidad química del adsorbente mag-MnO <sub>2</sub> .....	34
4.3	Adsorción de iones metálicos desde soluciones acuosas.....	36
4.3.1	Estudio de selectividad de adsorción del adsorbente mag- MnO <sub>2</sub> frente a las diferentes especies iónicas presentes en soluciones acuosas ácidas .....	36



4.3.2	Adsorción de especies iónicas con mag-MnO <sub>2</sub> desde soluciones acuosas .....	42
4.3.2.1	Efecto del pH de la solución acuosa.....	43
4.3.2.2	Efecto masa de adsorbente.....	50
4.3.3	Desorción de los iones adsorbidos en el adsorbente mag-MnO <sub>2</sub> .....	54
4.3.3.1	Desorción de Pb(II), Cd(II) y As(V) desde el adsorbente mediante soluciones débilmente ácidas.....	54
4.3.3.2	Cinetica de desorción .....	58
5	CONCLUSIONES.....	63
6	Bibliografía.....	66

## 1 INTRODUCCION

La minería es la actividad económica del sector primario más importante para la economía del país. Según la investigación “Impacto económico y social de la minería del cobre en Chile”, aportó en los últimos 20 años el 10% del producto interno bruto (PIB) y el 7,8% de los ingresos fiscales, y es aún más sorprendente cuando se evalúa el impacto de la industria minera en la economía de las regiones <sup>1)</sup>. Un ejemplo claro es la región de Antofagasta, donde la actividad minera directa e indirectamente representa el 65% del producto interno bruto (PIB) <sup>2)</sup>.

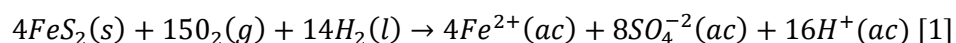
Sin embargo es una actividad económica que afecta al medio ambiente y a la comunidad directamente. El acuerdo de Marco de Producción Limpia, firmado el 27 de noviembre del 2000 obliga a las compañías mineras a utilizar medidas de producción amigables con el medio ambiente en el desarrollo del proceso de extracción de los minerales <sup>3)</sup>. Dentro de los temas de preocupación de este acuerdo, uno de los de mayor cuidado es el manejo de aguas ácidas en minería, el cual se abre a dos tipos distintos:

a) La generación natural de aguas ácidas por efectos oxidativos de minerales sulfurados, denominados “drenajes ácidos de mina (DAM) o de roca (DAR)” y b) la producción de aguas residuales de las plantas minero-metalúrgicos llamados “riles mineros”. Estas aguas ácidas suelen contener y pueden llegar a verter en los escasos cuerpos de aguas existentes alrededor de las faenas mineras, una alta carga de metales pesados y especies aniónicas, muchos de ellos muy tóxicos y peligrosos, junto a un exceso de acidez, salinidad y material sólido fino en suspensión, afectando las aguas superficiales y subterráneas, impidiendo incluso su empleo para riego o recreación <sup>4)</sup>.

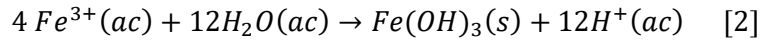
En esta Memoria de Título se estudiará una alternativa de remoción y/o recuperación de especies iónicas contaminantes desde soluciones acuosas que simulan aguas ácidas

de mina, como parte de una investigación más amplia, bajo el marco del proyecto Fondecyt N°1140331, cuyo objetivo general es justamente el tratamiento de drenajes ácidos de mina.

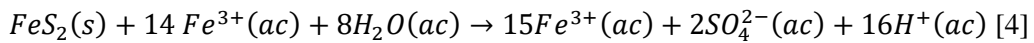
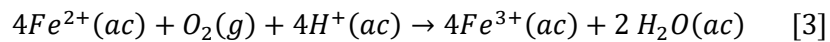
Un drenaje ácido de mina es el escurrimiento de soluciones ácidas sulfatadas que contiene un alto contenido de especies iónicas metálicas y no metálicas disueltas, como resultado de la oxidación química y biológica de minerales sulfurados, en particular de la pirita de hierro ( $\text{FeS}_2$ ). Esta oxidación es acelerada por la acción catalizadora de bacterias del tipo *acidithiobacillusferrooxidans*, normalmente presentes en yacimientos metálicos en un rango de pH entre 1,5 y pH 5 y un rango de temperatura de 25° C y 45°C <sup>5)</sup>. Se ha determinado que su presencia aumenta en más de 100 veces la velocidad de oxidación de la pirita y la de otros sulfuros metálicos, mediante contacto directo a partir de los numerosos sitios donde la bacteria puede fijarse. Sin embargo, estos drenajes ácidos se generan también en torno a los tranques de relaves mineros, lugar de botaderos de material estéril, y que constituyen el mayor pasivo de nuestra minería, generándose un promedio de 3.000.000 ton/día <sup>6)</sup>. La generación del drenaje ácido se desarrolla por lo general en tres etapas. En la primera etapa los minerales sulfurados, principalmente la pirita, son oxidados químicamente por el oxígeno del aire, dando como productos, iones sulfato, iones ferroso y protones, de acuerdo a la siguiente reacción química:



La presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  y otros cationes de metales de transición genera la formación de hidróxidos y una mayor liberación de iones-hidrógeno de acuerdo a reacciones químicas como la señalada a continuación:



A su vez, la oxidación de ion  $Fe^{2+}$  genera también la presencia de ion férrico, el cual es un oxidante muy fuerte, que también entra en un circuito de oxidación química y biológica, coadyuvando a la producción de más sulfato, acidez y metales pesados en la solución resultante, tal como se presenta en las siguientes reacciones químicas, las cuales las sufren también los otros sulfuros metálicos existentes:



El método convencional más empleado para tratar estas aguas ácidas es su neutralización con cal, CaO, o  $Ca(OH)_2$  y la precipitación de los metales pesados como hidróxidos. Sin embargo, este proceso es ineficiente, es incompleto y está lejos de dejar las aguas cumpliendo con las normas ambientales de descarga a cuerpos de aguas superficiales continentales o marinas. Además obliga a engorrosas operaciones unitarias de tratamiento de los lodos producidos y acumulados <sup>7)</sup>.

Una de las etapas más importantes en el tratamiento de aguas ácidas de mina, es la remoción o recuperación de sus contenidos de metales pesados y metaloides. Estos suelen estar disueltos en ellas, pero también una fracción de ellos están suspendidos los cuales no siempre sedimentan o precipitan en forma espontánea. A nivel industrial varias son las alternativas tecnológicas que se emplean con el fin de extraerlos de estas soluciones acuosas, sin embargo ninguna de ellas es completamente eficiente, presentando todas ellas ventajas y desventajas. Por ejemplo en la planta de hidrometalurgia en la División El Teniente (Codelco-Chile) se ocupa la tecnología de extracción por solventes y electro-depositación (SX-EW), pero que básicamente están

diseñadas para recuperar los contenidos de Cu(II), produciendo cátodos de un 99,999% de pureza <sup>8)</sup>. Otras opciones interesantes son el empleo de resinas de intercambio catiónico <sup>9,10)</sup>, el empleo de tecnología de membranas <sup>11,12)</sup> y metodologías de adsorción <sup>13-15)</sup>. Efectivamente la adsorción de especies contaminantes desde soluciones acuosas mediante compuestos apropiados ha ido adquiriendo una alta relevancia, dada la alta diversidad de adsorbentes disponibles y la simpleza de su operación a escala industrial. Existen compuestos adsorbentes naturales y sintéticos, de naturaleza química orgánica e inorgánica, que son capaces de remover variadas especies iónicas desde soluciones acuosas mediante mecanismos químicos (quimisorción), físicos (fisorción) o combinados <sup>16-22)</sup>. En general los adsorbentes inorgánicos son más estables en el tratamiento de aguas ácidas, sin embargo, en muchos casos, la separación de ellos cargados con las contaminantes removidos desde las aguas que los contienen mediante sedimentación o filtración convencional es compleja <sup>23)</sup>. Esto ocurre por el pequeño tamaño de partículas que poseen los materiales adsorbentes o bien por su comportamiento coloidal que impide su decantación. Entre los adsorbentes inorgánicos que hemos venido desarrollando en nuestro laboratorio bajo el marco del Proyecto Fondecyt que incluye esta Memoria de Título, podemos señalar algunos óxidos metálicos de elementos de transición y sales como los silicatos de calcio nanoestructurados <sup>24,25)</sup>. Uno de los más utilizados es el óxido de manganeso, MnO<sub>2</sub>, el cual se encuentra de forma abundante en la naturaleza, asociado a metales tales como plomo, cobre y el cadmio <sup>26)</sup>. Una de las principales características de este compuesto es que presenta una estructura microporosa, además de poseer una gran área superficial. De acuerdo a la acidez del medio con el cual es contactado, este adsorbente puede atraer a su superficie grupos de carga positiva o carga negativa, es decir, puede adsorber

grupos  $\text{OH}^-$  o iones  $\text{H}^+$ . La carga en la superficie del óxido metálico afecta el tipo de especie a adsorber y el mecanismo mediante el cual ocurre la adsorción <sup>25)</sup>. De hecho, varios autores han medido para  $\text{MnO}_2$  un potencial de carga cero (pHzc) entre 2 y 4,5 <sup>27)</sup>. Este valor representa el pH en el cual el potencial donde la carga superficial total de la molécula es cero, es decir, donde las cargas positivas y negativas presentes en la solución se igualan. Si el pH del medio acuoso es mayor al pHzc, se adsorberán preferentemente especies catiónicas en la superficie del adsorbente, en cambio, cuando el pH de la fase acuosa en contacto con el adsorbente es menor al valor de pHzc, se adsorberán predominantemente especies aniónicas <sup>28)</sup>. Sin embargo, el empleo de  $\text{MnO}_2$  como adsorbente presenta una limitación: es un sólido con un tamaño de partícula pequeño, alrededor de 0,5 a 5,0  $\mu\text{m}$  <sup>19)</sup>, lo que dificulta su separación desde la solución acuosa tratada mediante operaciones de sedimentación o filtración convencional. Una forma práctica y eficiente de superar esta dificultad es proveer de propiedades magnéticas a este óxido como también a otros adsorbentes del mismo tipo. De esta forma, al formarse un compuesto  $\text{MnO}_2$  magnetizado, mag- $\text{MnO}_2$ , es posible separarlo de la solución acuosa que lo contiene, una vez concluido el proceso de adsorción, mediante la introducción en ella de un imán.

En esta Memoria de Título, de acuerdo al objetivo general planteado en el Proyecto Fondecyt N°1140331 en el cual se inserta, se propone sintetizar y caracterizar  $\text{MnO}_2$  magnetizado con magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y aplicarlo como adsorbentes de especies iónicas desde soluciones acuosas. La magnetita es una especie mineral de hierro muy abundante constituida por un óxido ferroso-férrico. Es un óxido mixto, denso, frágil, duro y con propiedades ferromagnéticas, las que le otorgan al compuesto adsorbente

suficientes características para ser empleado en tratamiento de aguas residuales contaminadas con especies iónicas.

## **2 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS**

### **2.1 Hipótesis**

El compuesto  $\text{MnO}_2$  magnetizado permitirá la remoción de algunos contaminantes presentes en las aguas ácidas de mina, basados en la alta área superficial que posee, como también en la capacidad de su superficie de protonarse/deprotonarse. Sus propiedades magnéticas permiten separarlos fácilmente de la solución tratada mediante el empleo de un magneto convencional, evitando así engorrosas etapas de filtración y sedimentación.

### **2.2 Objetivos generales**

Sintetizar un compuesto adsorbente compuesto de óxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ) y magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) con propiedades magnéticas para su utilización como removedor de algunos contaminantes inorgánicos comunes presentes en soluciones acuosas ácidas que simulan un drenaje ácido de mina de Chile.

### **2.3 Objetivos específicos**

1. Sintetizar magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) a partir de sales de Fe(II) y Fe(III) y bajo atmósfera inerte de  $\text{N}_2$ .
2. Sintetizar dióxido de manganeso magnetizado (mag- $\text{MnO}_2$ ), mediante un método de precipitación oxidativa.
3. Caracterizar física, química y magnéticamente el dióxido de manganeso preparado empleando diversas metodologías disponibles.



4. Realizar experimentos de adsorción de los iones metálicos Pb(II), Zn (II), Cd(II) y Cu(II) y de iones arseniatos desde aguas ácidas empleando el compuesto sintetizado mag-MnO<sub>2</sub>.
5. Estudiar la especificidad y selectividad del adsorbente mag-MnO<sub>2</sub> hacia los diferentes contaminantes señalados.
6. Realizar estudios de desorción de los contaminantes desde el adsorbente, y evaluar la regeneración y reciclaje del adsorbente.

### 3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Materiales y Equipos

##### 3.1.1 Reactivos

Los siguientes reactivos se emplearon en la síntesis de la magnetita y del adsorbente (mag-MnO<sub>2</sub>):

- ❖ **Cloruro de hierro (II) tetrahidratado:** FeCl<sub>2</sub> • 4H<sub>2</sub>O Merck de calidad p.a. de peso molecular de 198,83 g/mol.
- ❖ **Cloruro de hierro(III) hexahidratado:** FeCl<sub>3</sub> • 6H<sub>2</sub>O Merck de calidad p.a. de peso molecular de 270,33 g/mol.
- ❖ **Amoniaco:** NH<sub>4</sub>OH Merck de calidad p.a. al 25% que posee un peso molecular de 17/mol y una densidad absoluta de 0,91 Kg/L a 25°C.
- ❖ **Ácido clorhídrico:** HCl Merck de calidad p.a. de concentración del 37% y que presenta un peso molecular de 36,5 g/mol y una densidad absoluta de 1,19 g/mL a 20°C.
- ❖ **Nitrógeno Gaseoso:** N<sub>2</sub> de alta pureza, Linde Gas Chile S.A., de peso molecular de 28 g/mol y densidad relativa de 0,967.
- ❖ **Cloruro de manganeso (II) tetrahidratado:** MnCl<sub>2</sub> • 4H<sub>2</sub>O Merck de calidad p.a. que presenta un peso molecular de 197,91 g/mol.
- ❖ **Hidróxido de potasio:** KOH Merck de calidad p.a. cuyo peso molecular es 56,11 g/mol.
- ❖ **Permanganato de potasio:** KMnO<sub>4</sub> Merck calidad p.a. que posee un peso molecular de 157 g/mol.

Se emplearon además los siguientes reactivos químicos en la preparación de soluciones acuosas:

- ❖ **Sulfato de cobre pentahidratado:**  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  Merck de calidad p.a. y que posee un peso molecular de 249,68 g/mol.
- ❖ **Cloruro de cadmio hemi-pentahidratado:**  $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  Sigma-Aldrich de calidad p.a. el cual presenta un peso molecular de 228,36 g/mol.
- ❖ **Sulfato de zinc heptahidratado:**  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  Merck de calidad p.a. cuyo peso molecular es de 331,2 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.
- ❖ **Arseniato dibásico de sodio heptahidratado:**  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  Sigma-Aldrich p.a. cuyo peso molecular es de 312,01 g/mol.
- ❖ **Ácido sulfúrico:**  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Merck de calidad p.a. del 95-97% de peso molecular 98,08 g/mol y una densidad absoluta de 1,84 g/mL a 25°C
- ❖ **Hidróxido de sodio:**  $\text{NaOH}$  Merck de calidad p.a. que presenta un peso molecular de 40 g/mol.

Además, se utilizaron los siguientes reactivos:

- ❖ **Ácido Nítrico:**  $\text{HNO}_3$  Merck p.a. al 65% de peso molecular de 63,01 g/mol y una densidad absoluta de 1,39 g/mL a 20°C.
- ❖ **Ácido Sulfúrico:**  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Merck p.a. al 97% que posee un peso molecular de 98,08 g/mol y una densidad absoluta de 1,84 g/mL a 25°C.

### 3.1.2 Equipos

- **Espectrofotómetro de absorción atómica:** para la cuantificación de los metales pesados se utilizó un Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer PinAAcle 900F.
- **Difractómetro de rayos-X:** Difractómetro BRUKER D8 ADVANCE, con detector lineal LYNXEYE, para muestras policristalinas. Longitud de onda utilizada  $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ , correspondiente a un ánodo de Cu provisto del software para análisis de datos: Diffract plus versión 2005.
- **Tamaño de partículas y potencial zeta:** la distribución de tamaño de partícula y potencial zeta, fue determinada en un equipo MALVERN MASTERSIZER HYDRO 2000 MU.
- **Porosimetría ( $V_p$ ,  $S_p$  y  $S_{BET}$ ):** la determinación del tamaño de poro, diámetro de poro, volumen del poro y área superficial se obtuvieron mediante porosimetría BET utilizando un sorptómetro de  $N_2$  a  $77^\circ\text{K}$  en un equipo Micrometrics ASAP 2010.
- **Magnetismo:** los estudios de magnetismo se llevaron a cabo utilizando un magnetómetro de muestra vibrante, el cual posee un rango de campo de 5 Teslas.
- **Imán de neodimio:** para la sedimentación y separación de la magnetita y del adsorbente magnetizado preparado se utilizó un imán de neodimio de dimensiones  $13 \times 5 \text{ mm}$  y que posee un campo de 3200 Gauss.

- **Morfología y tamaño de partículas:** para el estudio de la morfología y el tamaño de partículas de los materiales sintetizados, se utilizaron las técnicas SEM y TEM, utilizando un equipo SEM FEI INSPECTOR F50.
- **Medidor de pH:** OAKTON 500, provisto de un electrodo de vidrio Ag/AgCl con sensor de temperatura.
- **Balanza analítica:** PRECISA 125 A modelo 300-9251/F.
- **Agitador orbital (Shaker):** agitador de tipo orbital provisto con baño termostático POLYSCIENCE.
- **Agitador mecánico:** para la síntesis de la magnetita, así como para la preparación del MnO<sub>2</sub>, se utilizó un agitador mecánico IKA-Labortechnik modelo RW 20 con impulsor de hélice marina (4 aspas).
- **Placa calefactora:** marca BIBBY STERILIN que alcanza valores cercanos a los 300°C.
- **Baño de ultrasonido:** POWER SONIC 405, con regulación de temperatura y potencia del ultrasonido.

## **3.2 Síntesis de magnetita y el adsorbente**

### **3.2.1 Síntesis de partículas de magnetita.**

La síntesis de magnetita se realizó empleando un método de coprecipitación empleando sales de Fe(II) y Fe(III) el cual ha sido previamente reportado <sup>29)</sup>. Para la obtención de aproximadamente un gramo de magnetita, se mezclaron 100 mL de una solución de FeCl<sub>2</sub> 0,2 M y 100 mL de otra de FeCl<sub>3</sub> 0,4 M preparadas en agua destilada desgasificada a pH 2. Ambas soluciones fueron homogenizadas en un vaso precipitado de 600 mL, manteniendo una agitación mecánica de alrededor de 300 rpm mediante un impulsor de hélice marina de 4 aspas, todo bajo una atmosfera inerte de N<sub>2</sub>. La mezcla se calentó hasta aproximadamente 80°C, procediendo posteriormente a agregar 20 mL de NH<sub>4</sub>OH al 25% hasta alcanzar un valor de pH 9, generándose inmediatamente un precipitado negro, el cual, corresponde a las partículas de magnetita. La mezcla se mantuvo en suspensión durante un tiempo de 30 minutos, después de lo cual el sólido obtenido fue separado eficientemente del medio de reacción mediante la utilización de un imán de neodimio. El sólido resultante se lavó tres veces con 50 mL aproximados de agua destilada y llevado a sequedad a una temperatura de 40°C durante un periodo de 24 horas.

### **3.2.2 Síntesis de dióxido de manganeso con propiedades magnéticas (mag-MnO<sub>2</sub>)**

En etapas anteriores de este proyecto de investigación se probaron diferentes formas de sintetizar este adsorbente magnetizado. Uno de ellos es un método de preparación de MnO<sub>2</sub> en medio ácido <sup>25)</sup> y el otro en medio alcalino, el cual resultó ser más apropiado por lo cual se usó en esta Memoria. Se basa en una precipitación oxidativa en medio básico, utilizando cloruro de manganeso (MnCl<sub>2</sub>) y una solución de

permanganato de potasio (KMnO<sub>4</sub>), tal como se presenta en la siguiente reacción de síntesis:



A su vez, para lograr la magnetización del óxido, durante la síntesis se debe adicionar una cantidad adecuada de la magnetita previamente sintetizada, la cual en este estudio correspondió a una proporción 1:1 (MnO<sub>2</sub>:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). En un vaso precipitado suficientemente grande, se agregaron 2,66 g de magnetita sintetizada en 500 mL de agua destilada, manteniendo la suspensión homogenizada mediante el uso de un impulsor de hélice de 2 aspas, a una velocidad de 530 rpm. A continuación se procedió a agregar muy lentamente 7 mL de MnCl<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O 1M, seguido después de otros 5 minutos de la adición de 23 mL de KMnO<sub>4</sub> 0,2M. Al agregar el permanganato de potasio se observa una variación del color, que pasa de un color negro característico de la magnetita a un color café oscuro, característico del dióxido de manganeso. Finalmente, a la suspensión generada se le adicionaron 14 mL de KOH 1M alcanzando la mezcla un valor de pH cercano a 12. Una vez obtenido este pH, la mezcla de reacción se mantuvo agitada durante un tiempo de 30 minutos a temperatura ambiente, bajo atmósfera inerte de N<sub>2</sub>. Finalmente, el precipitado obtenido fue separado del medio de reacción empleando el imán de neodimio. El producto resultante se lavó sucesivamente tres veces con agua destilada procediendo a secarlo durante un tiempo de 24 horas a 40 °C. Bajo estas condiciones se obtuvieron aproximadamente 70 g del compuesto adsorbente.

### **3.3 Caracterización del material adsorbente**

El material adsorbente sintetizado se sometió a una serie de caracterizaciones de tipo físico, químico y magnético, todas las cuales se detallan a continuación.

#### **3.3.1 Micrografías SEM y TEM del dióxido de manganeso magnetizado**

Con el propósito de obtener información respecto a sus características físicas y morfológicas, incluidos la determinación de la forma y aspectos su estructura, muestras del adsorbente sólido se sometieron a análisis mediante microscopía de barrido electrónico (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM), utilizando un equipo FEI, modelo INSPECTOR F50. En el caso particular de los análisis SEM se empleó un procedimiento habitual de recubrimiento previo con oro o carbón de las muestras antes del análisis para minimizar el efecto de carga superficial. Respecto de los análisis TEM, las muestras se suspendieron en etanol de forma de evitar la normal aglomeración de partículas que suele ocurrir. A partir de ambas metodologías analíticas, se determinó en una primera instancia el tamaño promedio de partículas.

#### **3.3.2 Análisis de porosimetría BET del MnO<sub>2</sub> magnetizado**

Con el propósito de determinar el área superficial que ofrece el adsorbente preparado como así también su tamaño de poro y la fracción vacía de poro (volumen), muestras del óxido de manganeso magnetizado sintetizado en este estudio fueron sometidas a análisis mediante porosimetría por adsorción de gas N<sub>2</sub> (BET), a diferentes presiones relativas. Complementariamente, se analizó la estabilidad del poro, antes y después de la intrusión del gas, como una primera información respecto a la factibilidad de reciclar el adsorbente.



### **3.3.3 Difracción de rayos X**

Con el propósito de determinar el carácter cristalino o amorfo del adsorbente, se procedió a realizar análisis de muestras de él mediante difracción de Rayos X, empleando un equipo BRUKER D8 ADVANCE, que posee un detector lineal Linx Eye para muestras policristalinas, dotado de un software analizador de datos Diffract Plus 2005.

### **3.3.4 Determinación del potencial de carga cero**

Dado que la actividad de este tipo de adsorbente es afectado fuertemente por la carga eléctrica superficial que posee, es necesario determinar el pH al cual el potencial eléctrico de muestras del adsorbente y de la magnetita sintetizada es de carga cero en la capa de Stern (potencial zeta). Se empleó el método de “Técnica por Inmersión” (TI), el cual considera el valor absoluto de la variación del pH,  $|\Delta\text{pH}|$  después de 24 horas<sup>30)</sup>. Con dicho fin, se suspendieron 50 mg del adsorbente en soluciones acuosas de pH entre 2 y 7, utilizando  $\text{NaNO}_3$  0,01 M como solución electrolito. El pH de las soluciones fueron ajustadas mediante la utilización de HCl 0,1M y NaOH 0,1M.

### **3.3.5 Saturación magnética del dióxido de manganeso magnetizado**

De acuerdo a los objetivos de esta Memoria, es fundamental obtener un adsorbente con propiedades magnéticas. Con este propósito se procedió a determinar el grado de saturación magnética del adsorbente preparado, a través de la obtención de curvas de magnetismo mediante un magnetómetro de muestra vibrante (VSM), equipo en el cual se aplica un campo magnético externo entre -5 y 5 kiloOersted (KOe).

### 3.3.6 Análisis químico del dióxido de manganeso magnetizado

La composición de manganeso y hierro presente en el adsorbente mag-MnO<sub>2</sub> se realizó mediante una digestión ácida a temperatura ambiente. El procedimiento consistió en contactar en un matraz Erlenmeyer 100 mg del adsorbente con 15 mL de HCl 37%. La mezcla se dejó reaccionar y posteriormente se mantuvo en reposo bajo campana durante aproximadamente 72 h hasta una completa disolución del adsorbente. Seguidamente, la solución resultante se diluyó en un matraz aforado de 500 mL, para proceder finalmente a analizar el contenido de Mn y Fe mediante espectrofotometría de absorción atómica de llama. Las condiciones de flujo de acetileno, aire y longitud de onda empleadas en el análisis se señalan en la Tabla 1.

**Tabla 1. Análisis mediante espectrofotometría de absorción atómica de Mn y Fe.**

Elemento	Longitud de onda $\lambda$ (nm)	Aire (L/min)	Acetileno (L/min)	Lampara
Manganeso	279,83	10	2,82	Lampara de cátodo hueco.
Hierro	248,33	10	2,50	Lampara de cátodo hueco.

### 3.3.7 Estabilidad química del adsorbente mag-MnO<sub>2</sub> en soluciones ácidas

Dado que el adsorbente se va a emplear para descontaminar soluciones acuosas ácidas, se hace necesario revisar su estabilidad química frente a este tipo de soluciones en un rango de pH entre 2 y 6, acidez normal que presentan la mayor parte de los drenajes ácidos de mina por ejemplo. Con dicho propósito, se contactaron 0,05 g de adsorbente con 50 mL de soluciones ácidas cuyos pH iniciales estaban en el rango indicado. Los experimentos se realizaron en duplicado durante un periodo de 24 horas en un agitador orbital a 25°C, el cual se operó a una velocidad de agitación de 160 rpm. Una vez

finalizado el experimento, el adsorbente magnetizado residual se separó con el magneto procediendo a medir en los refinados resultantes los contenidos de hierro y manganeso mediante absorción atómica.

### **3.4 Experimentos de adsorción y desorción de especies iónicas**

#### **3.4.1 Pruebas de adsorción de especies iónicas desde soluciones acuosas mono-iónicas**

Los primeros experimentos se diseñaron para determinar la capacidad de adsorción del compuesto mag-MnO<sub>2</sub> hacia las especies iónicas Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) y As(V) habitualmente encontradas en soluciones ácidas de la minería. Estas pruebas experimentales se desarrollaron empleando soluciones mono-iónicas cuya concentración de Zn<sup>+2</sup> fue de 10 mg/L, y de 100 mg/L para Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> y As(V), esta última existente en solución acuosa predominantemente como iones arseniatos en el rango de acidez estudiado. Todas estas concentraciones son superiores a las establecidas por las normas de descargas nacionales a cuerpos de agua superficiales continentales y marinos. Los experimentos se desarrollaron variando la acidez de la solución acuosa tratada en un rango de pH inicial entre 2 y 6 contactando 50 mL de cada solución acuosa con 0,05 g de adsorbente durante 24 horas a 25°C a una velocidad de 160 rpm. La acidez de las soluciones acuosas tratadas se ajustó empleando soluciones de HCl 0,1 M y NaOH 0.1 M.

Otro conjunto de experimentos se realizaron variando la masa de adsorbente contactada con la solución acuosa buscando encontrar la proporción óptima que permita los mejores resultados de capacidad de adsorción. En estos experimentos se emplearon soluciones acuosas cuyas concentraciones de los iones metálicos fue la siguiente: 20 mg/L Pb<sup>2+</sup>, 30 mg/L Cd<sup>2+</sup>, 100 mg/L Cu<sup>2+</sup>, 50 mg/L Zn<sup>2+</sup> y 10 mg/L de As(V) y de

pH inicial 4,0 ajustado con HCl 0,1 M. Se realizaron pruebas de adsorción contactando 50 mL de esta solución con cantidades variables de adsorbente entre 25 mg y 250 mg durante 24 horas en el agitador orbital empleando una velocidad de agitación de 160 rpm. Todas las pruebas fueron realizadas en duplicado.

Finalizado los experimentos, los adsorbentes cargados con las especies iónicas removidas se separaron de la solución acuosa resultante (denominado refino en la práctica minera) mediante el uso del magneto de neodimio. Sin embargo, dichos refinados fueron también filtrados en forma convencional para retener residuos de partículas del adsorbente que pudiesen haber quedado en él. El contenido de los metales en las soluciones acuosas antes y después de los experimentos de adsorción, se determinó mediante espectrofotometría de absorción atómica (EAA), de acuerdo a las condiciones indicadas por el fabricante, las cuales se señalan en la Tabla 2.

**Tabla 2.: Análisis de especies iónicas mediante espectrofotometría de absorción atómica (EAA).**

<b>Elemento</b>	<b>Longitud de onda <math>\lambda</math> (nm)</b>	<b>Aire (L/ min)</b>	<b>Acetileno (L/min)</b>	<b>Lampara</b>
Plomo	283,31	10	2,66	LDE
Cadmio	228,80	10	2,43	LCH
Cobre	324,75	10	2,50	LCH
Zinc	213,86	10	2,66	LDE
Arsénico	193,70	10	3,14	LDE

LCH: Lámpara de cátodo hueco; LDE lámpara de descarga sin electrodo

### **3.4.2 Experimentos de selectividad de adsorción de iones desde soluciones multielementales**

Considerando que las aguas de mina, incluidos los drenajes ácidos, suelen incluir en forma simultánea varias especies iónicas, se hace necesario realizar pruebas experimentales de adsorción de ellas desde una solución acuosa común. El propósito es poder determinar si el adsorbente sintetizado presenta una selectividad de adsorción hacia alguno de ellos, con el fin de recuperarlo si es que presenta valor económico, o bien verificar si posee una capacidad colectiva de adsorción que permita remover varios de ellos desde soluciones acuosas contaminadas.

En estos experimentos fueron estudiados el efecto sobre la adsorción de las especies iónicas de las siguientes variables: masa del adsorbente empleado, acidez y la concentración de las especies iónicas en las fases acuosas ácidas contactadas. En un primer conjunto de experimentos se preparó una fase acuosa que contenía 20 mg/L  $Pb^{2+}$ , 30 mg/L  $Cd^{2+}$ , 100 mg/L  $Cu^{2+}$ , 50 mg/L  $Zn^{2+}$  y 10 mg/L de As(V) y cuyo pH inicial era 4,0. Se realizaron pruebas de adsorción contactando 50 mL de esta solución con cantidades variables de adsorbente entre 25 mg y 250 mg durante 24 h en el agitador orbital empleando una velocidad de agitación de 160 rpm. Todas las pruebas fueron realizadas en duplicado. Dada las propiedades magnéticas del adsorbente, una vez concluido el experimento, el adsorbente cargado con las especies iónicas removidas fue separado de las soluciones refino mediante el magneto de neodimio.

Considerando la alta toxicidad de Cd(II), Pb(II) y As(V), se diseñaron otra serie de experimentos dirigidos especialmente a estudiar el comportamiento del adsorbente mag-MnO<sub>2</sub> hacia estas tres especies iónicas. Ninguna de ellas presenta un valor económico a diferencia de Cu(II) y Zn(II), pero las tres suelen encontrarse en

soluciones acuosas de origen minero en contenidos que sobrepasan los límites ambientales permitidos. Algunos de los experimentos se realizaron incluyendo dos de estas especies en conjunto y en otros, las tres especies iónicas contenidas simultáneamente. Se probaron en ellos diferentes concentraciones de los iones en soluciones acuosas en un rango de pH débilmente ácido. El resto de las condiciones experimentales fueron similares a las descritas para los experimentos previos. El propósito era poder medir capacidades de carga y coeficientes de selectividad en cada caso. En las siguientes tablas se indican las condiciones experimentales en que fueron preparadas cada una de las soluciones acuosas probadas.

**Tabla 3. Solución bielemental**

Concentración de especies iónicas	20 mg/L Cd(II); 15 mg/L Pb(II)
pH inicial de las soluciones	3 y 4
Adsorbente (mag-MnO <sub>2</sub> ):	25 mg

**Tabla 4. Solución trielemental**

Concentración de especies iónicas	20 mg/L Cd(II); 10 mg/L As(V); 15 mg/L Pb(II)
pH inicial de las soluciones	3 y 4
Adsorbente (mag-MnO <sub>2</sub> ):	25 mg

### 3.4.3 Estudio de desorción de especies iónicas desde el adsorbente

El uso de cualquier adsorbente en una aplicación industrial requiere, por razones de costo económico, poder reutilizarlo en múltiples ciclos de adsorción-desorción, sin que pierda mucha actividad debido a degradación química o alteración de sus propiedades superficiales. Es sabido por ejemplo que el uso de carbón activado, sin duda el adsorbente más común de todos con vastas aplicaciones industriales, es posible

reutilizarlo hasta después de tres regeneraciones. Tampoco es posible pensar en su reuso en forma permanente. Con este propósito se procedió a diseñar una serie de experimentos de desorción de las especies iónicas estudiadas mediante soluciones ácidas adecuadas. Los experimentos fueron realizados de la siguiente manera:

- a) Se procedió a saturar una determinada masa de adsorbente sintetizado con soluciones concentradas de cada uno de los iones estudiados.
- b) Se determinó la cantidad de especie iónica en el adsorbente saturado mediante balance de masa.
- c) Se realizaron experimentos de desorción de cada una de las especies iónicas desde el adsorbente saturado, mediante soluciones acuosas en función de la acidez de dichas soluciones y en función de la razón masa de adsorbente/volumen de solución de desorción.
- d) Se realizaron pruebas de cinética de desorción midiendo el grado de avance del proceso en función del tiempo.

Las pruebas de saturación del adsorbente se realizaron contactando en cada una de ellas un volumen inicial de 0,5 L de solución de pH 4,0 (valor inicial) de la especie iónica y cuya concentración se ajustó en un valor de 1 g/L, con 1 g del adsorbente sintetizado mag-MnO<sub>2</sub>. La suspensión fue agitada a 160 rpm mediante agitación mecánica por un período de 3 horas. Luego de este período, el sólido fue separado de la solución mediante el uso del imán de neodimio y la solución resultante se filtró con el fin de determinar la concentración de Pb(II), Cd(II) y As(V). El sólido obtenido, es decir, el adsorbente saturado fue llevado a la estufa y secado durante un periodo de 24 horas. A 40°C.

El contenido del ion adsorbido en el adsorbente mag-MnO<sub>2</sub> fue determinado mediante balance de material entre la concentración inicial de la especie iónica en la solución ácida de saturación y la remanente en el refino acuoso después de la adsorción.

En los experimentos de **desorción** del ion desde el óxido metálico, se contactaron 0,03 g del adsorbente con 50 mL de una solución ácida, cuyo pH fue variado en el rango entre pH 2 a pH 6. En otros experimentos se varió la relación masa de adsorbente/volumen de solución acuosa de desorción contactada. En todos los casos, la suspensión del adsorbente sólido en las fases acuosas fue agitada a 160 rpm mediante un agitador orbital por un período de 30 minutos a 25°C. Una vez que este tiempo fue completado, nuevamente el sólido fue separado de la solución empleando el imán de neodimio. La concentración del metal en las fases acuosas resultantes (refinos) se determinó mediante espectrofotometría de absorción atómica.

Complementariamente, se realizaron experimentos de cinética de desorción de las especies Pb(II), Cd(II) y As(V) desde el adsorbente mediante tratamiento con soluciones acuosas ácidas adecuadas. En efecto, se contactaron 0,03 g del adsorbente mag-MnO<sub>2</sub> saturado con 50 mL de solución acuosa ácida de desorción de pH adecuado a cada especie iónica a desorber, en el agitador orbital y en condiciones experimentales a las señaladas anteriormente. A intervalos de tiempo, muestras de los refinados resultantes fueron obtenidas para proceder a medir el contenido de los iones mediante absorción atómica.



## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Síntesis de magnetita y del adsorbente mag-MnO<sub>2</sub>

#### 4.1.1 Resultados de la preparación de magnetita

En la primera etapa de la síntesis del adsorbente magnetizado, se procedió a preparar la magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) mediante el método de coprecipitación a partir de FeCl<sub>2</sub> y FeCl<sub>3</sub> en una proporción de 1:2 de cada una de estas sales, siguiendo el método descrito en la sección 3.2.1. MnO<sub>2</sub> posee excelentes propiedades adsorbentes, sin embargo dado su pequeño tamaño de partícula, su separación de las fases acuosas tratadas se hace difícil mediante operaciones unitarias de filtración convencional o sedimentación gravitacional. La magnetita, especie mineral muy abundante en la corteza terrestre y que en Chile se halla asociada a minerales porfíricos de cobre y depósitos de hierro, posee un fuerte carácter magnético lo que permitiría su separación de las aguas tratadas, mediante el simple uso de un imán comercial. La preparación de la magnetita resultó ser muy rápida, eficiente y reproducible, obteniéndose rendimientos del orden del 90%, de acuerdo a la siguiente reacción química:



En particular se obtuvieron durante la preparación de este óxido de hierro, partículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de intenso color negro cuya estructura también se puede establecer como el óxido mixto (FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Una vez concluida la síntesis, el sólido negro obtenido se mantuvo en una estufa de secado a una temperatura de 40°C durante un periodo de 24 horas.

#### **4.1.2 Preparación del adsorbente MnO<sub>2</sub> con propiedades magnéticas**

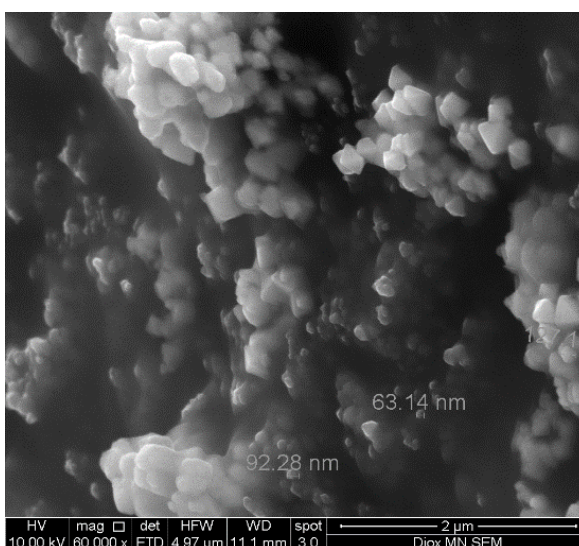
La síntesis del compuesto adsorbente se realizó empleando el método de precipitación oxidativa en medio básico detallado en la sección 3.2.2 gobernado por la reacción química de la ecuación 5. En particular, y a partir de resultados de pruebas previas, se empleó en esta Memoria una proporción de MnO<sub>2</sub>:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> = 1:1 La reacción procedió en forma muy rápida y cuantitativa, obteniéndose rendimientos del 96% de producto, constituido por un sólido de café color oscuro propio del MnO<sub>2</sub>. El producto obtenido posee una composición promedio de 14% de manganeso y del orden de 54% de hierro, lo que equivale a una relación Fe/Mn en el adsorbente aproximadamente de 3,6. Este método de síntesis en medio básico resultó ser superior a otros en medio ácido en los cuales se producen menores rendimientos por disolución del producto y que además genera gas Cl<sub>2</sub>.

El compuesto preparado en la proporción 1:1 resultó ser adecuada en los posteriores experimentos de adsorción que se informan más adelante, dado que posee buenas propiedades adsorbentes de especies iónicas y suficiente grado de magnetización que asegure una efectiva separación de él de la solución acuosa tratada. Efectivamente, el precipitado obtenido al finalizar la síntesis fue separado completamente del medio de reacción empleando el imán de neodimio. El compuesto resultante se lavó sucesivamente con agua y se secó durante 24 horas a 40 °C.

## 4.2 Caracterización del adsorbente MnO<sub>2</sub> magnetizado

### 4.2.1 Análisis mediante metodologías SEM y TEM

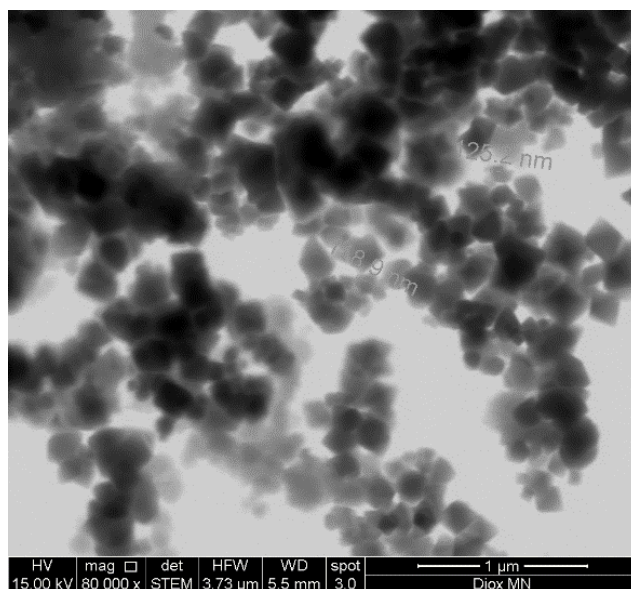
Uno de los primeros análisis realizados fue el de obtener micrografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) y de microscopía electrónica de transmisión (TEM). En las siguientes figuras se presentan las micrografías SEM obtenidas. En la Figura 1 se presenta una micrografía del compuesto mag-MnO<sub>2</sub>.



**Figura 1. Micrografía SEM del adsorbente mag-MnO<sub>2</sub> sintetizado.**

Se observa una cierta cristalinidad de la muestra del compuesto MnO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> atribuida a la presencia de la magnetita utilizada, la cual constituiría el núcleo del adsorbente preparado y el cual estaría recubierto por capas amorfas de MnO<sub>2</sub>. Se observan aglomeraciones de partículas, las cuales poseerían tamaños variables entre 60 y 130 nm. Es decir, caerían dentro de un tamaño posible de considerar como nanopartículas. Otros autores con equipos de mayor resolución han verificado que este adsorbente poseería una estructura entrelazada de capas de nanoplatos de MnO<sub>2</sub> que crecen de manera perpendicular desde el núcleo de magnetita del compuesto.<sup>31)</sup>

En la Figura 2. Se presenta una micrografía TEM del adsorbente preparado en esta memoria.



**Figura 2. Micrografía TEM del adsorbente mag-MnO<sub>2</sub> sintetizado.**

Se observan en la micrografía zonas más oscuras que corresponderían al núcleo cristalino de magnetita, y alrededor de ellas capas más claras correspondientes a MnO<sub>2</sub> de naturaleza amorfa. Se confirma en las micrografías TEM tamaños de partículas variables entre 70 a 130 nm.

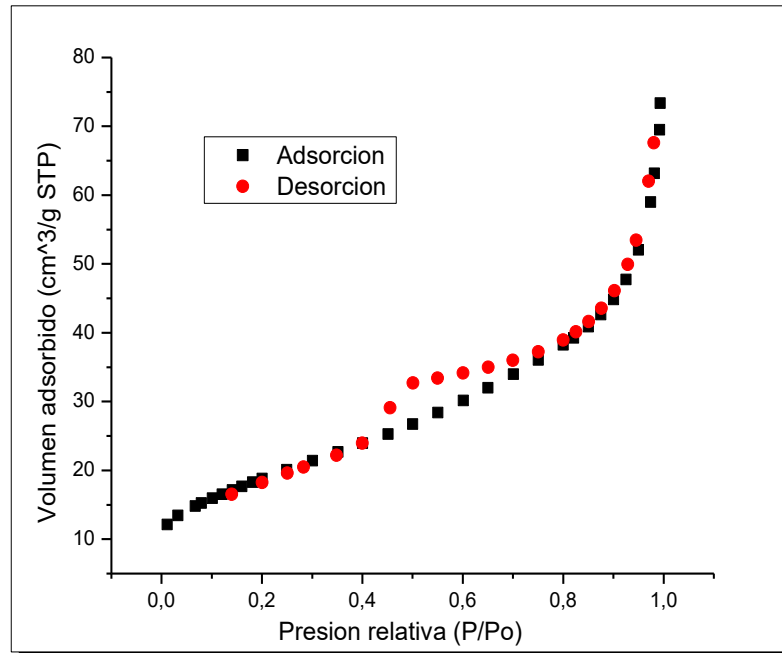
#### **4.2.2 Análisis de porosimetría BET del adsorbente sintetizado**

La determinación del área superficial del adsorbente y de la magnetita se realizó mediante análisis de porosimetría BET mediante intrusión de N<sub>2</sub> a 77°K, empleando 0,5 g de muestra seca de ambos compuestos secadas previamente a 60°C. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5.

**Tabla 5. Análisis de porosimetría del adsorbente mag-MnO<sub>2</sub> y de la magnetita**

<b>Muestra</b>	<b>Superficie BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>V total del poro (cm<sup>3</sup>/g)</b>
Magnetita sintetizada	92,5	0,23
Adsorbente MnO <sub>2</sub> :Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (1:1)	78,2	0,12

Se observa un valor de área superficial levemente mayor para el precursor magnetita respecto al del compuesto adsorbente mag-MnO<sub>2</sub>, ambos del orden de 80-90 m<sup>2</sup>/g. El área superficial medida para el adsorbente es significativa lo que le asegura poseer un número importante de sitios activos en su superficie para el proceso de adsorción. Sin embargo, en futuros trabajos en esta área, se empleará magnetita mineral, muy abundante en Chile asociada a minerales de cobre y/o hierro y de menor costo, que hace factible su producción a escala industrial. En la Figura 3 se presenta las isotermas de adsorción/desorción obtenidas con este adsorbente magnetizado mediante el uso del psortómetro de N<sub>2</sub> a 77 K.

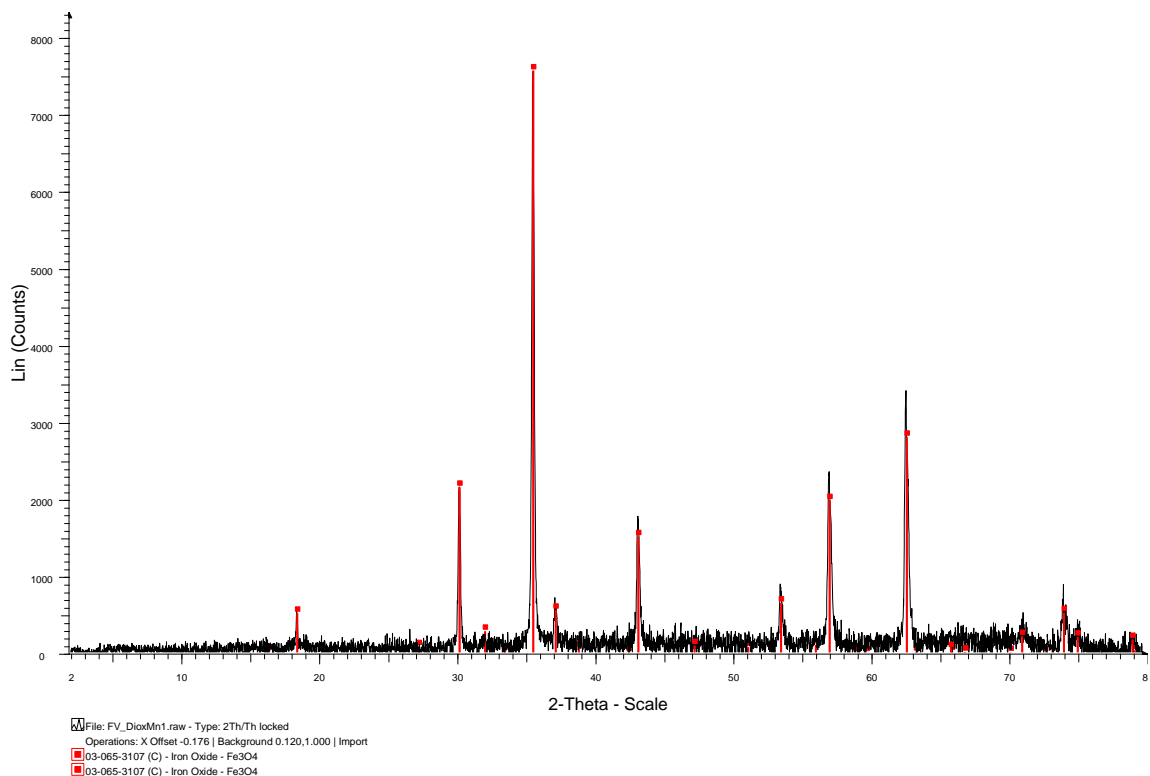


**Figura 3. Isotermas de adsorción/desorción del adsorbente mag-MnO<sub>2</sub>**

Las curvas de histéresis son de bajo grado lo que indica que la estructura porosa del compuesto no es afectada por la intrusión de gas N<sub>2</sub>, haciendo posible su utilización en ciclos repetitivos de adsorción/desorción. De las curvas se evidencian nanoporos a bajas presiones relativas y microporos en el rango sobre 0,8 P/P<sub>0</sub> ocasionados probablemente por la aglomeración de partículas del adsorbente.

#### **4.2.3 Análisis mediante difracción de rayos X**

Con el propósito de verificar si el compuesto adsorbente es cristalino o presenta algún grado de cristalinidad, muestras de él fueron sometidas a análisis mediante difracción de rayos X. La Figura 4 presenta el difractograma obtenido.



**Figura 4. Difractograma de rayos X del adsorbente mag-MnO<sub>2</sub>**

Se observan en él señales presentadas en color rojo asociadas a la presencia de magnetita cristalina, el núcleo del adsorbente, ubicadas a valores de  $2\Theta$  de  $30^\circ$ ,  $35^\circ$ ,  $43^\circ$ ,  $57^\circ$  y  $63^\circ$ . No se observan en el difractograma señales posibles de asignar al compuesto MnO<sub>2</sub>, lo que confirma que este compuesto es amorfo.

#### 4.2.4 Potencial de carga cero

Es bastante conocido que la superficie de los óxidos metálicos sólidos se cargan eléctricamente al entrar en contacto con soluciones acuosas iónicas. La determinación del potencial zeta se relaciona justamente con la carga eléctrica en la superficie del sólido adsorbente, y corresponde al pH al cual la carga eléctrica superficial del sólido es igual a cero, dado un balance de cargas positivas y cargas negativas. Sin embargo en soluciones acuosas la superficie de los óxidos metálicos se encuentran hidroxilada

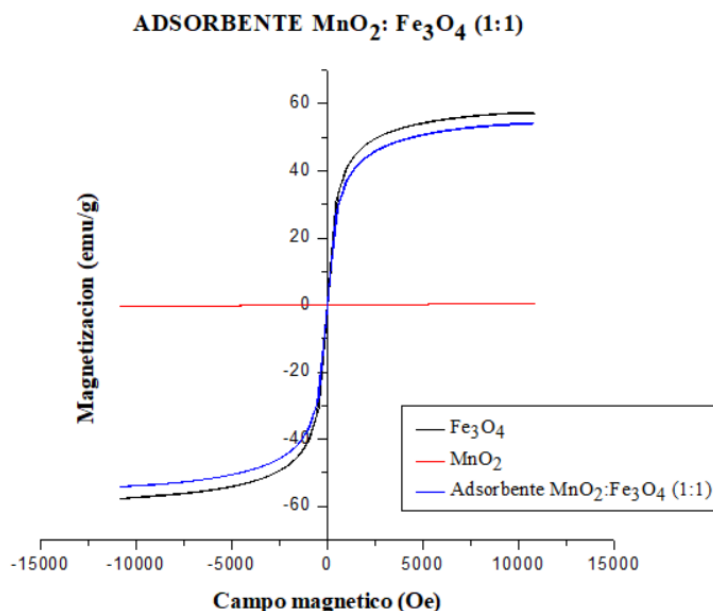
generandose cargas eléctricas superficiales <sup>32)</sup>. Si el pH de la solución acuosa a contactar con el adsorbente es superior al valor del pH<sub>Zc</sub>, la superficie del óxido se cargará negativamente lo que permitiría la adsorción de especies catiónicas mediante intercambio de cationes con los iones hidrógenos o bien mediante formación de pares iónicos o atracción electrostática. En este estudio la determinación del pH<sub>Zc</sub> del adsorbente sintetizado y de la magnetita preparada se realizó mediante la técnica por inmersión (TI) explicada anteriormente en la sección 3.3.4 de esta memoria. Se obtuvo para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> un pH<sub>Zc</sub> cercano a 6, similar a los informados por otros autores en la literatura <sup>33)</sup>, y un pH<sub>Zc</sub> de 3,0 para el adsorbente mag-MnO<sub>2</sub>, lo que le confiere a este adsorbente sintetizados en este estudio, una probabilidad muy alta de adsorber especies positivas por sobre dicho pH. A mayor pH de la solución a tratar por sobre este valor de pH<sub>Zc</sub>, mayor es la estabilidad de las partículas y por tanto una menor probabilidad de floculación <sup>34)</sup>.

#### **4.2.5 Análisis de propiedades magnéticas del adsorbente**

Una de la principales caracterizaciones a las que fue sometida el adsorbente sintetizado, es la de medir su susceptibilidad magnética mediante magnetometría de muestra vibrante (VSM) <sup>35)</sup>. En ella se obtienen curvas de magnetización (emu/g) v/s campo magnético (Oe), mediante la aplicación de diferentes intensidades de un campo magnético externo. Se va procurando un aumento gradual del campo externo hasta alcanzar un valor máximo de magnetización en la muestra, denominado “magnetización de saturación”, después de lo cual el campo externo disminuye hasta el valor de cero Oersted (Oe). Finalmente se invierte y se incrementa hasta la máxima



nueva saturación, en el sentido inverso. En la Figura 5 se presentan las curvas de magnetización obtenidas para el adsorbente mag-MnO<sub>2</sub>, para la magnetita y MnO<sub>2</sub>.



**Figura 5. Curvas de saturación magnética (Ms) del adsorbente y la magnetita.**

La magnetización del material adsorbente aumenta al incrementar la magnitud del campo magnético aplicado, presentando la magnetita, como es de esperar, la mayor saturación magnética, del orden de los 60 emu/g. El adsorbente MnO<sub>2</sub> magnetizado presentó un grado de saturación magnética de 53,3 emu/g debido a que el recubrimiento con dióxido de manganeso en torno a la magnetita atenúa su magnetización. Es también probable que durante la síntesis del adsorbente en medio oxidante, parte del contenido de Fe<sup>2+</sup> de la magnetita se oxida a Fe<sup>3+</sup> obteniéndose maghemita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la cual posee un menor valor de saturación magnética (Ms) que la magnetita. Sin embargo dicho valor de magnetización para el adsorbente sintetizado en este estudio, fue

suficientemente alto para permitir su separación de la solución acuosa tratada al introducir el magneto de neodimio. A su vez, el óxido de manganeso  $MnO_2$  no presenta ningún grado de magnetización. Se observa también de la curva de magnetismo para el adsorbente mag- $MnO_2$  un valor cercano a cero en coercitividad, lo que indica que las partículas presentan la característica de ser superparamagnéticas, es decir presentan magnetización uniforme ante cualquier campo magnético. Esto permite que las partículas separadas mediante el magneto, son fácilmente redispersadas mediante una suave agitación en la fase acuosa a tratar, generándose una suspensión estable, permitiendo su reuso en nuevos ciclos de adsorción.

#### 4.2.6 Análisis químico del adsorbente preparado

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la digestión ácida de las muestras del adsorbente mag- $MnO_2$ . Los resultados de análisis en duplicado se presentan en la Tabla 6 para manganeso y en la Tabla 7 para hierro. Queda claro la presencia de ambos metales en el adsorbente evidenciando así la formación del compuesto adsorbente.

**Tabla 6. Contenidos de manganeso en 0,1 g del adsorbente mag- $MnO_2$**

Muestra	Ce (mg/L)	Volumen matraz (L)	Cantidad de Mn (mg)	% Mn	Promedio % Mn
A	29,08	0,5	14,54	14,54	14,57
B	29,19	0,5	14,60	14,60	

**Tabla 7. Contenidos de hierro en 0,1 g del adsorbente mag-MnO<sub>2</sub>**

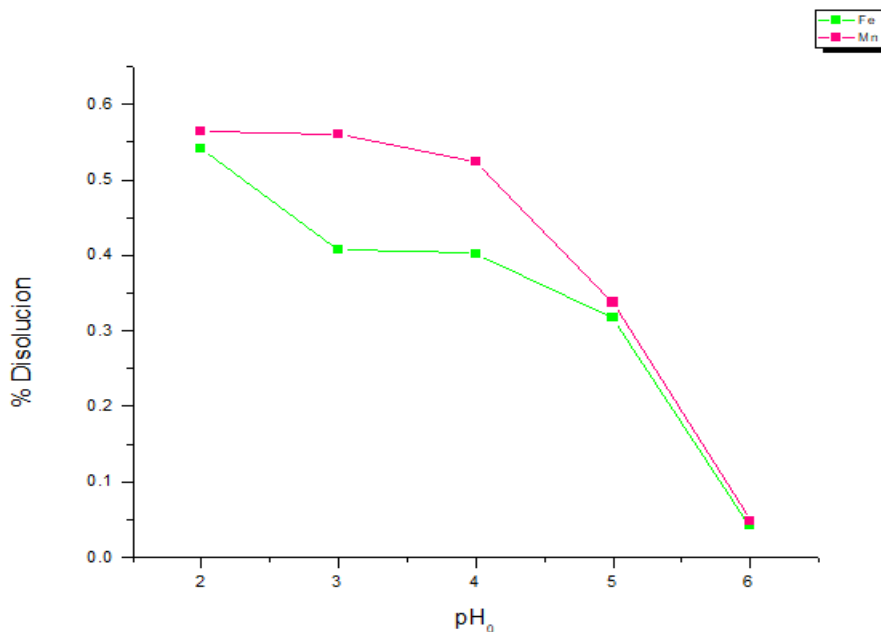
<b>Muestra</b>	<b>Ce (mg/L)</b>	<b>Volumen matraz(L)</b>	<b>Cantidad de Fe (mg)</b>	<b>%Fe</b>	<b>Promedio %Fe</b>
A	107,20	0,5	53,95	53,95	53,90
B	107,72	0,5	53,86	53,86	

Los resultados resultaron ser reproducibles, obteniéndose contenidos de manganeso del 14,57 % y para hierro de 53,90 %, con una proporción Fe/Mn de 3,6 la cual se correlaciona con la preparación de un adsorbente de composición MnO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en una proporción 1:1. Este permite obtener un compuesto adsorbente con excelentes propiedades magnéticas debido a la presencia de magnetita y con excelentes propiedades adsorbentes propias de óxido de manganeso.

#### **4.2.7 Estabilidad química del adsorbente mag-MnO<sub>2</sub>**

El objetivo fundamental del empleo de este adsorbente en el tratamiento de aguas ácidas de mina es el de remover especies iónicas y metales pesados tóxicos y peligrosos presentes en soluciones acuosas ácidas en concentraciones muy bajas, incluso a nivel de trazas. Por tanto, la primera duda que se debe resolverse es en qué rango de acidez es posible aplicarlo, sin que sufra disolución o degradación al contacto con la solución acuosa a tratar. Se realizaron experimentos de estabilidad en el rango de pH entre 2 y 6, acidez normal que presentan la mayor parte de los drenajes ácidos de mina en Chile. Se contactaron 0,05 g de adsorbente con 50 mL de soluciones ácidas cuyos pH iniciales estaban en el rango indicado. Como parámetro indicador de la inestabilidad del adsorbente, se midió el porcentaje de disolución de hierro y manganeso respecto a la

masa inicial en estos adsorbentes. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 6. Se observa en esta figura que la disolución del adsorbente aumenta con el aumento de la acidez de la solución acuosa, hecho que se debería a la interacción del dióxido de manganeso con los protones presentes en la solución acuosa en esa condición de acidez. Sin embargo, la disolución de hierro y manganeso es inferior al 0,6, aunque podría pensarse que la de Mn fuese un tanto mayor dado a que este metal se encuentra en la parte exterior del compuesto adsorbente, directamente afectado por el ataque por parte de los iones hidrógeno de la fase acuosa. De hecho, la disolución de Mn es levemente mayor a la de Fe a pHs más ácidos. El hierro por encontrarse en el núcleo del adsorbente rodeado de capas de  $\text{MnO}_2$  estaría más protegido, disolviéndose a medida que las capas de  $\text{MnO}_2$  se van perdiendo.



**Figura 6. Disolución del adsorbente mag- $\text{MnO}_2$  en función del pH inicial de la fase acuosa**

Se puede establecer por tanto que este adsorbente constituido en  $\text{MnO}_2$  magnetizado se puede emplear en el tratamiento de aguas ácidas de mina o cualquier solución acuosa residual de carácter industrial cuya acidez sea superior a pH 2 o 3, sin mayor riesgo de su disolución.

### **4.3 Adsorción de iones metálicos desde soluciones acuosas.**

#### **4.3.1 Estudio de selectividad de adsorción del adsorbente mag- $\text{MnO}_2$ frente a las diferentes especies iónicas presentes en soluciones acuosas ácidas**

Los compuestos adsorbentes pueden utilizarse para extraer selectivamente uno de los iones presentes en solución acuosa, con el final de recuperarlo si es que posee un suficiente valor económico. Sin embargo, en descontaminación de soluciones acuosas reales, provenientes por ejemplo del sector industrial y/o minero, un buen adsorbente es aquel capaz de remover varias especies iónicas en forma simultánea y que sea capaz en pocas etapas de dejar el agua producto cumpliendo con las normas de descargas a cuerpos de aguas continentales o marinos. En este sentido, bajo el marco del Proyecto Fondecyt 1140334 en el cual se inserta este estudio, el adsorbente mag- $\text{MnO}_2$  preparado y utilizado en esta Memoria de Título corresponde a un compuesto planteado para recuperar trazas o bajas concentraciones presentes en aguas de minas, las cuales ya han sido tratadas con un adsorbente inicial del tipo silicatos de calcio nanoestructurados que tiene la capacidad de remover altos contenidos de especies catiónicas y aniónicas en forma simultánea. Es el refino resultante de dicha etapa de adsorción el cual es tratado con el óxido de manganeso magnetizado.

Se hace por tanto necesario intentar medir la selectividad que presenta este compuesto hacia los cinco iones estudiados en este trabajo:  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  y  $\text{As(V)}$ .

Se definió en primer término un factor de selectividad  $\alpha$  que representa la relación entre las capacidades de carga de los iones metálicos presente en solución, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\alpha = \frac{q_a}{q_e} \quad [7]$$

donde  $q_a$  y  $q_e$  corresponden a las capacidades de carga de los iones metálicos  $a$  y  $e$ , respectivamente, expresadas ambas en *mg ion adsorbido/g adsorbente*. Mientras más cerca del valor  $\alpha = 1$ , menos selectivo es el adsorbente y por tanto posee una mayor fuerza colectiva de adsorción de varios iones a la vez. Como los valores de  $q$  dependen de las condiciones en las cuales son hechos los experimentos, no corresponden a valores absolutos de selectividad, sino a valores relativos u aparentes.

Se realizaron experimentos para medir la selectividad de mag-MnO<sub>2</sub> tomando dos o tres iones en soluciones prepradas en laboratorio. Sin embargo, pasamos a describir los resultados de selectividad de adsorción, tomando como base la solución multielemental que es la que simula una solución real del tipo agua ácida. Esta solución poseía un pH inicial de 4 y los siguientes contenidos de los iones estudiados: Pb(II) 20 mg/L, Cd(II) 30 mg/L, Cu(II) 100 mg/L, Zn(II) 50 mg/L y As(V) 10 mg/L. En la Tabla 8 se presentan los valores calculados para la selectividad de mag-MnO<sub>2</sub> hacia Pb(II) respecto a los otras especies iónicas presentes en solución, en función de la masa de adsorbente empleada.

**Tabla 8 . Selectividad de adsorción de mag-MnO<sub>2</sub> hacia Pb(II) respecto a los otros iones presentes en solución**

mag-MnO <sub>2</sub> (mg)	$\alpha$ (Pb/Cd)	$\alpha$ (Pb/Zn)	$\alpha$ (Pb/Cu)	$\alpha$ (Pb/As)
25,9	2,22	4,10	0,82	2,38
51,0	1,72	3,08	0,59	2,04
103,4	1,40	2,23	0,32	1,93
150,2	1,03	1,65	0,25	1,95
204,7	0,79	1,06	0,21	1,96
251,4	0,68	0,77	0,20	1,97

A su vez, en la Tabla 9 se presentan los resultados de selectividad de este adsorbente hacia Cd(II) respecto a Cu(II), Zn(II) y As(V), también en función de la masa de adsorbente. Los valores de selectividad Cd/Pb corresponden a los recíprocos de la segunda columna de la Tabla 8.

**Tabla 9. Selectividad de adsorción de mag-MnO<sub>2</sub> hacia Cd(II) respecto a los otros iones presentes en solución.**

mag-MnO <sub>2</sub> (mg)	$\alpha$ (Cd/Cu)	$\alpha$ (Cd/Zn)	$\alpha$ (Cd/As)
25,9	0,37	1,84	1,07
51,0	0,34	1,78	1,18
103,4	0,23	1,59	1,37
150,2	0,24	1,59	1,88
204,7	0,27	1,35	2,47
251,4	0,30	1,12	2,87

En la Tabla 10 se presentan las selectividades medidas para la adsorción de mag-MnO<sub>2</sub> hacia Cu(II) respecto a Zn(II) y As(V), y de Zn(II) respecto a As(V), en función de la masa de adsorbente.

**Tabla 10. Selectividad de adsorción de mag-MnO<sub>2</sub> hacia Cu(II) respecto a Zn(II) y As(V).**

mag-MnO <sub>2</sub> (mg)	$\alpha$ (Cu/Zn)	$\alpha$ (Cu /As)	$\alpha$ (Zn/As)
25,9	4,95	2,87	0,58
51,0	5,21	3,45	0,66
103,4	6,79	5,89	0,86
150,2	6,50	7,69	1,18
204,7	4,86	8,91	1,83
251,4	3,72	9,50	2,54

De la misma forma, en las Tablas 8 y 9 se encuentran los valores recíprocos de las selectividades Cu/Pb y Cu/Cd. Del análisis de estas tablas, se observan varias cosas:

a) Al emplear una menor masa de adsorbente para un mismo volumen y composición de la solución acuosa, se produce una mayor selectividad, debido muy probablemente a un menor número de sitios activos de adsorción, los cuales son ocupados preferentemente por los iones hacia los cuales el adsorbente presenta una mayor afinidad. Esto es particularmente así para la selectividad hacia Pb(II) respecto a los otros iones y en menor medida para Cu(II) respecto a Cd(II) y Zn(II).

b) Es claro también que de los cuatro cationes estudiados, la adsorbilidad de mag-MnO<sub>2</sub> hacia Zn(II) es la menor, probablemente debido a su carácter anfóterico que tiende a formar en soluciones acuosas tanto especies catiónicas del tipo Zn<sup>2+</sup> como también especies polihidroxiladas aniónicas del tipo Zn(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>, menos adsorbibles.

c) Respecto al ion As(V), cuyas especies en solución acuosas son básicamente aniónicas, del tipo arseniatos, su selectividad de adsorción es menor respecto a las otras cuatro especies catiónicas, en particular en las condiciones de pH en la cual se realizaron estos experimentos. Es decir, a mayor disponibilidad de masa de adsorbente



en el proceso, menor es la adsorbilidad hacia arsénico, privilegiándose la ocupación de los numerosos sitios activos disponible por las especies catiónicas, coherentemente con los mecanismos de adsorción explicados en la sección anterior. Cualquier posible adsorción de iones arseniatos se podría explicar o por un exceso de adsorbente y disponer de mayor número de sitios de adsorción o bien debido a adsorción del tipo físico en la superficie del adsorbente. No es posible pensar en la existencia de especies catiónicas de As(V) que pudiesen seguir algún mecanismo de intercambio catiónico.

d) Se observa en general una mayor adsorción hacia Pb(II) respecto a los otros iones estudiados, al menos bajo las condiciones en las cuales fueron hechos estos experimentos. La serie de capacidad de remoción de este adsorbente sería la siguiente:  $Pb \gg Cu > Cd \approx Zn$ . Se observó también una buena adsorción de As. Sin embargo, en general, la adsorción colectiva del óxido de manganeso magnetizado es muy alta, especialmente a bajas concentraciones de estos iones en aguas de mina, obteniéndose en muchos casos factores de selectividad  $\alpha$  en un rango entre 0,7 y 2 que confirman este hecho.

Se hicieron adicionalmente varios experimentos empleando soluciones acuosas de laboratorio dielementales y trielementales que contenían Pb(II), Cd(II) y As(V) en diferentes concentraciones de los iones estudiados y a diferentes pH en un rango ácido entre pH 3 y pH 6. En general se observó el mismo tipo de resultados, siendo siempre preferente la adsorción de Pb(II) y competitiva por Cd(II) y As(V), lográndose en general también grados de adsorción colectiva de todos ellos. En la Tabla 11 se presenta una favorable adsorción de mag-MnO<sub>2</sub> hacia Pb(II) respecto a Cd(II) en una solución

bielemental que contenía 20 mg/L Cd(II) y 15 mg/L Pb(II), empleando 25 mg de adsorbente.

**Tabla 11. Selectividad de adsorción Pb/Cd de mag-MnO<sub>2</sub> desde una solución bielemental. 25 mg de adsorbente**

pH	q Pb(II)	q Cd(II)	$\alpha$ (Pb/Cd)
3	13,2	9,53	1,39
4	14,33	13,57	1,05

A su vez en la Tabla 12 se muestran los resultados de selectividad de adsorción del compuesto adsorbente mag-MnO<sub>2</sub> desde una solución que contenía 15 mg/L Pb(II), 20 mg/L Cd(II) y 10 mg/L As(V) a pHs iniciales de 3 y 4 y utilizando 25 mg del adsorbente. Se observa una leve preferente mejor adsorción para Pb(II) respecto a los otros dos iones, como también una preferente adsorción hacia Cd(II) respecto a As(V). Estos resultados son coherentes con los observados en los experimentos de adsorción con el dióxido de manganeso magnetizado empleando la solución multielemental.

**Tabla 12. Selectividad de adsorción Pb/Cd de mag-MnO<sub>2</sub> desde una solución trielemental. 25 mg de adsorbente.**

pH	Par de Iones	q Pb	q Cd	q As	$\alpha$ (Pb/Cd)	$\alpha$ (Pb/As)	$\alpha$ (Cd/As)
pH 3	Pb/Cd	28,22	25,09	-	1,12	-	-
pH 3	Pb/As	28,22	-	17,54	-	1,60	-
pH 3	Cd/As	-	25,09	17,54	-	-	1,43
pH 4	Pb/Cd	28,75	27,45	-	1,04	-	-
pH 4	Pb/As	28,75	-	17,53	-	1,64	-
pH 4	Cd/As	-	27,45	17,53	-	-	1,56

### 4.3.2 Adsorción de especies iónicas con mag-MnO<sub>2</sub> desde soluciones acuosas

De acuerdo a lo planteado en la sección 3.4.1, se analizó el efecto de dos variables sobre el grado de adsorción de los iones Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II) y As(V): la influencia del pH inicial de la fase acuosa que los contiene y el efecto de la masa de adsorbente sobre el grado de extracción y sobre la capacidad de carga del adsorbente hacia un determinado ion.

La “capacidad de carga” corresponde a la masa de ion adsorbido por cada gramo de adsorbente empleado en el experimento, la cual se puede determinar de acuerdo a la siguiente expresión:

$$q = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{M} \quad [8]$$

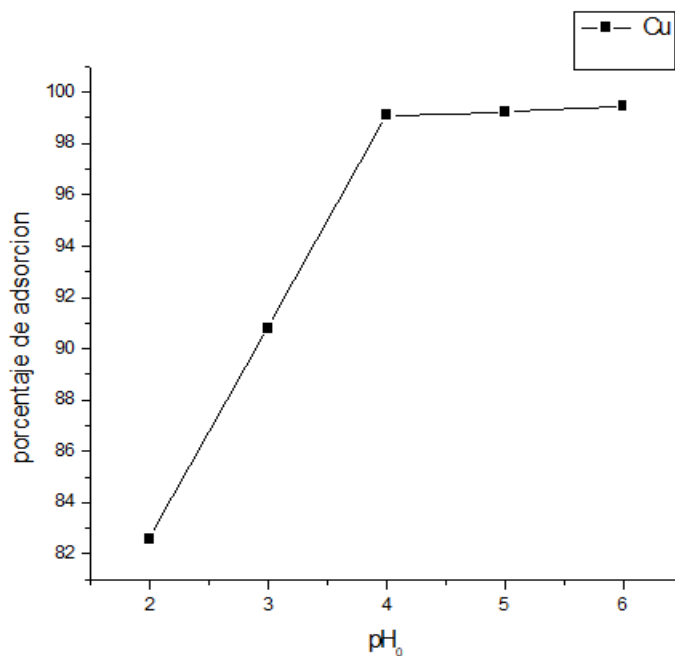
donde,  $q$  es la capacidad de carga medida expresada en [mg ion/g adsorbente mag-MnO<sub>2</sub>],  $C_i$  es la concentración inicial de la especie iónica a remover en la solución de alimentación,  $C_e$  la concentración del una vez alcanzado el equilibrio de adsorción y  $M$  la masa de adsorbente empleada en el experimento. Sin embargo, los resultados fueron expresados también mediante el porcentaje de adsorción o remoción del ion de la fase acuosa, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\%E = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \cdot 100 \quad [9]$$

En la cual  $C_i$  y  $C_e$  corresponden a las variables anteriormente descritas.

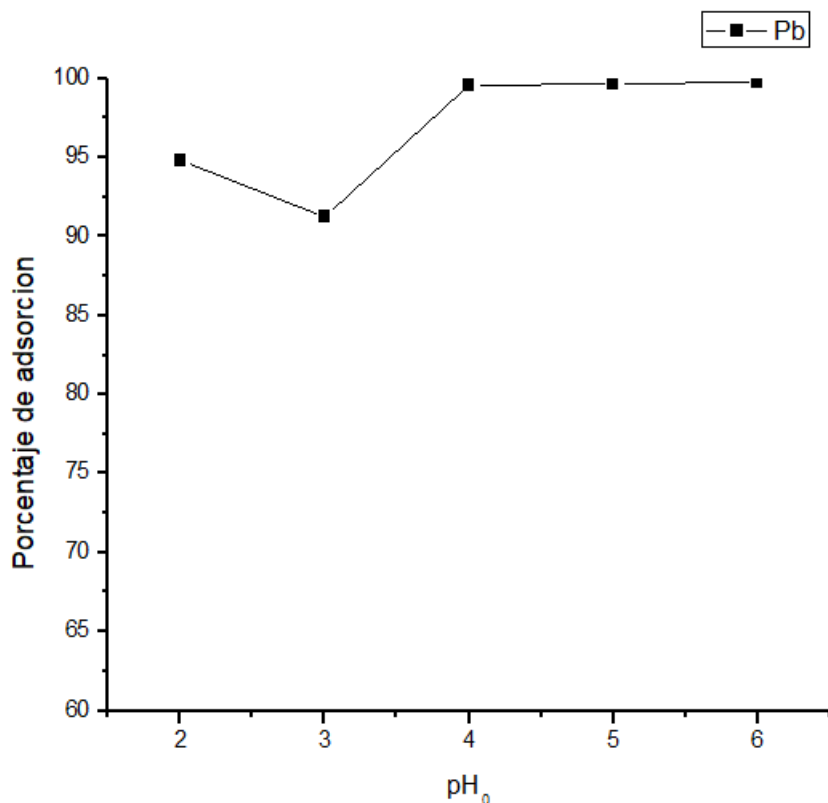
#### 4.3.2.1 Efecto del pH de la solución acuosa

En la Figura 7 se presentan los resultados alcanzados para la adsorción de Cu(II) con el compósito mag-MnO<sub>2</sub> en función del pH inicial (pH<sub>0</sub>) de la solución acuosa tratada. Se observa que la adsorción es muy buena en general y que aumenta hasta una adsorción prácticamente cuantitativa a medida que aumenta el pH inicial de la fase acuosa tratada. Bajo estas condiciones se midieron capacidades de carga entre 81,0 y 94,7 mg Cu(II) adsorbidos/g adsorbente, es decir una muy buena capacidad de carga.



**Figura 7. Adsorción de Cu(II) con el adsorbente mag-MnO<sub>2</sub> [MnO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:1/1] en función del pH inicial de la solución acuosa tratada. Concentración inicial del metal: 100 mg/L.**

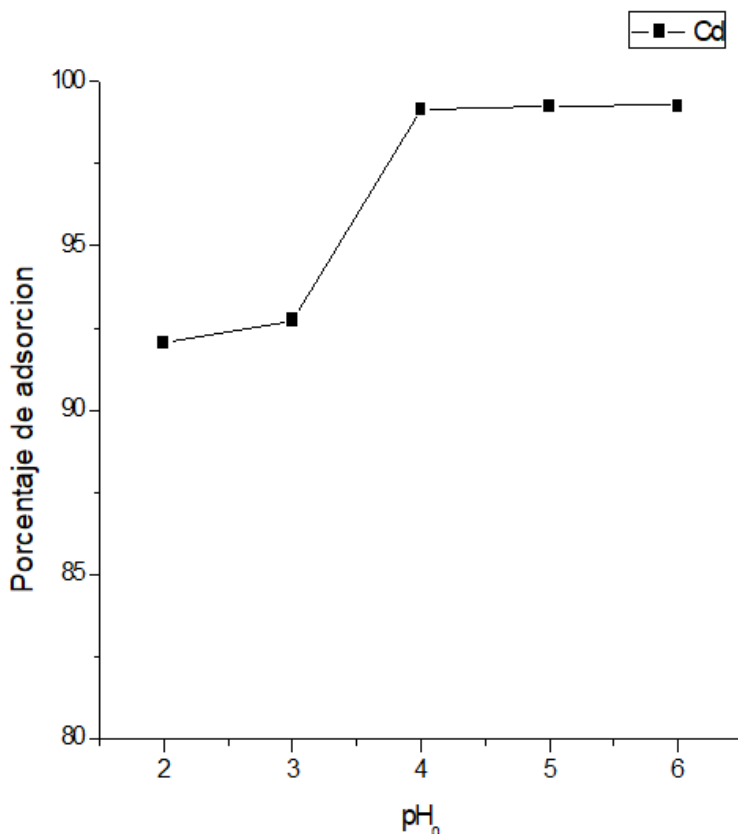
En la Figura 8 se presentan los resultados alcanzados para la adsorción de Pb(II), observándose también un aumento del grado de adsorción con el incremento del pH de la solución acuosa contactada, obteniéndose capacidades de carga máximas del orden de 99,7 mg Pb(II)/g mag-MnO<sub>2</sub>.



**Figura 8. Adsorción de Pb(II) con el adsorbente mag-MnO<sub>2</sub> [MnO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:1/1] en función del pH inicial de la solución acuosa tratada. Concentración inicial del metal: 100 mg/L**

A su vez, en la Figura 9 se presentan los resultados alcanzados para la adsorción del ion Cd(II), confirmándose que la adsorción de especies catiónicas por este adsorbente aumenta con el aumento del pH inicial de la solución acuosa, pues aumenta la

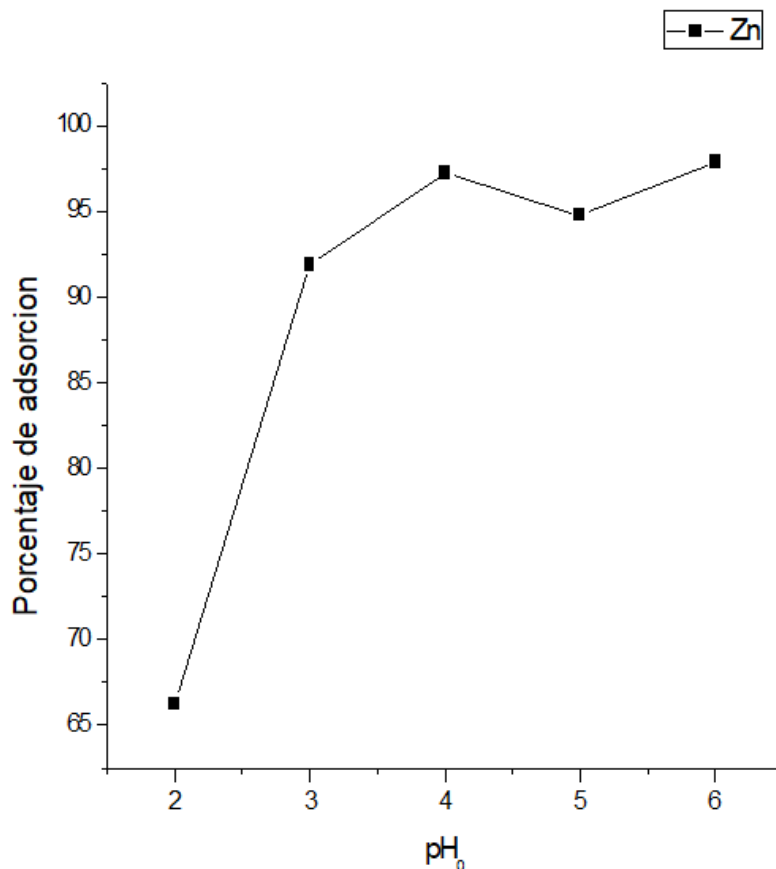
posibilidad de deprotonación de la superficie del adsorbente favoreciendo el mecanismo de quimisorción propuesto. Sin embargo, bajo ciertas condiciones de pH, la adsorción competiría con el fenómeno de precipitación de muchos iones metálicos, impidiendo su efectiva separación del agua tratada mediante magnetismo.



**Figura 9. Adsorción de Cd(II) con el adsorbente mag-MnO<sub>2</sub> [MnO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:1/1] en función del pH inicial de la solución acuosa tratada. Concentración inicial del metal: 100 mg/L**

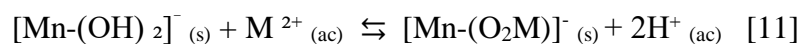
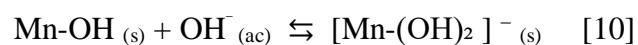
Se determinó en este caso, capacidades de carga “q” del adsorbente mag-MnO<sub>2</sub> hacia cadmio variables entre 89,3 y 95,6 mg Cd(II)/g adsorbente. En la Figura 10 se presentan los resultados alcanzados en la adsorción de Zn(II) teniendo en consideración que para

este ion, su concentración en la fase acuosa inicial fue sólo 10 mg/L empleando la misma masa de adsorbente (0,05g) que en los casos anteriores. Se observa en la Figura 10 que también se observa un incremento en la adsorción de Zn(II) con el aumento del pH inicial de la solución acuosa contactada. Sin embargo se determinó un grado de adsorción de este ion un poco menor al de los otros iones estudiados, a pesar de utilizar concentraciones iniciales mucho menores. De la misma forma, se midieron capacidades de carga variables sólo entre 6,4 y 9,4 mg Zn(II)/g mag-MnO<sub>2</sub>



**Figura 10. Adsorción de Zn(II) con el adsorbente mag-MnO<sub>2</sub> [MnO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:1/1] en función del pH inicial de la solución acuosa tratada. Concentración inicial del metal: 10 mg/L**

Todos estos resultados pueden explicarse en base al mecanismo que se propone para la adsorción de especies catiónicas con el compuesto mag-MnO<sub>2</sub>. Considerando que se determinó para este adsorbente un potencial de carga cero pH<sub>Zc</sub> de 3,0 (sección 4.2.4), sobre este grado de acidez la superficie del adsorbente óxido de manganeso del tipo hidrato se encuentra polihidroxilada, mayor cuanto mayor sea el pH de la solución acuosa tratada, produciéndose preferentemente un mecanismo de adsorción mediante intercambio catiónico, en dos etapas tal como se observa en las siguientes ecuaciones:

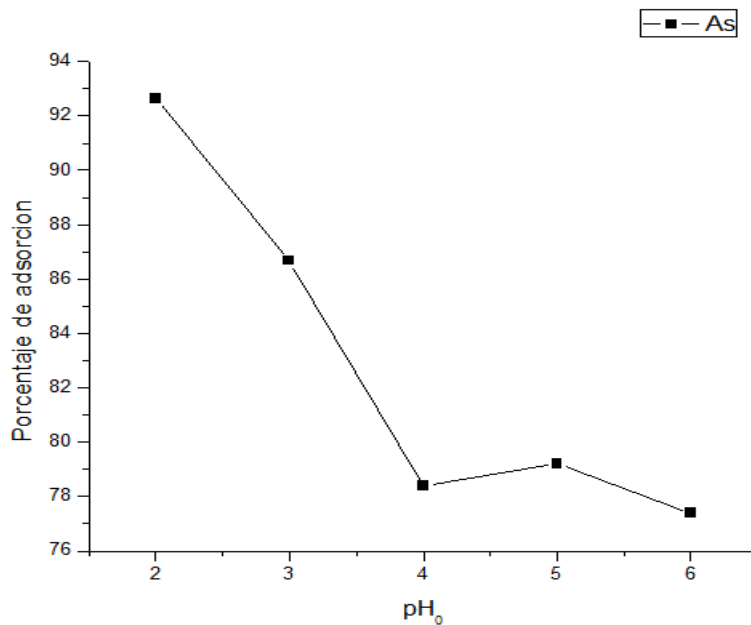


En estas ecuaciones, (s) y (ac) denotan fase sólida propia del adsorbente y fase acuosa tratada, respectivamente y M<sup>2+</sup> el ion metálico a adsorber. La especie Mn-OH(s) representa al adsorbente del tipo hidrato, el cual se polihidroxila en el rango de acidez por sobre el valor de pH<sub>Zc</sub> generándose la especie intermedia [Mn-(OH)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, tal como se ilustra en la ecuación 10. A su vez, en la ecuación 11 se representa la etapa final de la adsorción y que corresponde efectivamente a una reacción de intercambio de cationes entre el catión a adsorber y la liberación de los iones-hidrógeno hacia la fase acuosa acidificándola. Por ende, la adsorción ocurriría mediante la coordinación entre el ion metálico a adsorber y el átomo de oxígeno presente en la superficie del adsorbente, dando como resultado la liberación de los protones. Tal como se indicó anteriormente, la adsorción de especies iónicas no es posible a pH muy bajos, pues el adsorbente tiende a disolverse en contacto con soluciones muy ácidas, tal como se ha presentado anteriormente.



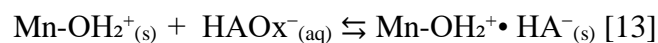
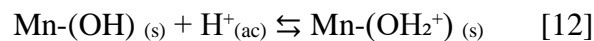
Si bien es cierto que se podría esperar un mínimo de adsorción por parte de la magnetita, el cual es finalmente también un óxido metálico, en realidad es limitada, hecho coherente con su pH<sub>zc</sub> medido experimentalmente alrededor de 6,0. Es decir, la adsorción de cationes por este óxido de hierro sólo se favorecería al contactarlo con soluciones acuosas cuyo pH fuese superior a 6,0. Los menores valores de adsorción a bajos pH, se debería a que en estas condiciones, existiría una gran protonación en la superficie del óxido adsorbente, generándose una competencia entre el ion metálico a adsorber y los protones presentes en la solución.

Distinto es el caso de la adsorción de As(V) que en solución acuosa ácida suele encontrarse formando predominantemente especies aniónicas del tipo  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^{2-}$  o  $\text{HAsO}_4^-$ . En la Figura 11 se presentan los resultados de adsorción del ion As(V) con el adsorbente mag-MnO<sub>2</sub> en función del pH inicial de la solución acuosa de alimentación. Se observa en este caso que efectivamente la adsorción de los iones arseniatos disminuye con el aumento del pH de la fase acuosa, hecho explicable por el siguiente mecanismo de adsorción propuesto:



**Figura 11. Adsorción de As(V) con el adsorbente mag-MnO<sub>2</sub> [MnO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:1/1] en función del pH inicial de la solución acuosa tratada. Concentración inicial del ion: 100 mg/L**

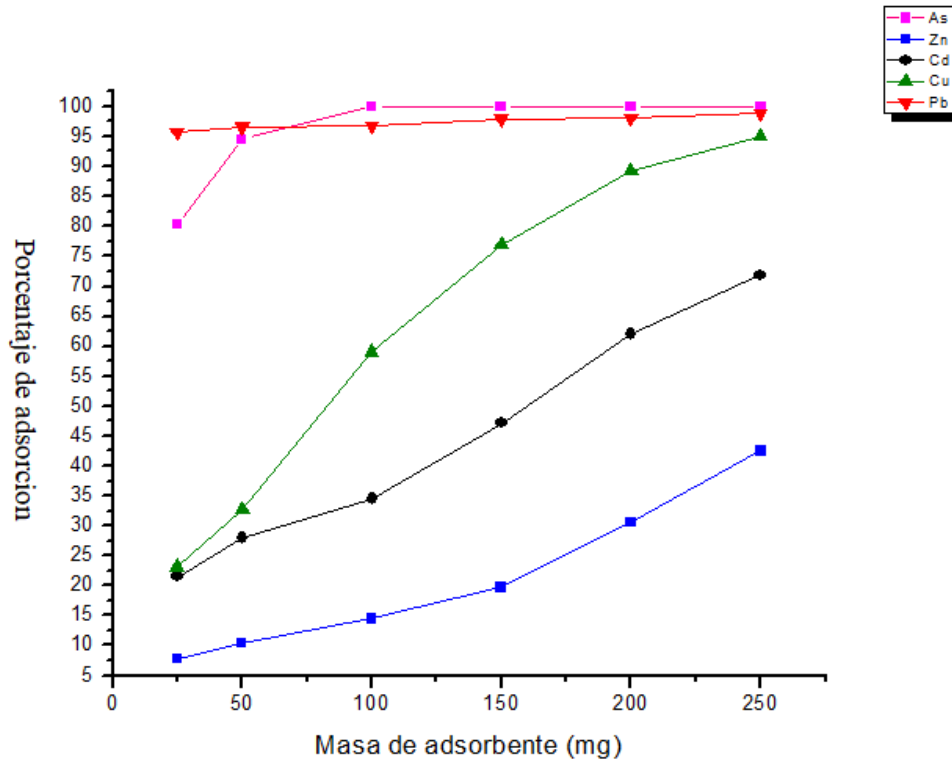
Cuando el adsorbente reacciona en soluciones acuosas con pH menor a 3,0 es decir, menor al potencial de carga cero (pH<sub>zc</sub>) medido para mag-MnO<sub>2</sub>, la superficie del adsorbente hidrato de óxido de manganeso tiende a protonarse o incluso a poliprotonarse, generando cargas positivas en su superficie, lo que facilita la adsorción de especies aniónicas mediante mecanismo de atracción electrostática y formación de pares iónicos, tal como, se muestra a continuación en las siguientes ecuaciones:



Por tanto, la disminución de la adsorción de As(V) a medida que aumenta el pH de la fase acuosa se explica pues en estas condiciones, por una parte, i) disminuye el grado de protonación de la superficie del adsorbente y porque ii) en un medio tan fuertemente ácido las especies arsenicales aniónicas factibles de ser adsorbidas se disocian menos, tendiéndose a estabilizarse la especie  $H_3AsO_4$  menos adsorbible.

#### **4.3.2.2 Efecto masa de adsorbente**

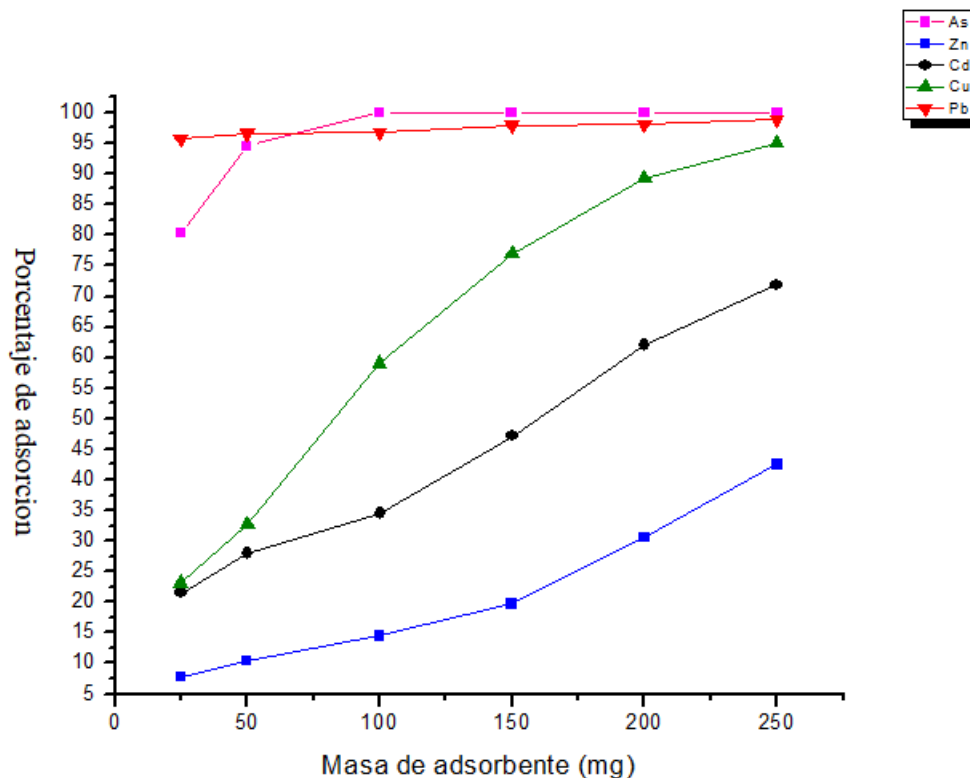
Estos experimentos fueron realizados empleando una solución acuosa que contenía los cinco iones en forma colectiva y cuyas concentraciones fueron las siguientes: : 20 mg/L Pb(II), 30 mg/L Cd(II), 100 mg/L Cu(II), 50 mg/L Zn(II) y 10 mg/L de As(V). El objetivo de este estudio es poder determinar en primera instancia si el adsorbente sintetizado mag-MnO<sub>2</sub> es capaz de remover en forma simultánea estos iones, cual es finalmente el sentido de emplearlo para descontaminar aguas ácidas de mina que contienen varios iones en forma conjunta y por sobre la norma ambiental de descarga a cuerpos de aguas continentales o marinos. Por otra parte, estos experimentos sirven para poder determinar la dosis óptima de adsorbente a contactar con la solución acuosa y que permita una buena remoción de varios o todos ellos. Considerando que se emplearon 50 mL de solución acuosa en todos los casos, se probó un rango de masa de adsorbente variable entre 25 y 250 mg. En la Figura 12 se presentan los resultados alcanzados para la adsorción de cada uno de los iones estudiados, graficando la desaparición de cada uno de ellos desde la solución acuosa  $C_{eq}/C_{in}$ , razón que representa el cociente entre la concentración del ion respectivo en el refino acuoso tras la adsorción,  $C_{eq}$ , y su contenido inicial en la fase de alimentación  $C_{in}$ .



**Figura 12. Adsorción de Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II) y As(V) desde una solución polimetálica en función de la dosis de adsorbente empleada durante la adsorción. pH inicial: 4,0**

Se aprecia obviamente que a medida que aumenta la dosis de adsorbente empleada en los experimentos, aumenta la adsorción de las cinco especies iónicas estudiadas, hecho explicable dado que para contenidos constantes de ellas en solución, a mayor masa de adsorbente es mayor el número de sitios activos disponibles para la adsorción de todos ellos. Estos resultados anticipan también que la adsorción es al menos también controlada por las reacciones químicas anteriormente propuestas entre los iones a remover y los adsorbentes, sin perjuicio que puede haber también adsorción física, tal como lo hemos determinados en otras etapas de este proyecto de investigación. En la

Figura 13 se presentan los resultados de estos experimentos pero expresados en función del % de ion removido de la fase acuosa.



**Figura 13. Variación del porcentaje de adsorción de los iones en función de la masa de adsorbente utilizado.**

Se observa en esta Figura que, independiente del contenido distinto de cada uno de los iones en la solución acuosa tratada, la adsorción de Pb(II) es predominante, alcanzándose una remoción prácticamente cuantitativa de él incluso a bajas dosis del adsorbente. Se aprecia también una buena adsorción de arsénico. A su vez, la adsorción de Cu(II) es en general superior a la de Cd(II) y a la de Zn(II), y se confirma que la adsorción de este último ion es la menos favorecida. Se midieron también en estos experimentos las respectivas capacidades de carga  $q$  de los cinco iones removidos de

la solución acuosa. Esta variable depende tanto de la concentración de cada ion en la solución acuosa inicial y el volumen de solución acuosa contactada, y depende también de la masa de adsorbente empleada en cada experimento. Es un valor referencial de la capacidad adsortiva de mag-MnO<sub>2</sub> pudiendo ser determinada la relación óptima “concentración del metal a remover/masa del adsorbente”. Es decir,  $q$  nos indicaría teóricamente la cantidad de adsorbente que se requiere para remover una determinada cantidad de iones contaminantes y sirve como indicador de comparación con otros adsorbentes, aunque esto no es absolutamente cierto, pues normalmente los experimentos entre diferentes estudios nunca son completamente comparables. En la Tabla 13 se presenta los valores de  $q_{max}$  determinados para cada ion en estos experimentos, considerando la menor dosis de adsorbente utilizada (25 mg) y el contenido inicial de cada ion en solución. También se muestra el rango de capacidad de carga medido para cada ion al variar la dosis de adsorbente entre 100 y 25 mg. Es claro que a mayor disponibilidad de adsorbente baja el valor de  $q$  al sobrar sitios activos disponibles para la adsorción. Sumando las capacidades de carga de los cinco iones estudiados se obtiene en este experimento un valor de capacidad de carga total  $q_{total}$  cercano los 123 mg iones/g adsorbente, valor que confirma la alta capacidad adsorbente del compuesto sintetizado en este estudio, superior en muchos casos a otros adsorbentes de aplicación industrial <sup>36,37</sup>).

**Tabla 13. Capacidades de carga medidas para la adsorción de los iones empleando el adsorbente mag-MnO<sub>2</sub>. Masa de adsorbente: 25 mg; pH inicial solución acuosa: 4,0**

Ion	Concentración Inicial [mg/L]	$q_{max}$ [mg ion adsorbido/g adsorbente]	Rango de $q$ empleando 100 y 25 mg de adsorbente
Cu(II)	100	44,90	28,51 – 44,90
Pb(II)	20	37,17	9,37-37,17
As(V)	10	15,60	4,83-15,60
Cd(II)	30	16,72	6,67-16,72
Zn(II)	50	9,07	4,19-9,07

### 4.3.3 Desorción de los iones adsorbidos en el adsorbente mag-MnO<sub>2</sub>

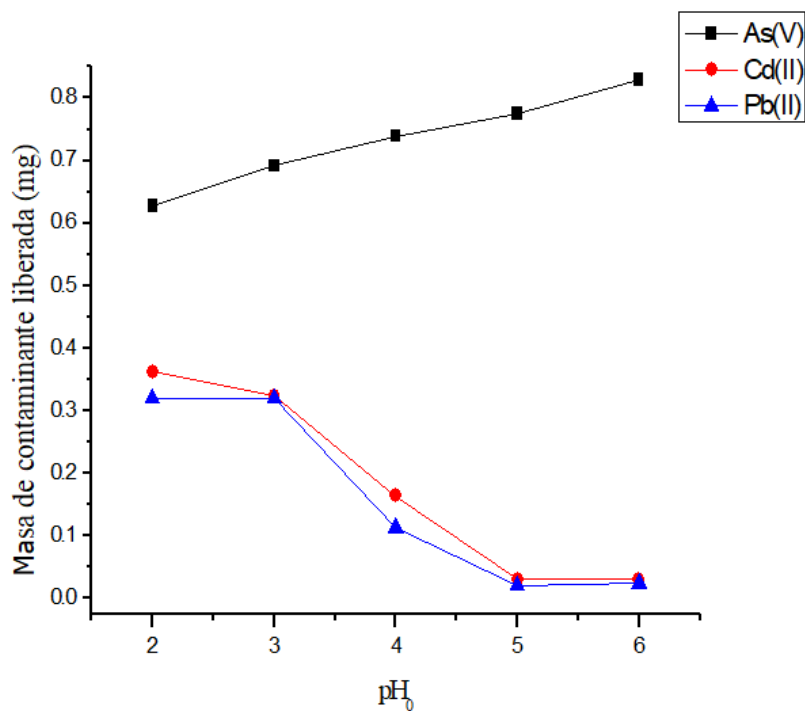
#### 4.3.3.1 Desorción de Pb(II), Cd(II) y As(V) desde el adsorbente mediante soluciones débilmente ácidas.

Uno de los principales objetivos en la síntesis de nuevos adsorbentes es estudiar su posible reciclaje para nuevas etapas de adsorción. Esto exige revisar previamente la posibilidad de desorber las especies adsorbidas en su superficie mediante soluciones acuosas apropiadas. Sin embargo, tal como se indicó anteriormente en esta Memoria, el compuesto mag-MnO<sub>2</sub> es completamente estable al contacto con soluciones cuyo pH es superior a 2 o pH 3. Una mayor acidez en la solución contactada provoca su disolución y degradación de la estructura del mismo. Dado esto, se probaron soluciones ácidas de desorción en el rango de pH inicial entre 2 y 6. Con este propósito se desarrolló una serie de experimentos en *batch* de adsorción de Pb(II), Cd(II) y As(V), los tres iones más tóxicos de los estudiados y que suelen estar presentes en solución acuosa a menores concentraciones que cobre y cinc. En primer término se procedió a saturar una masa de adsorbente inicial con estos tres iones, contactándolos con soluciones concentradas de ellos. Al finalizar la adsorción el sólido fue separado de la

solución mediante el uso del imán de neodimio y la solución resultante se filtró con el fin de determinar la concentración de los iones en ella. La concentración de los iones en todos estos experimentos en las fases acuosas iniciales y resultantes (refinos) se determinó mediante EAA. El contenido de los iones en el adsorbente se determinó mediante balance de material considerando su concentración inicial y la de equilibrio en las fases acuosas. En los experimentos de desorción se emplearon 30 mg del adsorbente saturado en los iones indicados los cuales fueron contactados con 50 mL de soluciones acuosas cuyo pH inicial fue el descrito.

Se estudiaron la influencia de dos variables en la desorción de los iones estudiados: la acidez de la solución de desorción (o solución de *stripping*) y el efecto del volumen de desorción sobre la liberación de los iones desde la estructura de los adsorbentes. Respecto al efecto del pH de la solución acuosa de desorción y considerando que a pH inferiores a 2,0 parte del extractante puede llegar a disolverse, se revisó un rango de pH inicial entre 2 y 6, acidez regulada con HCl 0,1M. En la Figura 14 se presentan los resultados de la desorción de los iones estudiados en función del pH inicial de la solución de desorción, tomando como punto de partida 30 mg del adsorbente cargados con Pb, Cd y As.





**Figura 14. Efecto del pH inicial de la fase acuosa de desorción sobre la masa removida de cada ion.**

En la Figura se observa que para los cationes Pb(II) y Cd(II), la desorción se favorece con el aumento de la acidez de la solución acuosa de desorción. Es decir se beneficia la reacción contraria a la presentada en las ecuaciones 10 y 11 de intercambio catiónico entre el metal a desorber y los iones hidrógenos presentes en la ecuación de desorción, liberando el metal en solución y regenerando el adsorbente. Sin embargo, el límite de acidez lo da la estabilidad de mag-MnO<sub>2</sub>. Por el contrario, la desorción de los iones arseniatos (AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> o HAsO<sub>4</sub><sup>-</sup>) se ve beneficiada con la disminución de la acidez de la solución acuosa al estabilizarse estas especies aniónicas a medida que nos acercamos a un rango más bien alcalino, debilitándose las fuerzas de atracción electrostáticas que mantiene unido a las especies de As(V) al adsorbente, revirtiéndose

la reacción química de adsorción presentada en la ecuación 13. Coherentemente con estos mecanismos de adsorción y desorción, se observó que cuando la favorable desorción de las especies catiónicas ocurre a menores pH, los pH de equilibrios de las soluciones aumentan levemente al disminuir los iones hidrógenos en la solución acuosa. Igualmente, en el caso de la desorción de las especies aniónicas de As(V), al aumentar la desorción a mayores pH iniciales de la fase acuosa de desorción, aumenta también el pH de equilibrio de las fases resultantes al reconstituirse el adsorbente.

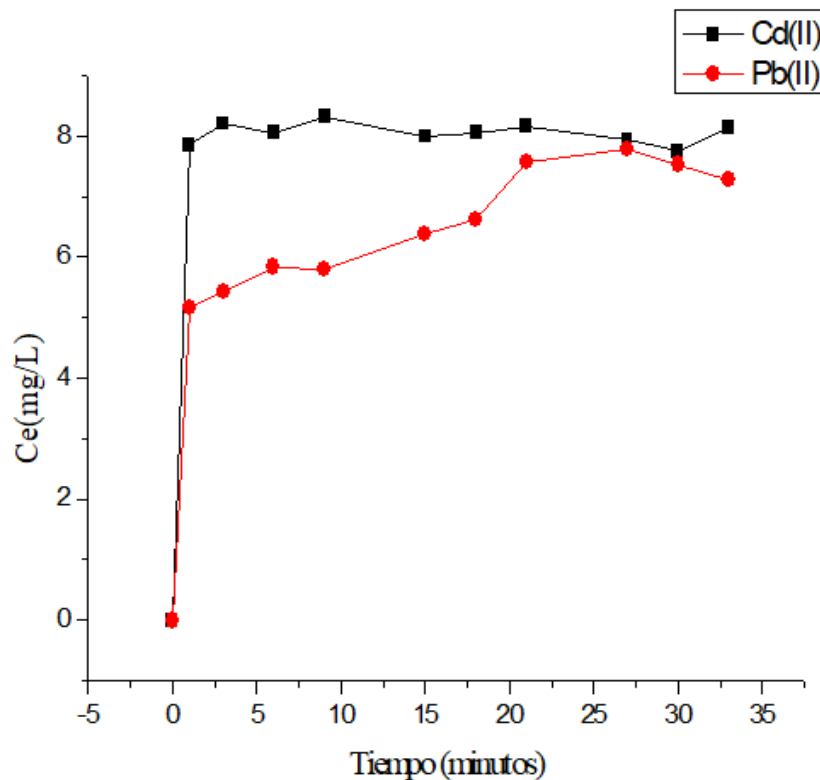
Sin embargo es posible aumentar el grado de desorción de los iones estudiados aumentando la razón masa de adsorbente/volumen de solución acuosa de desorción. Tal como se presenta en la Tabla 14, para una masa fija de adsorbente cargado con los iones Pb(II), Cd(II) y As(V), al aumentar el volumen de solución acuosa de desorción, como era de esperar, el ion desorbido se diluye en la solución acuosa, pero aumenta la masa neta de ion a desorber. El sentido de estos experimentos y poder encontrar la óptima proporción de masa de adsorbente/volumen de solución de desorción pero que provoque la máxima desorción del metal sin que este se diluya en exceso.

**Tabla 14: Efecto del volumen de fase acuosa de desorción durante el proceso de liberación de los iones metálicos. Masa de Adsorbente saturado: 30 mg**

Contaminante	pH inicial	Volumen (L)	Ce (mg/L)	Masa liberada (mg)
Pb(II)	3	0,05	10,38	0,51
	3	0,1	5,25	0,52
	3	0,15	3,65	0,54
	3	0,2	2,38	0,47
	3	0,25	2,65	0,66
Cd(II)	2	0,05	7,02	0,35
	2	0,1	5,77	0,57
	2	0,15	4,64	0,69
	2	0,2	3,58	0,71
	2	0,25	3,10	0,77
As(V)	6	0,05	2,09	0,10
	6	0,1	1,6	0,16
	6	0,15	1,54	0,23
	6	0,2	1,17	0,23
	6	0,25	0,99	0,24

#### 4.3.3.2 Cinética de desorción

Tan importante como estudiar el equilibrio de desorción de los iones adsorbidos en el compuesto mag-MnO<sub>2</sub> y el efecto que tiene la acidez de la fase acuosa de desorción, es estudiar la cinética de desorción. Obviamente cuánto más rápida sea la velocidad de desorción, mayor será el número de ciclos de adsorción que podrán realizarse con el adsorbente. En la Figura 15 se presentan los resultados de experimentos de desorción de Pb(II) y Cd(II) mediante soluciones ácidas de pH iniciales de 3 y 2 respectivamente y empleando 30 mg de adsorbente saturado en cada metal.



**Figura 15. Cinética de desorción de Pb(II) y Cd(II) con soluciones ácidas**

Se observa en la Figura que el proceso de desorción es muy rápido para  $Pb^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  alcanzándose una máxima desorción en breves minutos, desorbiéndose en ambos casos la mayor parte de los metales adsorbidos.

En estudios anteriores de este grupo de investigación, se ha comprobado que la adsorción de iones metálicos y de especies aniónicas desde adsorbentes preparados en el laboratorio del tipo microcápsulas poliméricas<sup>38)</sup> o silicatos de calcio magnetizados o no<sup>39)</sup> y óxidos de manganeso sin magnetizar<sup>25)</sup>, es gobernada por un mecanismo cinético de pseudo-segundo-orden. Sin embargo, en estos experimentos de desorción los resultados experimentales pueden explicarse de mejor forma mediante un modelo

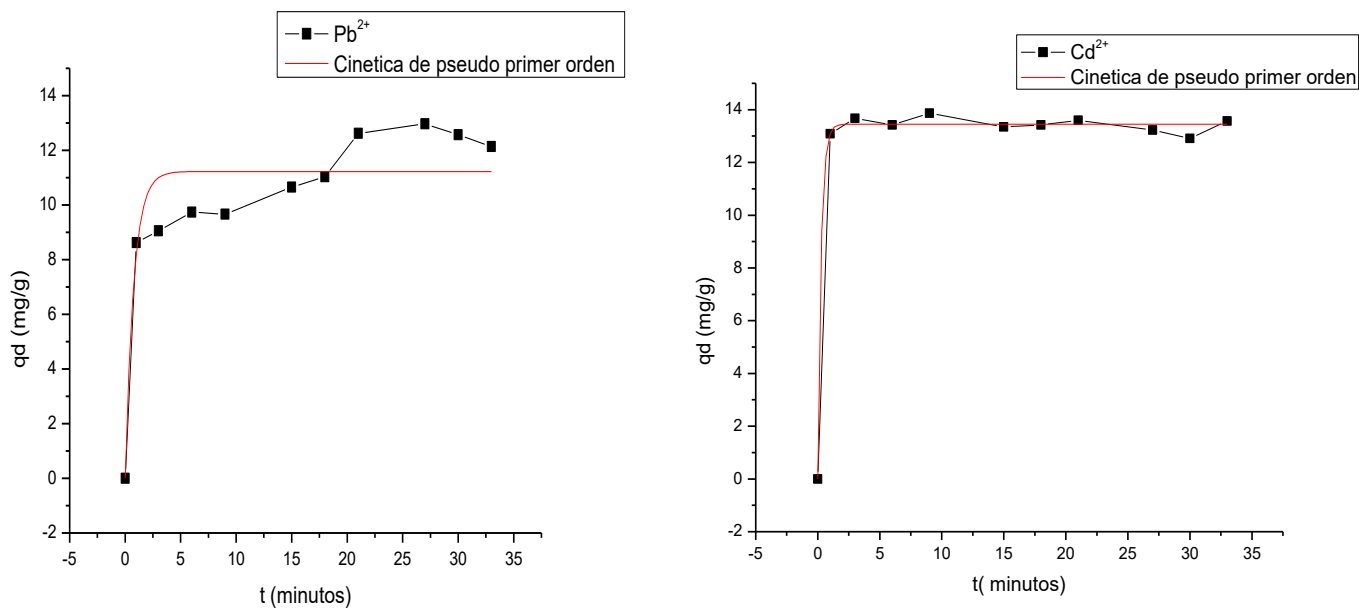
de pseudo-primero-orden, tal como lo hicieramos en un estudio anterior con otro tipo de adsorbente <sup>40)</sup>. Este modelo que fue creado para ser aplicado en sistemas sólido-líquido, considera en la etapa de desorción que los poros del adsorbente se van vaciando mediante la siguiente ecuación cinética de pseudo primer orden:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(qe - qt) \quad [14]$$

donde  $qt$  (mg/g) expresa la cantidad desorbida del ion por gramo de adsorbente a un tiempo  $t$ (min) cualquiera,  $qe$  (mg/g) representa la cantidad de los iones metalicos desorbidos en condiciones de equilibrio y  $k_1$  la constante cinética que rige el proceso. La ecuación 14 despues de ser integrada utilizando las condiciones de borde ( a  $t= 0$  ;  $q= 0$  y a  $t=t$ ;  $q=qt$ ) da paso a la siguiente ecuación final:

$$qt = qe(1 - e^{(-k_1 \cdot t)}) \quad [15]$$

Por tanto, al aplicar este modelo a la etapa de desorción, se considera una cinética de primer orden de liberación o vaciamiento de los sitios activos presentes en el adsorbente al contactarlo con la solución ácida<sup>41)</sup>. En la Figura 16a y la Figura 16b se presentan las curvas que representan las isothermas de desorción de pseudo-primero-orden para Pb(II) y Cd(II), respectivamente. En ellas se ha graficado la ecuación 15 en la cual los puntos representan los valores experimentales y las líneas continuas los calculados por este modelo cinético de desorción. En la ordenada se ha graficado el valor  $q_d$  que representa la habilidad de desorción en términos de mg del ion desorbidos/g de adsorbente en función del tiempo.



**Figura 16. Modelo cinético de desorción de pseudo-primero-orden: (a) Pb(II); (b) Cd(II)**

De la Figura 16 se aprecia que este modelo de desorción ajustó mejor los valores experimentales para Cd(II) que para Pb(II), siendo ambos procesos de desorción muy rápidas. En la Tabla 15 se presentan los parámetros cinéticos calculados por el modelo de desorción de pseudo-primero-orden para ambos iones metálicos desde el adsorbente mag-MnO<sub>2</sub>. En ella se incluyen los estadígrafos  $R^2$  que corresponden al coeficiente de regresión de este modelo no-lineal y  $X^2$  que representa el error experimental o la diferencia entre el valor experimental de  $q$  y el calculado por el modelo. Por tanto, a menor valor de  $X^2$  mejor es el ajuste del modelo. Los parámetros fueron evaluados usando la rutina de iteración de regresión no-lineal de Levenberg-Marquardt<sup>42)</sup>.

**Tabla 15. Parámetros cinéticos de desorción calculados por el modelo de pseudo-primer-orden.**

Ion metálico	$q_e$ (mg/g)	$k_1$ (g/mg.m)	$R^2$	$X^2$
Pb(II)	11,22	1,30	0,859	1,8450
Cd(II)	13,44	3,61	0,995	0,0679

De los valores de la Tabla 15 se observan valores aceptables para  $R^2$  y  $X^2$  para la desorción de ambos iones metálicos lo que valida el ajuste de este modelo teórico. Por otra parte, se confirma un mejor ajuste para Cd(II) y una mayor constante cinética de primer orden en la desorción. Se intentó aplicar un modelo cinético de desorción de pseudo-segundo-orden, pero el ajuste en general fue menor.

## 5 CONCLUSIONES

---

De los resultados expuestos y su correspondiente análisis es posible concluir lo siguiente:

1. Empleando un método de precipitación oxidativa en medio básico se sintetizó en forma eficiente, cuantitativa y reproducible el adsorbente dióxido de manganeso con propiedades magnéticas (mag-MnO<sub>2</sub>) a partir de MnO<sub>2</sub> y magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) preparada previamente. La síntesis de magnetita fue superior al 90% y la del compuesto adsorbente mayor al 96%. En base a resultados previos se preparó un adsorbente en la proporción MnO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:1/1.

2. El adsorbente fue caracterizado empleando diferentes metodologías. Imágenes SEM y TEM señalan un grado de cristalinidad en el sólido atribuida a la presencia de la magnetita, la cual conformaría el núcleo del adsorbente, el cual estaría recubierto por capas amorfas de MnO<sub>2</sub>, hecho confirmado por análisis de difracción de rayos X. Se observan aglomerados de partículas con tamaños variables entre 60 y 130 nm, propio de un rango de nanopartículas. Análisis de porosimetría BET indican que el adsorbente posee un área superficial entre 80-90 m<sup>2</sup>/g con un gran número importante de sitios activos para el proceso de adsorción. Se determinó un potencial de carga cero aproximado de 3,0 para este adsorbente sintetizado y de 6,0 para la magnetita. A su vez, este compuesto sintetizado presentó un valor de saturación magnética del orden de los 60 emu/g y el adsorbente MnO<sub>2</sub> magnetizado de 53,3 emu/g debido al recubrimiento con dióxido de manganeso en torno a la magnetita, sin embargo este valor es suficientemente alto para permitir su separación de la solución acuosa tratada al introducir el magneto de neodimio. El análisis de magnetismo demostró también



que las nanopartículas del adsorbente poseen coercitividad cero, es decir, presentan características de ser superparamagnéticas. La composición química de mag-MnO<sub>2</sub> indicó contenidos de Mn del 14,57 % y para Fe de 53,90 %, la cual se correlaciona con la preparación de un adsorbente de composición MnO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en una proporción 1:1, presentando una estabilidad química al contactarlo con soluciones acuosas cuyo pH es superior a 2,0.

3. Pruebas de adsorción desde soluciones acuosas con este adsorbente, reflejan que en el caso de las especies catiónicas Pb(II), Cd(II), Cu(II) y Zn(II), la adsorción aumenta al aumentar el pH inicial de la fase acuosa, hecho coherente con el mecanismo de adsorción de intercambio catiónico propuesto, entre el metal y los iones hidrógeno presentes en la superficie del adsorbente y coherentemente también con el potencial zeta medido para el adsorbente preparado. A su vez, la adsorción de As(V) cuyas especies iónicas predominantes son del tipo arseniatos, la adsorción aumentó a pH inferiores al potencial de carga cero, dada la protonación de la superficie del adsorbente en esta condición, lo que facilita la adsorción de especies aniónicas mediante mecanismo de atracción electrostática y formación de pares iónicos. La adsorción de todas las especies iónicas aumentó al incrementar la masa de adsorbente utilizada al aumentar la cantidad de sitios activos disponibles para la adsorción.

4. Se midió la selectividad que presenta este adsorbente hacia los cinco iones estudiados, a partir de una solución polielemental, que los contenía en diferentes concentraciones. Se observó en general una mayor adsorción hacia Pb(II) respecto a los otros iones estudiados. La serie de capacidad de remoción de iones metálicos de este adsorbente sería la siguiente: Pb >> Cu > Cd ≈ Zn. También se observó una buena adsorción de As. Sin embargo, en general, la adsorción colectiva del óxido de

manganeso magnetizado es muy alta, especialmente a bajas concentraciones de estos iones en aguas de mina, obteniéndose en muchos casos factores de selectividad  $\alpha$  en un rango entre 0,7 y 2 que confirman este hecho. Al haber un menor número de sitios activos de adsorción, estos serían ocupados preferentemente por los iones hacia los cuales el adsorbente presenta una mayor afinidad.

5. Los estudios de desorción realizados con los iones Pb(II), Cd(II) y As(V) desde el adsorbente, indicaron que la desorción de Pb(II) y Cd(II) se beneficia con el aumento de la acidez de la solución acuosa de desorción, al retrotraerse el mecanismo propuesto de intercambio catiónico de adsorción, liberándose los iones en solución y regenerando de paso el adsorbente. Sin embargo, el límite de acidez lo da la estabilidad de mag-MnO<sub>2</sub>. Por el contrario, la desorción de los iones arseniatos se beneficia con la disminución de la acidez de la solución acuosa al estabilizarse estas especies aniónicas en un rango más bien alcalino, debilitándose las fuerzas de atracción electrostáticas que las mantiene unidas al adsorbente. Al aumentar el volumen de solución acuosa de desorción, el ion desorbido se diluye en la solución acuosa, pero aumenta la masa neta de ion removida.

6. Como conclusión global de esta Memoria, podemos señalar que mag-MnO<sub>2</sub> es un adsorbente promisorio para su empleo en el tratamiento de soluciones acuosas contaminadas con especies iónicas.

## 6 Bibliografía

1. Minería Chilena. 2018. Estudio de Plusmining e ICA señala que la minería ha generado el 7,8% de los ingresos fiscales desde 1990. [en línea]. Minería chilena, información confiable y oportuna.9 de abril. 2018. <<http://www.mch.cl/2018/04/09/estudio-plusmining-e-ica-senala-la-mineria-ha-generado-78-los-ingresos-fiscales-desde-1990/>> [consulta: 15 de octubre 2018].
2. Ministerio de minería. 2018. Minería en números. [en línea]. <<http://www.minmineria.gob.cl/con-mineria-se-aprende/mineria-en-numeros/>> [consulta: 18 de octubre 2018].
3. Gobierno de Chile, Ministerio de minería. 2000. Acuerdo de producción limpia “ sector gran minería”. [en línea] <[http://biblioteca.unmsm.edu.pe/redlieds/Recursos/archivos/MineriaDesarrolloSostenible/ProduccionLimpia/Acuerto\\_Prod.pdf](http://biblioteca.unmsm.edu.pe/redlieds/Recursos/archivos/MineriaDesarrolloSostenible/ProduccionLimpia/Acuerto_Prod.pdf)> [consulta 21 de octubre 2018].
4. Subsecretaría de economía. Consejo nacional de producción limpia 2002. Conceptos claves.[ en línea]. Santiago de Chile. Pagina 8. <[http://biblioteca.unmsm.edu.pe/redlieds/Recursos/archivos/MineriaDesarrolloSostenible/ProduccionLimpia/Acuerto\\_Prod.pdf](http://biblioteca.unmsm.edu.pe/redlieds/Recursos/archivos/MineriaDesarrolloSostenible/ProduccionLimpia/Acuerto_Prod.pdf)> [10 de octubre del 2018]
5. Subsecretaría de economía. Consejo nacional de producción limpia 2002. Fuentes, mecanismos y etapas de generación de drenaje ácido.[ en línea]. Santiago de Chile. Pagina 10.

- [http://biblioteca.unmsm.edu.pe/redlieds/Recursos/archivos/MineriaDesarrolloSostenible/ProduccionLimpia/Acuerdo\\_Prod.pdf](http://biblioteca.unmsm.edu.pe/redlieds/Recursos/archivos/MineriaDesarrolloSostenible/ProduccionLimpia/Acuerdo_Prod.pdf)> [10 de octubre del 201]
6. Subsecretaria de economía. Consejo nacional de producción limpia 2002. Fuentes, mecanismos y etapas de generación de drenaje ácido.[ en línea]. Santiago de Chile. Pagina 8.  
[http://biblioteca.unmsm.edu.pe/redlieds/Recursos/archivos/MineriaDesarrolloSostenible/ProduccionLimpia/Acuerdo\\_Prod.pdf](http://biblioteca.unmsm.edu.pe/redlieds/Recursos/archivos/MineriaDesarrolloSostenible/ProduccionLimpia/Acuerdo_Prod.pdf)> [10 de octubre del 2018].
  7. Subsecretaria de economía. Consejo nacional de producción limpia 2002. Manejo y control del drenaje ácido. Tratamiento activo. [en línea]. Santiago de Chile. Páginas 55-57.  
[http://biblioteca.unmsm.edu.pe/redlieds/Recursos/archivos/MineriaDesarrolloSostenible/ProduccionLimpia/Acuerdo\\_Prod.pdf](http://biblioteca.unmsm.edu.pe/redlieds/Recursos/archivos/MineriaDesarrolloSostenible/ProduccionLimpia/Acuerdo_Prod.pdf)> [10 de octubre del 2018].
  8. Subsecretaria de economía. Consejo nacional de producción limpia 2002. Manejo y control del drenaje ácido. Tratamiento activo.[en línea]. Santiago de Chile. Páginas 57-58.  
[http://biblioteca.unmsm.edu.pe/redlieds/Recursos/archivos/MineriaDesarrolloSostenible/ProduccionLimpia/Acuerdo\\_Prod.pdf](http://biblioteca.unmsm.edu.pe/redlieds/Recursos/archivos/MineriaDesarrolloSostenible/ProduccionLimpia/Acuerdo_Prod.pdf)> [10 de octubre del 2018].
  9. Parada, F.; Dreisinger, D.; Wilkomirsky, I., Evaluación de resinas de intercambio iónico para control de hierro en soluciones de electro-obtención de cobre. *Revista de metalurgia* **46**, 331-339 (2010).
  10. Caviedes, D.; Muñoz, R.; Perdomo, A., Tratamiento para la remoción de metales pesados. *Revista ingeniería y región* , **13**, 73-90 (2015).

11. Tripathy, S.; Sarangi, K., Extraction of Cadmium (II) by supported liquid membrane using TOPS-99 as mobile carrier, *Separation Science and Technology* **37**, 112-119 (2002).
12. Valenzuela, F.; Cabrera, J.; Basualto, C.; Sapag, J., Separation of Zinc ions from an Acidic Mine Drainage using a Stirred Transfer Cell-Type Emulsion Liquid Membrane Contactor, *Separation science and technology* **42**, 363-377 (2007).
13. Fan, H.; Anderson, P., Copper and cadmium removal by Mn oxide- coated granular activated carbon. *Separation and Purification Technology* **45**, 61-67 (2005).
14. Huang, S.-H.; Chen, D.-H., Rapid Removal of Heavy Metal Cations and Anions from Aqueous Solutions by an Amino-Functionalized Magnetic Nano-Adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* **163**, 174-179 (2009).
15. Aksu, Z.; Acikel, J., Equilibrium modelling of individual and simultaneous biosorption of chromium (VI) and nickel (II) onto dried activated sludge. *Water Research* **36**, 3063-3073 (2002).
16. Han, R.; Zou, W.; Li, H.; Li, Y.; Shi, J., Copper(II) and lead(II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite. *Journal of Hazardous Materials* **137** , 934-942 (2006).
17. Peric, J.; Trgo, M., Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite a comparison of adsorption isotherms. *Water Research* **38**, 1893-1899 (2004).
18. Leyva, R.; Rangel, J., Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution onto activated carbon. *Water Science and Technology* **35**, 205-211 (1997).

19. Peng, X.; Luan, Z., Carbon nanotubes-iron oxides magnetic composites as adsorbent for removal of Pb(II) and Cu(II) from water, *Carbon* **43**, 880-883 (2005).
20. Kim Eun-Ju.; Lee Chung-Seop.; Chang Yoon-Seok., Hierarchically Structured Manganese Oxide-Coated Magnetic Nanocomposites for the Efficient Removal of Heavy Metals Ions from Aqueous Systems. *ACS. Applied materials & interface* **5**, 9628-9634 (2010).
21. Anderson, M.; Rubin, A. 1981. Adsorption of Inorganic at Solid Liquid Interfaces. Ann Arbor Science Publishers. Capitula 1.
22. Havelcova, M.; Mizera, J.; Sykorova, I.; Pekar, M., Sorption of metal ions on lignite and the derived humic substances, *Journals of Hazardous Materials* **161**, 559-564 (2009).
23. Gonzales, P. 2015. Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso (IV) con propiedades magnéticas y su aplicación como adsorbente en el tratamiento de drenajes ácidos de mina. (DAM) en Chile. Memoria de Químico. Santiago, Chile. Universidad de Chile, Facultad de química y farmacia.
24. Briso, A.; Quintana, G.; Ide, V.; Basualto, C.; Molina, L.; Montes, G.; Valenzuela, F., Integrated use of magnetic nanostructured calcium silicate hydrate and magnetic manganese dioxide adsorbents for remediation of an acidic mine water. *Journal of Water Process Engineering* **25**, 247-257 (2018).

25. Basualto C., González P., Briso A., Barrera K., Ide V., Araya M., Montes-Atenas G.,Valenzuela F. Synthesis and use of nanomagnetic MnO<sub>2</sub> adsorbent for removing Pb(II) and Cd(II) ions from acid aqueous solutions. *Desalination and water treatment* **70**, 175-182 (2017).
26. Kanungo, S.; Tripathy, S., Adsorption of Co, Ni, Cu and Zn on hydrous manganese dioxide from complex electrolyte solutions resembling sea water in major ion content. *Journal of Colloid and Interface Science* **269**, 1-10 (2004).
27. Murray, J., The surface chemistry of hydrous manganese dioxide, *J. Colloid Interface Sci.* **46**, 357-371 (1974).
28. Gonzales, P. 2015. Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso (IV) con propiedades magnéticas y su aplicación como adsorbente en el tratamiento de drenajes ácidos de mina. (DAM) en Chile. Memoria de Químico. Santiago, Chile. Universidad de Chile, Facultad de química y farmacia.
29. Fenga, L.; Caoa, M.; Maa, X.; Zhua, Y.; Hua, C., Superparamagnetic High-Surface-area Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as adsorbents for arsenic removal. *Journal of Hazardous Materials* **217**, 439-446 (2002).
30. Kourikas, K.; Vakros, J., Potentiometric Mass Titrations: Experimental and Theoretical establishment of a new technique for determining the Point of Zero Charge (PZC) of Metal (Hydr)Oxides. *The journal of Physical Chemistry* **107**, 9441-9451 (2003).
31. Calderon, C.; Franzreb,M.; Valenzuela, F.; H.Holl, W., Magnetic Manganese dioxide as an amphoteric adsorbent for removal oh harmful inorganics contaminant from wáter. *Reactive & Functional Polymers* **70**, 516-520 (2010).

32. Schoonen, M., Calculation of the point of zero charge of Metal- Oxides. *Geochimica et Cosmochimica acta* **58**, 2845-2851(1994).
33. Vanegas, M.; Vázquez,V.; Moscoso,D.; Cruzat, C., Síntesis y caracterización de nanopartículas magnéticas del tipo Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, efecto del pH en la dispersión y estabilización en soluciones acuosas. *MASKANA* **5**, 43-55 (2014).
34. Greenwood, R.;Kendall, K., Electroacoustic studies of moderately concentrated colloidal suspensions. *Journal of the European Ceramic Society* **19**, 479-488 (1999).
35. Morel, M. Síntesis de nanocompuestos magnéticos con polímeros conjugados: Estudio de sus propiedades magnéticas y ópticas. Universidad de Chile, Santiago, Chile, 2013.
36. Briso, A. 2017. Síntesis y caracterización de un 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. Memoria de Químico. Santiago, Chile. Universidad de Chile, Facultad de química y farmacia.
37. Briso, A.; Quintana, G.; Ide, V.; Basualto, C.; Molina, L.; Montes, G.; Valenzuela, F., Integrated use of magnetic nanostructured calcium silicate hydrate and magnetic manganese dioxide adsorbents for remediation of an acidic mine water. *Journal of Water Process Engineering* **25**, 247-257 (2018).
38. Valenzuela F., Valdés A., Ide V., Basualto C., Sapag J., Araneda C. Equilibrium, kinetic and thermodynamic analysis of Cd(II) sorption from aqueous solutions using polymeric microcapsules containing an acidic



- organophosphonic extractant. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. **30**, 422-430 (2012).
39. Barrera K., Briso A, Ide V., Martorana L., Montes G., Basualto C., Borrmann T., Valenzuela F. Treatment of acidic mine drainage in an adsorption process using calcium silicate modified with Fe(III). *Hydrometallurgy* **172**, 19-29 (2017).
40. Flores, C. 2014. Estudio de desorción de iones metálicos complejados y microencapsulados en matrices poliméricas mediante reactores del tipo columnas continuas. Memoria de Químico. Santiago, Chile. Universidad de Chile, Facultad de química y farmacia.
41. Barassi, G.2008. Estudio cinético y de equilibrio de extracción de cromo (VI) desde soluciones acuosas en batch y columnas rellenas con microcápsulas que contienen aliquat 336 como extractante. Memoria de Químico. Santiago, Chile. Universidad de Chile, Facultad de química y farmacia.
42. Espinosa-Paredes, G.; Vásquez, A., Aplicaciones de programación no lineal. Editorial Omniscience: México, 2016.