

UCH-FC  
C. Ambiental  
B 826  
C.1



FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE CHILE

**“MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE UNA ZEOLITA DE ORIGEN NATURAL  
PARA SU APLICACIÓN COMO REMEDIADOR AMBIENTAL DE SULFATO”**

Seminario de Título entregado a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de:

**QUÍMICO AMBIENTAL**

**CAMILA TIHARE BRAVO GONZÁLEZ**

Director de Seminario de Título: Dra. Carmen Pizarro Arriagada

Profesor Patrocinante: Dra. Marcela Urzúa Acevedo

Agosto de 2013

Santiago – Chile



## INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TÍTULO

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Chile que el Seminario de Título, presentado por el candidato:

**CAMILA TIHARE BRAVO GONZÁLEZ**

“MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE UNA ZEOLITA DE ORIGEN NATURAL PARA SU APLICACIÓN COMO REMEDIADOR AMBIENTAL DE SULFATO”

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de Químico Ambiental

### COMISIÓN DE EVALUACIÓN

*Dra. Carmen Pizarro Arriagada*  
**Director Seminario de Título**

*Dra. Marcela Urzúa Acevedo*  
**Profesor Patrocinante**

*Dra. Mónica Antilén Lizana*  
**Corrector**

*Dr. Hernán Ríos Peña y Lillo*  
**Corrector**

Se muestran cuatro firmas manuscritas sobre líneas horizontales. A la derecha de las firmas se encuentra un sello circular que dice "FACULTAD DE CIENCIAS", "BIBLIOTECA CENTRAL" y "U. DE CHILE".

Santiago de Chile, agosto de 2013

## CAMILA TIHARE BRAVO GONZÁLEZ



Camila nació un 23 de septiembre de 1986 en la ciudad de Santiago. Comenzó su vida escolar el año 1992 en el colegio Institución Teresiana, lugar que acogió los mejores momentos de su infancia y al cual le debe una gran formación valórica. Fue una persona muy ligada al deporte y las artes, pero siempre mantuvo una inquietante curiosidad por el mundo de la ciencia. En el año 2002 llegó al Colegio San Cristobal College, donde tuvo sus primeros acercamientos a la química y conoció personas maravillosas que la acompañan hasta el día de hoy. Su interés por la investigación y el medio ambiente creció con el tiempo hasta que en el año 2005 decidió entregar su vida a la ciencia ingresando a la carrera de Química Ambiental en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile. Sus estudios le otorgaron valiosas herramientas que le permitieron aplicar sus conocimientos a la optimización de métodos para la determinación de contaminantes acuosos en el Centro Nacional del Medio Ambiente (CENMA), lugar que la acogió para llevar a cabo su unidad de investigación. Posteriormente, desarrolló el

presente Seminario de Título en el Laboratorio de Suelos y Medioambiente de la Universidad de Santiago de Chile, donde estudió las condiciones para crear un remediador ambiental de sulfato que aporte una solución eficiente a una problemática ambiental vigente. Hoy, Camila espera transformarse en una profesional capaz de aplicar sus conocimientos y curiosidad para abordar los desafíos científicos y ambientales del país, siempre con el deseo de continuar sus estudios, ampliar su experiencia y abrirse al mundo.





*A los que buscan  
aunque no encuentren.*

*A los que avanzan  
aunque se pierdan.*

*A los que viven  
aunque se mueran.*

*Mario Benedetti.*



## AGRADECIMIENTOS

Mis más profundos agradecimientos a todo el equipo de trabajo del Laboratorio de Suelos y Medioambiente de la Universidad de Santiago de Chile, en especial a la directora del presente Seminario de Título, la Dra. Carmen Pizarro, quien además de entregarme su confianza, me brindó apoyo y una dedicación única y constante. De la Dra. Pizarro no sólo obtuve valiosas enseñanzas del ámbito científico, sino también enseñanzas de vida que me motivan a ser además de buena profesional, una mejor persona. A los Doctores Mauricio Escudey, Nicolás Arancibia, Juan Enrique Förster, María Angélica Rubio, Marcia Cazanga, Mónica Antilén y a las alumnas de doctorado Karen Manquían y Marlén Gutierrez, por toda la ayuda, orientación y acogida, que fueron fundamentales en el desarrollo de la presente investigación. A mis compañeros de laboratorio, Naty, Vanti, Noe, Alex, Eli, Dany, Pame, Claudia, Lore y Andrea a quienes debo lo agradable, entretenida e interesante que fue esta etapa.

A todo el cuerpo académico de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, por las enseñanzas y herramientas que me brindaron durante la carrera y por su apoyo en este proceso de titulación. A la profesora y Jefa de Carrera Sylvia Copaja, por la paciencia y comprensión que tuvo conmigo durante los pasos finales de este proceso.

Al Proyecto BASAL FB-0807 del Centro para el Desarrollo de la Nanociencia y la Nanotecnología (CEDENNA) por otorgar el financiamiento necesario para llevar a cabo la presente investigación.

A mis amigos de carrera, Manzano, Juanin, Vitoco, Pancho, Carol, Sofi, Consue, por hacer de la etapa universitaria toda una era, llena de risas y anécdotas que marcaron estos años con recuerdos maravillosos que me harán sonreír toda la vida. Agradezco al campus Juan Gómez Millas, a sus pastos, sus gradas, sus salas de clases, sus árboles y murales, por acoger todos esos buenos momentos y adornar e inspirar mi vida universitaria.

A todos los que de cierta forma me ayudaron en esta etapa. A mis amigas y amigos, Xime, Lore, Lesly, Ivi, Marcelo y Nacho, por brindarme la mejor compañía durante esta vida de aventuras. En especial, mi más grande y emotivo agradecimiento a la Romi, la Dany, la Lita y el Chino, por su apoyo incondicional en los peores momentos, por creer en mí y enseñarme a seguir adelante. Deben saber que si están leyendo esto es gracias a ellos, y estaré en deuda por siempre. Los amo con todo mi corazón.

Gracias infinitas a mi mamá por su esfuerzo, cariño y preocupación, y a mis abuelos por confiar en tanto en mí y regalarme como nadie. Por último, quiero agradecer a mis hermanos, por hacer de esta vida algo tan lindo, por ser la fuerza que tengo para enfrentar todo, y la razón por la que siempre intentaré ser mejor. A ustedes dedico este y todos los logros que consiga en mi vida, porque todo es por y para ustedes. Nunca lo olviden.

Y a ti, Seba, por ser lo mejor y lo peor, por la felicidad y la enseñanza. Por ser todo, por ser vida.

## INDICE DE CONTENIDOS

<b>RESUMEN.....</b>	<b>xvii</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>xix</b>
<b>I. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Antecedentes Generales.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2. Fundamento Teórico.....</b>	<b>5</b>
1.2.1. Sulfato.....	5
1.2.1.1. Fuentes de Sulfato en el Agua.....	5
1.2.1.2. Efectos del Sulfato en la Salud y el Medio Ambiente.....	7
1.2.1.3. Aspectos Normativos.....	8
- Normativa Chilena.....	8
- Normativa Internacional.....	9
1.2.1.4. Técnicas de Abatimiento de Sulfato.....	10
1.2.2. Zeolitas Naturales.....	12
1.2.2.1. Estructura y Clasificación de las Zeolitas Naturales.....	13
1.2.2.2. Propiedades y Aplicaciones de las Zeolitas Naturales.....	16
1.2.3. Zeolitas Modificadas.....	18
1.2.4. Adsorción.....	20
1.2.4.1. Otros Factores que Influyen en los Procesos de Adsorción.....	24
1.2.4.2. Importancia de la Adsorción en Zeolita.....	25
1.2.4.3. Modelos de Adsorción.....	25
- Modelo de Freundlich.....	26
- Modelo de Langmuir.....	27
<b>1.3. Hipótesis.....</b>	<b>29</b>

<b>1.4. Objetivos.....</b>	<b>29</b>
1.4.1. Objetivo General.....	29
1.4.2. Objetivos Específicos.....	30
<b>II. MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>	<b>31</b>
2.1. Equipos e Instrumentos.....	31
2.2. Procedimiento Experimental.....	32
2.2.1. Muestra.....	32
2.2.1.1. Obtención de la Muestra de Zeolita Natural.....	32
2.2.1.2. Cuarteo de la Muestra.....	33
2.2.2. Caracterización de la Zeolita Natural.....	33
2.2.2.1. Medición de pH.....	33
2.2.2.2. Área Superficial Específica (Método EGME).....	34
2.2.2.3. Análisis Químico Total.....	35
2.2.2.4. Difracción de Rayos X.....	35
2.2.2.5. Análisis Granulométrico (Método de la Pipeta).....	36
2.2.2.6. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	38
2.2.2.7. Determinación del Punto Isoeléctrico (PIE).....	38
2.2.3. Pre-tratamiento de la Muestra de Zeolita Natural.....	39
2.2.3.1. Lavado con Agua Bidestilada.....	39
2.2.3.2. Homoionización.....	39
2.2.4. Modificación Superficial de Zeolita Natural con Policación SC-581.....	40
2.2.4.1. Determinación del Tiempo de Contacto Óptimo entre Policación SC-581 y la Zeolita Natural.....	41
2.2.4.2. Determinación de la Concentración Óptima de Policación SC-581 para la Modificación Superficial de la Zeolita Natural.....	41
2.2.4.3. Modificación Superficial de la Zeolita Natural con Policación SC-581..	42

2.2.5. Estudios de Adsorción de Sulfato en Zeolita Natural.....	42
2.2.5.1. Determinación de Sulfato.....	42
2.2.5.2. Efecto de la Fuerza Iónica en la Adsorción de Sulfato en la Zeolita Natural.....	42
2.2.5.3. Determinación de Calcio y Magnesio en la Zeolita Natural.....	43
2.2.5.4. Adsorción de Sulfato en Zeolita con Diferentes Pre-tratamientos.....	43
2.2.6. Adsorción de sulfato en Zeolita Natural y Modificada.....	44
2.2.6.1. Cinética de Adsorción.....	44
2.2.6.2. Isotermas de Adsorción.....	45
2.2.6.3. Determinación de Sulfato.....	45
<b>III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>49</b>
<b>3.1. ZEOLITA NATURAL.....</b>	<b>49</b>
3.1.1. Caracterización de la Zeolita Natural.....	49
3.1.1.1. Medición de pH.....	49
3.1.1.2. Área Superficial Específica (Método EGME).....	50
3.1.1.3. Análisis Químico Total.....	51
3.1.1.4. Difracción de Rayos X.....	51
3.1.1.5. Análisis Granulométrico (Método de la Pipeta).....	53
3.1.1.6. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	54
3.1.1.7. Punto Isoeléctrico (PIE).....	57
3.1.2. Adsorción de Sulfato en la Zeolita Natural.....	60
3.1.2.1. Efecto de la Fuerza Iónica.....	60
- Determinación de Sulfato, Calcio y Magnesio.....	64
3.1.2.2. Isoterma de Adsorción de Sulfato en Zeolita Natural.....	66
- Pre-tratamiento de la Muestra.....	66

- Cinética de Adsorción de Sulfato en Zeolita Natural.....	67
- Isotermas de Adsorción de Sulfato en Zeolita Natural.....	67
<b>3.2. ZEOLITA MODIFICADA.....</b>	<b>70</b>
3.2.1. Modificación Superficial de la Zeolita Natural con el Policación SC-581.....	70
3.2.1.1. Determinación del Tiempo de Contacto Óptimo entre SC-581 y la Zeolita Natural.....	70
3.2.1.2. Determinación de la Concentración Óptima de Policación SC-581 para la Modificación Superficial de la Zeolita Natural.....	71
3.2.1.3. Modificación de la Zeolita Natural con Policación SC-581.....	72
3.2.1.4. Punto Isoeléctrico (PIE) de la Zeolita Modificada.....	74
3.2.2. Adsorción de Sulfato en Zeolita Modificada con SC-581.....	76
3.2.2.1. Cinéticas de Adsorción de Sulfato en Zeolita Natural y Zeolita Modificada con SC-581.....	76
3.2.2.2. Isotermas de Adsorción de Sulfato en Zeolita Natural y Zeolita Modificada con SC-581.....	78
3.2.2.3. Determinación de los Parámetros de Langmuir y Freundlich de las Isotermas de Adsorción de Sulfato en Zeolita Natural y Zeolita Modificada.....	79
<b>IV. DISCUSIÓN GENERAL.....</b>	<b>81</b>
<b>V. CONCLUSIONES.....</b>	<b>85</b>
<b>VI. REFERENCIAS.....</b>	<b>87</b>
<b>VII. ANEXOS.....</b>	<b>102</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Límite máximo de sulfato permitido en cuerpos de aguas según normativa chilena.....	9
<b>Tabla 2.</b> Principales tipos de zeolita natural y sus características.....	15
<b>Tabla 3.</b> Aplicaciones ambientales de las zeolitas naturales.....	18
<b>Tabla 4.</b> Características de la adsorción química y adsorción física.....	21
<b>Tabla 5.</b> Descripción del polication SC-581 utilizado en la modificación de la zeolita natural.....	40
<b>Tabla 6.</b> Caracterización de la zeolita natural.....	49
<b>Tabla 7.</b> Distribución de tamaño de partícula en la zeolita natural.....	54
<b>Tabla 8.</b> Parámetros de Langmuir y Freundlich para isotermas de adsorción de sulfato en zeolita natural controlando la fuerza iónica a 0,001, 0,05 y 0,1 mol·L <sup>-1</sup> de KCl.....	63
<b>Tabla 9.</b> Parámetros de la ecuación de la recta para la variación de la fuerza iónica.....	64
<b>Tabla 10.</b> Contenido de sulfato, calcio y magnesio intercambiable en la zeolita natural.....	65
<b>Tabla 11.</b> Resultados obtenidos a partir de la cinética de adsorción de sulfato en zeolita natural y zeolita modificada con SC-581.....	77
<b>Tabla 12.</b> Parámetros de Langmuir y Freundlich para isotermas de adsorción de sulfato en zeolita natural y zeolita modificada con SC-581.....	80
<b>Tabla 13.</b> Datos para la determinación de pH en zeolita y disolución de SC-581.....	103
<b>Tabla 14.</b> Datos para la determinación del Área Superficial Específica (EGME) de la zeolita natural.....	104
<b>Tabla 15.</b> Datos obtenidos a partir de Análisis Químico Total.....	105
<b>Tabla 16.</b> Profundidad para la toma de alícuotas de las fracciones < 20 μm y < 2 μm en función de la temperatura, para cada tiempo de sedimentación.....	107
<b>Tabla 17.</b> Datos para la determinación del tamaño de partícula en la zeolita natural (muestra).....	107
<b>Tabla 18.</b> Datos para la determinación del tamaño de partícula en la zeolita natural (duplicado).....	108

<b>Tabla 19.</b> Parámetros para determinar el PIE de la zeolita natural.....	109
<b>Tabla 20.</b> Parámetros para determinar el PIE de la zeolita modificada con SC-581.....	109
<b>Tabla 21.</b> Parámetros para determinar el tiempo de contacto entre la zeolita natural y SC-581.....	110
<b>Tabla 22.</b> Parámetros para determinar la concentración óptima de SC-581 para la modificación de la zeolita natural.....	110
<b>Tabla 23.</b> Datos cinética de adsorción de sulfato en zeolita natural (muestra).....	111
<b>Tabla 24.</b> Datos cinética de adsorción de sulfato en zeolita natural (duplicado).....	111
<b>Tabla 25.</b> Datos isoterma de adsorción de sulfato en zeolita natural (muestra).....	112
<b>Tabla 26.</b> Datos isoterma de adsorción de sulfato en zeolita natural (duplicado).....	112
<b>Tabla 27.</b> Datos cinética de adsorción de sulfato en zeolita modificada con SC-581 (muestra).....	113
<b>Tabla 28.</b> Datos cinética de adsorción de sulfato en zeolita modificada con SC-581 (duplicado).....	113
<b>Tabla 29.</b> Datos isoterma de adsorción de sulfato en zeolita modificada con SC-581 (muestra).....	114
<b>Tabla 30.</b> Datos isoterma de adsorción de sulfato en zeolita modificada con SC-581 (duplicado).....	114

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estructura de las zeolitas: a) Atómica, b) Cristalina, para distintos tipos de zeolita.....	14
<b>Figura 2.</b> Estructura de la mordenita.....	16
<b>Figura 3.</b> Adsorción de aniones en zeolitas modificadas con surfactantes.....	19
<b>Figura 4.</b> Clasificación de las isotermas de adsorción según Sposito.....	22
<b>Figura 5.</b> Representación gráfica general del ajuste de a) Freundlich, b) Langmuir.....	28
<b>Figura 6.</b> Ubicación geográfica de la zona de muestreo de la zeolita natural, Séptima Región del Maule, Chile.....	32
<b>Figura 7.</b> Cuarteo de la zeolita natural para la obtención de muestra significativa.....	33
<b>Figura 8.</b> Diagrama de flujo protocolo de trabajo Análisis Granulométrico.....	37
<b>Figura 9.</b> Componentes del policación SC-581.....	40
<b>Figura 10.</b> Pre-tratamientos para zeolita natural y modificada.....	44
<b>Figura 11.</b> Diagrama de flujo para la cinética de adsorción de sulfato en zeolita natural y modificada.....	47
<b>Figura 12.</b> Diagrama de flujo para las isotermas de adsorción de sulfato en zeolita natural y modificada.....	48
<b>Figura 13.</b> Patrón de Difracción de Rayos X en la zeolita natural.....	52
<b>Figura 14.</b> Zeolita natural por Microscopía SEM en escala de 2 $\mu\text{m}$ .....	55
<b>Figura 15.</b> Zeolita natural por Microscopía SEM en escala de 10 $\mu\text{m}$ .....	56
<b>Figura 16.</b> Zeolita natural lavada con $\text{H}_2\text{O}$ por Microscopía SEM en escala de 10 $\mu\text{m}$ ....	56
<b>Figura 17.</b> Potencial zeta (PZ) en función del pH para la zeolita natural (ZN) en $10^{-3}$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de KCl.....	58
<b>Figura 18.</b> Isotherma de adsorción de sulfato en zeolita natural, fuerza iónica controlada con KCl 0,001 y 0,05 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .....	61
<b>Figura 19.</b> Isotherma de adsorción de sulfato en zeolita natural, fuerza iónica controlada con KCl 0,1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .....	62

<b>Figura 20.</b> Variación de la fuerza iónica ( $I$ ) en función de la concentración de sulfato en equilibrio ( $C_{eq}$ ) para 0,001, 0,05 y 0,1 mol·L <sup>-1</sup> de KCl.....	64
<b>Figura 21.</b> Cinética de adsorción de sulfato en zeolita natural (ZN).....	67
<b>Figura 22.</b> Isoterma de adsorción de sulfato en zeolita natural (ZN).....	68
<b>Figura 23.</b> Potencial zeta (PZ) en función del tiempo para zeolita modificada (ZM) con SC-581.....	70
<b>Figura 24.</b> Potencial zeta (PZ) en función de la concentración de SC-581.....	72
<b>Figura 25.</b> Adsorción de moléculas de surfactante como una monocapa (a), bicapa incompleta (b) y bicapa (c) sobre la superficie de la zeolita natural.....	74
<b>Figura 26.</b> Potencial zeta (PZ) en función del pH para la zeolita natural (ZN) y zeolita modificada (ZM) con SC-581 en 10 <sup>-3</sup> mol·L <sup>-1</sup> de KCl.....	75
<b>Figura 27.</b> Cinéticas de adsorción de sulfato en zeolita natural (ZN) y zeolita modificada (ZM) con SC-581.....	77
<b>Figura 28.</b> Isotermas de adsorción de sulfato en zeolita natural (ZN) y zeolita modificada (ZM) con SC-581.....	78

## ÍNDICE DE ANEXOS

<b>ANEXO 1. CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA NATURAL.....</b>	<b>103</b>
A. Determinación de pH.....	103
B. Área Superficial Específica (Área EGME).....	103
C. Determinación de la Razón Si/Al.....	104
D. Análisis Granulométrico (Método de la Pipeta).....	105
E. Determinación del Punto Isoeléctrico (PIE).....	108
<b>ANEXO 2. MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE LA ZEOLITA NATURAL CON POLICACIÓN SC-581.....</b>	<b>110</b>
A. Determinación del tiempo de contacto óptimo entre SC-581 y la zeolita natural.....	110
B. Determinación de la concentración óptima de SC-581 para la modificación superficial de zeolita natural.....	110
<b>ANEXO 3. ADSORCIÓN DE SULFATO EN ZEOLITA NATURAL Y MODIFICADA CON POLICACIÓN SC-581.....</b>	<b>111</b>
A. Zeolita Natural.....	111
- Cinética de adsorción de sulfato.....	111
- Isotherma de adsorción de sulfato.....	112
B. Zeolita Modificada con Policación SC-581.....	113
- Cinética de adsorción de sulfato.....	113
- Isotherma de adsorción de sulfato.....	114
<b>ANEXO 4. PRESENTACIÓN DE TRABAJOS A CONGRESOS.....</b>	<b>115</b>

## RESUMEN

El sulfato es un contaminante de origen tanto natural como antropogénico. En este caso, es la industria minera la principal fuente de la liberación de sulfato hacia los cuerpos de agua continentales y subterráneos. La problemática ambiental radica en la dificultad para encontrar un método eficiente y de bajo costo que sea capaz de remover sulfato, cumpliendo no sólo con la normativa existente sino también evitando la generación de problemas secundarios.

En el presente trabajo, se estudió la adsorción de sulfato en una zeolita de origen natural proveniente de un yacimiento minero ubicado en la Séptima Región de Chile (coordenadas geográficas 36°16' S 71°40' O). La superficie de la zeolita se modificó con el polímero Superfloc® C-581 (SC-581) para aumentar su capacidad de remoción de aniones. La zeolita natural fue caracterizada, estableciéndose que presenta un pH de 6,6, una razón Si/Al=3,8, el tamaño de partícula predominante es  $< 20 \mu\text{m}$  (75%), posee un valor de PIE igual a 3,1 y se clasifica como zeolita del tipo mordenita.

La fuerza iónica influye en la adsorción de sulfato, se determinó que al aumentar la fuerza iónica de 0,05 a 0,1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (controlada con KCl), la adsorción de sulfato disminuye, lo cual podría deberse a la competencia de iones cloruro con el sulfato. El proceso de adsorción cambia comparando la zeolita natural con la zeolita modificada con SC-581 a ambas fuerzas iónicas, ello implica que no es posible describirlo con un mismo modelo, impidiendo una comparación de los parámetros que describen la adsorción. Así,

las condiciones experimentales consideran sólo una fuerza iónica de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  para realizar los estudios de adsorción pertinentes.

La zeolita natural modificada mediante el polimerización SC-581, resulta en una zeolita con carga positiva al pH de trabajo, con mayor capacidad de adsorber sulfato. Esta modificación fue monitoreada mediante medidas de potencial zeta (PZ). El valor del PIE aumentó desde 3,1 a 4,2 tras la modificación.

Si bien la carga de la zeolita corresponde principalmente a carga permanente, existe un aporte de carga variable dependiente del pH que le otorga a la superficie algunos sitios de adsorción positivos que fueron capaces de adsorber sulfato. La capacidad de adsorción de sulfato aumentó más de un 100% tras la modificación superficial de la zeolita, obteniéndose máximos de adsorción de  $1,48$  y  $3,10 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  para la zeolita natural y zeolita modificada con SC-581, respectivamente, debido a la generación de sitios positivos sobre su superficie. Los resultados obtenidos permitirían proyectar esta zeolita modificada como potencial remediador ambiental de sulfato, controlando la fuerza iónica y pH del medio.

## ABSTRACT

The sulfate is a contaminant whose presence in water comes from natural and anthropogenic sources, among the latter, the mine industry is the main source of sulfate's release into watercourses from the extraction processes. The environmental issue is the difficulty to find an efficient method capable of removing sulfate without causing secondary problems.

The aim of this thesis is to study the adsorption of sulfate in a natural zeolite coming from a mine located in Seventh Region of Chile (geographical coordinates 36° 16' S 71° 40' W), and modify their surface with polycation Superfloc® C-581 (SC-581) in order to increase its capacity for removal. In a first instance, the natural zeolite was characterized by determination of pH, total surface area, Si/Al ratio, particle size, chemical composition, morphology and isoelectric point. The results showed that the zeolite has a pH of 6,6, the Si/Al ratio is 3,8, the predominant particle size < 20 µm (75%), has a IEP value equal to 3,1 and it is classified as mordenite type zeolite.

A study to determine the effect of ionic strength on the adsorption of sulfate indicated that with increasing ionic strength from 0,05 to 0,1 mol L<sup>-1</sup> (controlled with KCl) sulfate adsorption decreases, which could be due to the chloride ion competition with the same sulfate. The adsorption process changes and prevents obtain parameters to compare the natural zeolite with zeolite modified with SC-581, which was established by an ionic strength of 0,05 mol L<sup>-1</sup> for relevant adsorption studies.

Natural zeolite was modified by the addition of polycation SC-581, yielding a positively charged zeolite capable of sorbing sulfate. This modification was monitored by zeta potential measurements. The value of IEP increased from 3,1 to 4,2 after modification.

Although the zeolite charge corresponds mainly to permanent charge, there is a supply of pH-dependent variable charge which gives the surface a few positive adsorption sites able to hold sulfate. The amount of adsorbed sulfate increased by 100% after the surface modification of zeolite, obtaining maximum adsorption of 1,48 and 3,10  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  for natural zeolite and zeolite modified with SC-581, respectively, due to generation of positive sites on its surface. The results obtained allow project this modified zeolite as a potential environmental remedial, controlling the ionic strength and pH.

## I. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Antecedentes Generales

El sector industrial en Chile ha presentado un acelerado crecimiento en las últimas décadas, lo que implica un importante incremento en la producción. Si bien la expansión industrial ha impulsado el desarrollo económico del país, todo proceso productivo está asociado a la generación de residuos que ponen en riesgo la salud humana y el medio ambiente.

La economía chilena se basa principalmente en la explotación de recursos mineros, la cual produce, entre otros impactos, la generación de residuos industriales líquidos que generalmente son dispuestos en tranques de relaves o descargados en diferentes cuerpos de aguas. La generación de relaves está asociada principalmente al proceso de concentración de sulfuros de cobre, en el cuál se producen en promedio 28 toneladas de relave por cada tonelada de concentrado de cobre (Andina y Lagos, 2001). Por esta razón el manejo y tratamiento de estos residuos constituye la principal problemática ambiental del sector.

Estos procesos mineros generan grandes cantidades de sulfato por tonelada de relave. Pese a que este compuesto se encuentra naturalmente en sedimentos, suelos y rocas (USEPA, 1990), la explotación minera y la consecuente generación de drenaje ácido de mina a partir de tranques de relave han provocado la liberación indiscriminada de sulfato

a cursos de aguas superficiales y subterráneas. En esto radica la importancia de su abatimiento por parte de la industria minera y el resto de sus fuentes generadoras.

Una alta concentración de sulfato en el agua puede causar efectos negativos tanto para la salud como para el medio ambiente. El sulfato en agua potable tiene un efecto laxante y puede provocar fuertes diarreas y deshidratación. Conjuntamente, le otorga un sabor amargo al agua y provoca la corrosión de tuberías (Daniels, 1988). Los mayores efectos de este contaminante se presentan en el medio ambiente natural, ya que su acumulación en sedimentos causa la liberación de sulfuros tóxicos, acidificación, desoxigenación y movilización de metales pesados (Tait y col., 2008). Por otra parte, las altas concentraciones de sulfato en cuerpos de agua lacustres aumentan la eutroficación alterando los ciclos biogeoquímicos (Baldwin y Mitchell, 2011).

Por esta razón la normativa chilena e internacional regula la concentración de sulfato en diferentes cuerpos legales. En Chile, la NCh 409/1 Of. 2005 establece un límite máximo de  $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  para la concentración de sulfato en agua potable, mientras que la NCh 1333/78 Of. 78 fija el límite en  $250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  para el agua de riego. Por su parte, las normas de emisión fijan límites que no superan los  $2000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de sulfato en las descargas de residuos industriales líquidos a cuerpos de aguas subterráneas, continentales superficiales, marinas y alcantarillado. Estos valores son constantemente superados, ya que los elevados costos asociados al abatimiento de sulfato dificultan la implementación de tecnologías eficientes.

Existen diversas formas de abatir sulfato en aguas residuales. Entre los métodos más utilizados se encuentra la precipitación química, técnicas de adsorción que incluyen osmosis inversa e intercambio iónico, y tratamiento biológico (Silva y col., 2012). Algunas de estas tecnologías permiten disminuir las concentraciones de sulfato por debajo de los límites exigidos dispuestos en la Tabla 1. Sin embargo, estos métodos suponen enormes costos de operación y, en algunos casos, generan gran cantidad de lodos, liberando en ocasiones elementos más dañinos que el sulfato (Bosman y col., 2006; Silva y col., 2012). Por esta razón, hoy en Chile los tratamientos aplicados no resultan ser suficientemente efectivos para ajustar las descargas de este contaminante a las exigencias legales dispuestas en la normativa.

El desafío es encontrar un método de abatimiento eficiente que implique menores costos de operación e implementación y a su vez evite otros inconvenientes. La adsorción de contaminantes disueltos en fase líquida se perfila como una buena alternativa de tratamiento gracias a su sencillo diseño de aplicación. Existen numerosos materiales adsorbentes que son aplicados al abatimiento de contaminantes entre los que destacan carbón activado, alúmina activada, arcillas y zeolitas, entre otros (Leyva-Ramos, 1999). En las últimas décadas se ha profundizado la investigación sobre las zeolitas naturales gracias a su ventaja como intercambiadores iónicos.

La zeolita natural es un aluminosilicato que se utiliza en la industria como adsorbente, absorbente, desecante, tamiz molecular, intercambiador iónico y catalizador. Debido a su estructura y propiedades adsorbentes, además es aplicado en el abatimiento de

numerosos contaminantes, lo que la convierte en un interesante objeto de estudio (Kalló, 2001). La zeolita natural posee una carga superficial negativa de carácter permanente, originada a partir de sustituciones isomórficas de  $\text{Si}^{+4}$  por  $\text{Al}^{+3}$  en su estructura. Esta propiedad le otorga la posibilidad a este sólido de adsorber moléculas de carga positiva tales como metales pesados, nitrógeno amoniacal y algunos compuestos orgánicos (Leyva-Ramos y col., 1999; Baykal, 1998; Dixon y Schulze, 2002). Considerando los antecedentes existentes, este trabajo se orienta a ampliar la investigación en zeolita natural para aplicarla en el abatimiento de aniones, específicamente sulfato, mediante el proceso de adsorción, para lo cual se realizará una modificación en su carga superficial que, en principio, le permitirá a este mineral adsorber éste y otros tipo de sustancias aniónicas.

La modificación superficial se llevará a cabo mediante la adición de un polielectrolito poliamínico que es ampliamente utilizado en la industria minera como floculante. Debido a que una de las principales fuentes de sulfato en las aguas se asocia a la industria minera, se consideró interesante evaluar la posibilidad de aplicar un producto familiarizado con este rubro al abatimiento de sus propias descargas de sulfato, esperando que esto implique menor costo de operación y facilite su implementación.

## **1.2. Fundamento Teórico**

### **1.2.1. Sulfato**

El sulfato es un ión inorgánico poliatómico constituido por un átomo de azufre que se ubica al centro de un tetraedro formado por cuatro átomos de oxígeno. Corresponde a un anión divalente que se forma a partir de la combinación de sulfuro con oxígeno. La reacción reversible entre sulfuro y sulfato en un ambiente natural es parte del ciclo del azufre (SAG, 1990), en el cual intervienen procesos tanto químicos como biológicos (Manahan, 1991). Este anión se encuentra naturalmente en numerosos minerales, tales como barita ( $\text{BaSO}_4$ ), espomita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) y yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (SAG, 2005) que son extraídos para ser utilizados comercialmente en la industria química.

#### **1.2.1.1. Fuentes de Sulfato en el Agua**

El sulfato se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza y se presenta en las aguas naturales en concentraciones que llegan hasta miles de miligramos por litro. La presencia de sulfato en el medio acuático proviene de fuentes tanto naturales como antropogénicas. La mayor parte de los compuestos sulfatados se originan a partir de la oxidación de las menas de sulfato, la presencia de esquistos y la existencia de residuos industriales líquidos (Millán, 2008).

Las principales fuentes naturales de sulfato en el agua corresponden a la disolución de rocas sulfatadas y la oxidación de la pirita. El sulfato se produce naturalmente en los suelos, sedimentos y rocas (USEPA, 1990). Las fuentes naturales de azufre incluyen volcanes, descomposición de materia orgánica, y sales marinas, siendo la atmósfera el

principal medio de transporte de este elemento (SAG, 2005). Por otra parte, la combinación de trióxido de azufre con el vapor de agua forma ácido sulfúrico, el cual precipita como lluvia ácida o nieve e incorpora iones de sulfato a los sistemas de aguas tanto superficiales como subterráneas (WHO, 1984).

Por otro lado, existen numerosas fuentes antropogénicas de sulfato en los cursos de agua, asociadas principalmente al sector industrial y en particular, al sector minero. La presencia de sulfatos en el ambiente acuático se debe principalmente a (SAG, 2005; Tait y col., 2008):

- Descargas de residuos provenientes de industrias que utilizan sulfatos y ácido sulfúrico, tales como la minería y fundiciones, molienda de papeles, textiles y curtiembre
- Destrucción y depositación de rocas de desecho en vertederos de minas
- La percolación de piritita de hierro ( $\text{FeS}_2$ ) desde minas de carbón abandonadas
- El polvillo proveniente de centrales termoeléctricas y del proceso metalúrgico
- El uso y fabricación de fertilizantes y pesticidas
- Anodizado de aluminio

Dentro de las actividades mencionadas anteriormente, sin duda la actividad minera es la que aporta las mayores concentraciones de sulfato a los cuerpos de agua. Esto se debe a la acumulación de desechos líquidos en los tranques de relave, los cuales tienen altos

contenidos de sulfato, y a la generación de drenaje ácido de mina (DAM) producto de la oxidación microbiana de los minerales de sulfuro en presencia de oxígeno y agua (Madzivire y col., 2011). El DAM se caracteriza por poseer un bajo pH (1,5-5) y por presentar altos niveles de sólidos disueltos, metales pesados y sulfato, éste último en concentraciones que superan los  $2000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Estos desechos constituyen un problema persistente en muchas minas de sulfuro y carbón tanto activas como abandonadas, ya que contaminan ríos y aguas subterráneas afectando el medio ambiente y la vida de la fauna acuática (Chockalingam y Subramanian, 2006; Nyamadzawo y col., 2007).

#### **1.2.1.2. Efectos del Sulfato en la Salud y el Medio Ambiente**

El sulfato corroe las tuberías y otorga un sabor amargo y desagradable al agua. Si bien no es considerado un compuesto tóxico, altas concentraciones de este anión en el agua potable pueden provocar un efecto laxante, cuya intensidad depende del catión asociado, siendo el sulfato de magnesio y sodio los más potentes (Daniels, 1988). Estos efectos se presentan con mayor intensidad en niños, mientras que una concentración excesiva de sulfato puede llegar a causar diarrea y deshidratación, por lo que las agencias ambientales en muchos países han establecido valores máximos entre  $250\text{-}500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (Silva y col., 2012).

El sulfato contribuye a la salinidad, conductividad y sólidos disueltos en el agua (British Columbia Ministry of Environment, 2000). Sus mayores efectos se presentan en el medio ambiente, debido a que éste se acumula en los sedimentos acuáticos cuyo ambiente anaeróbico puede causar la liberación de sulfuros tóxicos (Tait y col., 2008) y

provocar acidificación, desoxigenación y movilización de metales pesados. Por otra parte, el aumento en las concentraciones de sulfato también puede alterar los ciclos biogeoquímicos y aumentar la eutrofización de las aguas mediante la movilización de fósforo (Baldwin y Mitchell, 2011; Geurts y col., 2009).

### **1.2.1.3. Aspectos Normativos**

#### **- Normativa Chilena**

En Chile los niveles máximos de sulfato en aguas se establecen de acuerdo al uso para los cuales será destinada. Debido a sus efectos en la salud, la concentración máxima permitida para el contenido de sulfato en agua potable ha sido fijada en  $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Por otra parte, las normas de emisión regulan las descargas de residuos industriales líquidos a los diferentes cuerpos de aguas (aguas marinas, continentales superficiales, subterráneas y alcantarillado) fijando valores de concentración máxima permitida que no superan los  $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de sulfato (Tabla 1).

**Tabla 1.** Límite máximo de sulfato permitido en cuerpos de aguas según normativa chilena (Ministerio Secretaría General de la Presidencia, 2002; Ministerio Secretaría General de la Presidencia, 2000; Ministerio de Obras Públicas, 1998; INN, 1978; INN, 1984)

Norma	Cuerpo de agua	Límite máximo sulfato permitido [mg·L <sup>-1</sup> ]
<b>D.S. N°46 del 2002.</b> Norma emisión de residuos industriales líquidos a aguas subterráneas.	En condiciones de vulnerabilidad media	250
	En condiciones de vulnerabilidad baja	500
<b>D.S. N°90 de 2000.</b> Norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales.	Fluviales	1000
	Fluviales considerando capacidad de dilución del receptor	2000
	Lacustres	1000
	Marinos dentro de la zona de protección litoral	No se presenta
	Marinos fuera de la zona de protección litoral	No se presenta
<b>D.S. N°609 de 1998.</b> Norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos industriales líquidos a sistemas de alcantarillado.	Que cuentan con PTAS	1000
	Que no cuentan con PTAS	1000
<b>NCh 1333/78.</b> Norma chilena de calidad para el recurso agua según el uso dado en el cuerpo o masa de agua usado como receptor.	Agua para riego	250
<b>NCh 409/1. Of 2005.</b> Norma chilena para agua potable. Requisitos.	Agua potable	500

#### - Normativa Internacional

En comparación con otros compuestos y elementos tóxicos, el sulfato es ligeramente peligroso, por lo tanto, no se han establecido directrices conjuntas a nivel mundial para abordar el problema. Sin embargo, debido a sus efectos en la salud y en el sabor del agua, las agencias ambientales en varios países han establecido los niveles máximos de

sulfato entre 250 y 500 mg·L<sup>-1</sup> para agua potable (Silva y col., 2012). Este valor varía en cada país de acuerdo a los niveles de sulfato presentes en el agua de origen.

#### **1.2.1.4. Técnicas de Abatimiento de Sulfato**

Existen diversos métodos para la remoción de sulfato en aguas, que se pueden agrupar de acuerdo a su procedimiento en: tratamiento químico, tecnologías de adsorción que incluyen membranas e intercambio iónico, y tratamiento biológico (Silva y col., 2012). La selección del método depende del tipo de agua residual, la tasa de remoción, la concentración del residuo y el costo de operación (Haghsheno y col., 2008).

El tratamiento químico consiste en la reacción del anión sulfato presente en el seno de la disolución y su transformación en otra especie. Entre los tratamientos químicos más utilizados se encuentran el proceso integrado de cal/caliza, la precipitación con sales de bario, SAVMIN y CESR (Cost Effective Sulfate Removal). Estos tienen por objeto provocar la precipitación química del sulfato en forma de yeso, sulfato de bario o etringita en los últimos dos casos (Silva y col., 2012). La principal ventaja de estos procesos es su alto porcentaje de remoción y su familiaridad con la industria minera. Sin embargo, los compuestos de bario tienen un costo elevado y los iones Ba<sup>+2</sup> son de mayor preocupación que el sulfato en sí (Bosman y col., 2006), mientras que la precipitación de etringita requiere un pH alcalino para la eliminación efectiva de sulfato. A esto se suma el gran volumen de lodos producidos, lo que constituye la mayor desventaja de este tipo de tratamiento.

Por otra parte, las tecnologías de membrana incluyen técnicas como osmosis inversa y electrodiálisis. Estos procesos pueden disminuir considerablemente los niveles de sulfato, no obstante, requieren un pre tratamiento del ril para evitar la contaminación de la membrana y el crecimiento microbiano, y tienen como principales inconvenientes las incrustaciones de yeso, el alto requerimiento energético y los elevados costos asociados al proceso (Silva y col., 2012). También existen métodos de remoción mediante adsorción que incluyen adsorción con carbón activado, alúmina activada e intercambio iónico (Haghsheno y col., 2008) cuya eficiencia es menor a la de los procesos anteriormente mencionados.

Por último, el tratamiento biológico consiste en la reducción del sulfato por la acción de bacterias sulfato reductoras durante la digestión anaerobia de materia orgánica (Duarte, 1992). Entre estos tratamientos se encuentran los bioreactores, humedales construidos, sistemas de producción de alcalinidad y barreras reactivas permeables, entre otros. Estos procesos pueden reducir las concentraciones de sulfato a menos de  $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  y tienen como gran ventaja la capacidad de recuperar iones metálicos en forma de sulfuros y la baja cantidad de lodos producidos. Sin embargo, el proceso implica un largo tiempo de residencia del ril, la demanda química de oxígeno (DQO) requiere de tratamiento debido a las altas concentraciones de acetato, y el consumo de materia orgánica es muy alto, lo que radica en un elevado costo.

### 1.2.2. Zeolitas Naturales

Las zeolitas naturales son aluminosilicatos cristalinos microporosos que constan de una estructura bien definida compuesta por un andamiaje de tetraedros de silicio y aluminio unidos entre sí mediante átomos de oxígeno (Dyer, 1988). Estos aluminosilicatos son minerales altamente hidratados, que al deshidratarse desarrollan en el cristal una estructura porosa con cavidades y canales abiertos (Breck, 1974). La sustitución isomórfica de  $\text{Si}^{+4}$  por  $\text{Al}^{+3}$  en algunos tetraedros genera una deficiencia de carga positiva que otorga a la superficie una carga negativa, la cual es compensada por la presencia de cationes alcalinos y alcalinos térreos tales como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  y  $\text{Ca}^{+2}$  unidos electroestáticamente a la estructura. Estos cationes tienen una gran libertad de movimiento por lo que pueden ser intercambiados por otros cationes (Gottardi y Galli, 1985).

Las zeolitas son componentes importantes de las rocas sedimentarias, particularmente de aquellas de origen volcánico. Se forman en sistemas salinos y lagos alcalinos por precipitación de fluidos o alteración de los vidrios volcánicos. Su formación depende del pH del sistema; salinidad; concentración de Si, Al y  $\text{H}_2\text{O}$ ; naturaleza química y concentración de los cationes presentes; temperatura; composición del material parental; y las velocidades de disolución del vidrio volcánico (Dixon y Schulze, 2002).

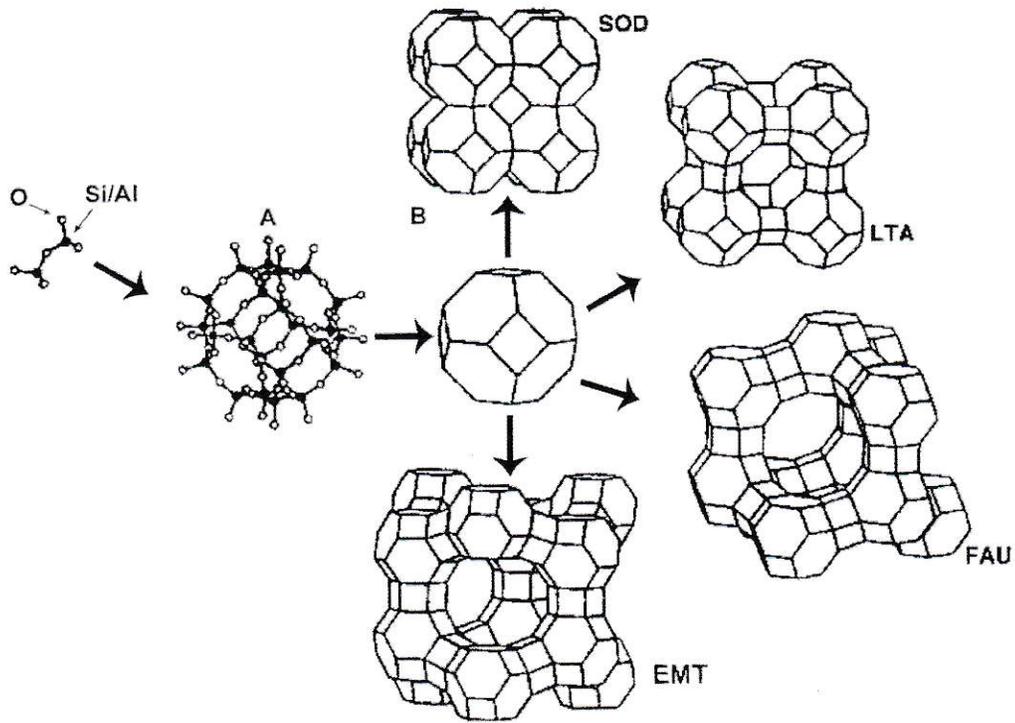
Actualmente se han identificado más de 30 especies de zeolitas naturales, sin embargo sólo siete de ellas poseen la abundancia y pureza requeridas para ser explotadas

comercialmente, éstas corresponden a chabazita, clinoptilolita, erionita, ferrierita, filipsita, mordenita y analcima (Dyer, 1988).

Pese a que el mercado de la zeolita sintética es extenso, en las últimas décadas la investigación se ha centrado en la zeolita natural debido al descubrimiento de importantes yacimientos. Anualmente se extraen cientos de toneladas en países como Estados Unidos, Japón, Italia, Bulgaria, México, Corea y Alemania (Dyer, 1988). China y Cuba son los mayores consumidores de zeolita natural reportando 3 millones de toneladas por año aplicadas a escala industrial (Van Bekkum y col., 2001).

#### **1.2.2.1. Estructura y Clasificación de las Zeolitas Naturales**

Como se ha mencionado anteriormente, las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos pertenecientes a la familia de los tectosilicatos, cuya estructura consta de un armazón de tetraedros de Si y Al conectados entre sí mediante átomos de oxígeno (Figura 1). La estructura presenta cavidades y canales que contienen los cationes de compensación de carga, moléculas de agua y otras sales o adsorbatos. Debido a este tipo de estructura microscópica las zeolitas poseen un área superficial interna extremadamente grande en relación a su superficie externa. Los microporos permiten la transferencia de materia entre el espacio intracristalino y el medio que las rodea. Debido a que esta transferencia depende del diámetro de poro, sólo podrán ingresar o salir del espacio intracristalino moléculas de cierto tamaño. Esta propiedad de las zeolitas permite su aplicación como tamices moleculares (Breck, 1974; Ming & Mumpton, 1989).



**Figura 1.** Estructura de las zeolitas: a) Atómica, b) Cristalina para distintos tipos de zeolita (adaptado de Auerbach y col., 2003)

La celda unitaria de las zeolitas es representada por la siguiente fórmula (Breck, 1974; Inglezakis & Grigoropoulou, 2001):

$$M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot wH_2O \quad \text{Ec. 1}$$

En esta fórmula, **M** corresponde al catión intercambiable y **n** a su estado de oxidación, **w** es el número de moléculas de agua y el cociente **y/x** representa la relación Si/Al cuyo valor generalmente se sitúa entre 1-5, dependiendo de la estructura propia de cada tipo de zeolita. El término entre [ ] representa la estructura de tetraedros en la zeolita y la suma (**x + y**) otorga el número total de tetraedros en la unidad básica.

De acuerdo al tamaño de poro y la unidad secundaria de construcción, originada por la unión de tetraedros, existen diversos tipos de zeolitas. En la Tabla 2 se presentan los más comunes y algunas de sus características. La presente investigación se llevó a cabo en zeolita natural de tipo mordenita.

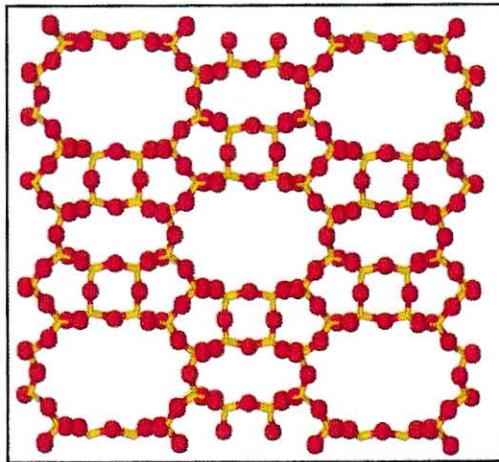
**Tabla 2.** Principales tipos de zeolita natural y sus características (Dixon y Schulze, 2002)

<b>Zeolita</b>	<b>Fórmula representativa de la celda unitaria</b>	<b>Dimensiones de canales (nm)</b>	<b>Relación Si/Al</b>	<b>CIC* (cmol Kg<sup>-1</sup>)</b>
Chabazita	(Na <sub>2</sub> ,Ca) <sub>6</sub> (Al <sub>12</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>72</sub> )·40 H <sub>2</sub> O	0,36 × 0,37	1,6 - 3,0	420
Erionita	(Na,Ca <sub>0,5</sub> ,K) <sub>9</sub> (Al <sub>9</sub> Si <sub>27</sub> O <sub>72</sub> )·27 H <sub>2</sub> O	0,36 × 0,52	3,0 - 3,5	320
Clinoptilolita	(Na <sub>3</sub> ,K <sub>3</sub> ) (Al <sub>6</sub> Si <sub>30</sub> O <sub>72</sub> )·24 H <sub>2</sub> O	0,41 × 0,47 0,44 × 0,72 0,40 × 0,55	4,3 - 5,3	220
Filipsita	(Na, K) <sub>5</sub> (Al <sub>5</sub> Si <sub>11</sub> O <sub>32</sub> )·20 H <sub>2</sub> O	0,33 × 0,33 0,42 × 0,44 0,28 × 0,48	1,7 - 2,4	380
Analcima	Na <sub>16</sub> (Al <sub>16</sub> Si <sub>32</sub> O <sub>96</sub> )·16 H <sub>2</sub> O	0,26 × 0,26	2,25	460
<b>Mordenita</b>	<b>Na<sub>8</sub> (Al<sub>8</sub>Si<sub>40</sub>O<sub>96</sub>)·24 H<sub>2</sub>O</b>	<b>0,67 × 0,70</b> <b>0,29 × 0,57</b>	<b>4,2 - 5,0</b>	<b>220</b>
Heulandita	Ca <sub>4</sub> (Al <sub>8</sub> Si <sub>28</sub> O <sub>72</sub> )·24 H <sub>2</sub> O	0,41 × 0,47 0,44 × 0,72 0,40 × 0,55	2,5 - 3,7	290
Faujasita	Na <sub>58</sub> (Al <sub>58</sub> Si <sub>134</sub> O <sub>384</sub> )·240H <sub>2</sub> O	0,74 × 0,74	2,25	340
Ferrierita	(Na <sub>2</sub> ,Mg <sub>2</sub> )(Al <sub>6</sub> Si <sub>30</sub> O <sub>72</sub> )·18H <sub>2</sub> O	0,43 × 0,55	2,13 - 2,14	230

\*Capacidad de intercambio catiónico (CIC) teórica calculada a partir de la fórmula de celda unitaria, densidad y parámetros estructurales

La mordenita, en particular, es una de las zeolitas naturales más puras, abundantes y accesibles (Hernández y col., 2010). Este mineral es muy resistente a cambios de temperatura y tratamientos químicos, en medios ácidos pierde cationes y adsorbe H<sup>+</sup> formando sustancias poliácidas de aluminio y sílice. Sin embargo, en medios altamente

alcalinos presenta inestabilidad aún a bajas temperaturas (Baerlocher y Meier, 1992). Como se indica en la Tabla 2, la mordenita posee dos canales, uno pequeño de dimensiones  $0,29 \times 0,57$  nm y otro más amplio de  $0,67 \times 0,70$  nm (Figura 2), el tamaño de estos canales determina qué cationes pueden o no reemplazar a los cationes propios de su estructura (Mignoni y col, 2008).



**Figura 2.** Estructura de la mordenita (Hernández y col., 2010)

#### **1.2.2.2. Propiedades y Aplicaciones de las Zeolitas Naturales**

Las características estructurales de la zeolita le confieren cualidades excepcionales que permiten su utilización y aplicación en el sector industrial (Kalló, 2001). Entre ellas cabe mencionar los grandes volúmenes de poro, la estructura rígida y su gran área superficial interna. Gracias a estas propiedades únicas y a su bajo costo, gran disponibilidad y alta estabilidad a los procesos químicos y térmicos, la zeolita puede ser destinada a diversas aplicaciones (Rodríguez y col., 1997) entre las que destacan su uso como absorbente o desecante, ya que posee un carácter altamente hidrofílico que le permite rehidratarse con gran facilidad luego de su deshidratación; como catalizadores en importantes reacciones

como el cracking del petróleo crudo y reacciones de isomerización (Ramos y col., 2004); como tamices moleculares, gracias a sus sitios de carga negativa y su estructura de canales y poros que le permite separar moléculas de acuerdo al tamaño, forma y polaridad (Dixon y Schulze, 2002); y como intercambiadores iónicos. Esta última propiedad depende de la naturaleza y concentración de los cationes en solución, la temperatura, los aniones asociados a los cationes en solución, la naturaleza del solvente, y la topología y densidad de carga de la red (Breck, 1974). La capacidad de la zeolita para intercambiar iones permite además su aplicación a la agricultura, ya que aumenta la CIC de los suelos, permite la retención de agua en suelos arenosos y actúa como dosificador de nutrientes, mejorando la eficiencia en el uso de fertilizantes (Reháková y col., 2005).

Las propiedades intercambiadoras y catalíticas de la zeolita permiten además su aplicación a la remediación ambiental, ya que son capaces de catalizar los procesos naturales de biodegradación de algunos contaminantes, de adsorber metales pesados y de adsorber e inmovilizar elementos radioactivos. Numerosos estudios avalan la aplicación de estos minerales al tratamiento de drenaje ácido de mina y de efluentes metalúrgicos (Curi y col., 2006). Por otra parte, las zeolitas participan en la remoción de contaminantes atmosféricos como óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) y compuestos orgánicos volátiles (COVs) (EPA, 1999) y pueden ser utilizadas como fotoestabilizadores o adsorbentes de pesticidas, fungicidas y herbicidas (Dixon y Schulze, 2002). La Tabla 3 resume las principales aplicaciones ambientales de las zeolitas naturales.

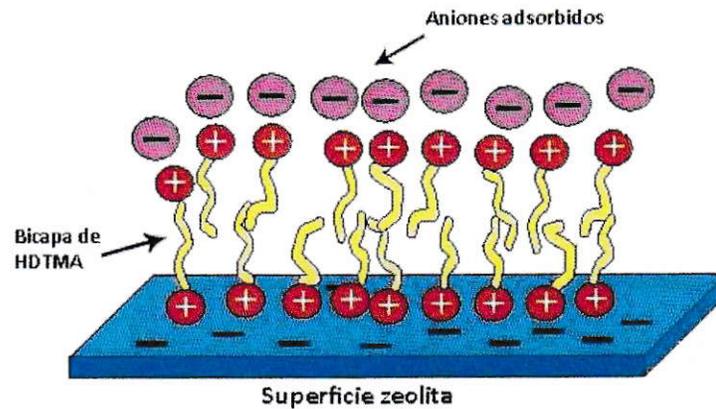
**Tabla 3.** Aplicaciones ambientales de las zeolitas naturales

<b>Remediación ambiental con zeolitas</b>	<b>Referencias</b>
Remoción de metales pesados	Leyva-Ramos, 1999; Cori y col., 2006; Rodríguez-fuentes y col., 1997; Kesraoui-Ouki, 1994
Remoción de nitrógeno amoniacal	Leyva-Ramos y col., 2010; Baykal, 1998; Cincotti, 2001
Remoción de elementos radioactivos	Komareni, 1985; Dyer y Zubai, 1998; Abusafa y Yucel, 2002
Remoción de compuestos orgánicos	Dixon y Schulze, 2002; García y col., 1993; EPA, 1999
Remoción de algunos oxianiones inorgánicos	Dixon y Schulze, 2002

### **1.2.3. Zeolitas Modificadas**

Como se ha mencionado anteriormente, las zeolitas poseen carga superficial negativa por ende su aplicación se orienta principalmente a la adsorción de cationes. Sin embargo, existen estudios que revelan técnicas que modifican superficialmente la carga de la zeolita ampliando su aplicación a la adsorción de aniones. Entre estos se encuentra la modificación de zeolitas naturales con surfactantes (Li y Bowman, 1997; Bowman y col., 2000). Los surfactantes catiónicos son moléculas orgánicas que poseen un grupo cargado positivamente unido a una cadena de hidrocarburo, y constan de grupo polar y otro no polar que les conceden propiedades tanto hidrofílicas como hidrofóbicas (Leyva, 1998). Estas moléculas se adsorben a la superficie de la zeolita ubicando su extremo no polar hacia la solución. A medida que se agrega mayor cantidad de surfactante las moléculas se unen mediante atracciones hidrofóbicas orientando su extremo polar (con carga positiva) hacia la solución, de este modo se invierte la carga superficial de la

zeolita lo cual le permite adsorber aniones tales como fluoruro, selenato, selenito, bicromato y cromato (Figura 3) (Haggerty y Bowman, 1994; Simpson y Bowman, 2009). Los surfactantes más utilizados son del tipo amonio cuaternario, especialmente el bromuro de hexadeciltrimetil amonio (HDTMA).



**Figura 3.** Adsorción de aniones en zeolitas modificadas con surfactantes (adaptado de Kamble y col., 2008)

Existen otras moléculas policationicas que pueden adsorberse a la superficie de la zeolita modificando su carga superficial tal como los surfactantes. En el presente trabajo se estudia el efecto de la modificación superficial de una zeolita natural con un floculante policationico en la adsorción de sulfato. Los floculantes son polímeros sintéticos de alto peso molecular que se utilizan en procesos mineros y tratamiento de aguas. Debido a que una de las principales fuentes de sulfato en las aguas se asocia a la industria minera, se consideró interesante evaluar la posibilidad de aplicar un producto ampliamente utilizado en este rubro para abatir sus propias descargas de sulfato. El floculante que se utilizará en la presente investigación corresponde a un polication poliamínico de nombre

comercial Superfloc® C-581, cuya estructura consta de una amina policuaternaria que le otorga carga positiva.

#### **1.2.4. Adsorción**

El proceso mediante el cual se extrae una especie desde una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase, que generalmente es un sólido, recibe el nombre de adsorción (Fassbender y col., 1987). Si una de las fases involucradas es un sólido y la otra un fluido, la fase sólida recibe el nombre de adsorbente mientras que la materia acumulada en su superficie recibe el nombre de adsorbato (Spósito, 2008).

Cuando la superficie de un mineral reacciona químicamente con un contaminante en particular, ya sea por medio de enlaces covalentes o intercambio de ligandos, se trata de una adsorción química o quimisorción. Ésta corresponde a una interacción fuerte que, como se observa en la Tabla 4, presenta una elevada energía de enlace. Por otra parte, cuando las interacciones entre el adsorbato y adsorbente son de tipo electroestáticas, fuerzas de van der Waals, puentes de hidrógeno, etc. se trata de una adsorción física o fisisorción, donde las moléculas se unen a la superficie débilmente y los calores de adsorción son bajos (Spósito, 2008; Evangelou, 1998; McBride, 1994).

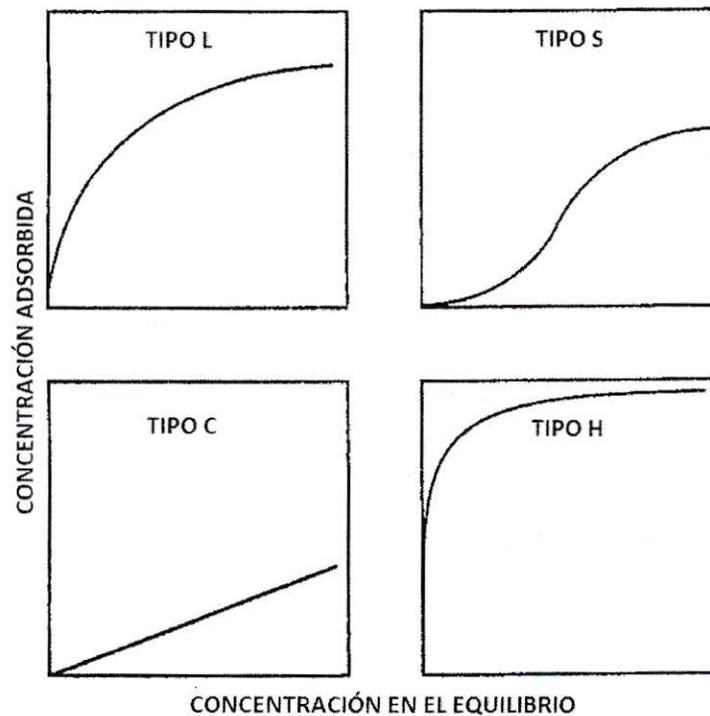
**Tabla 4.** Características de la adsorción química y adsorción física (adaptado de McBride, 1994)

<b>Propiedad</b>	<b>Adsorción Química</b>	<b>Adsorción Física</b>
Calor de adsorción	> 20 Kcal/mol	< 10 Kcal/mol
Rango de temperatura de adsorción	A temperaturas bajas y altas	Sólo por debajo del punto de ebullición del adsorbato
Pendiente de la isoterma de adsorción	Menor a altas concentraciones del adsorbato	Mayor a altas concentraciones del adsorbato
Dependencia de las propiedades del adsorbente	Alta	Relativamente baja
Dependencia de las propiedades del adsorbato	Alta	Alta
Energía de activación para la adsorción	Puede ser alta	Baja o nula
Número de capas de moléculas adsorbidas	Una (como máximo)	Múltiple

Para estudiar la adsorción de un compuesto químico sobre un suelo o mineral se pueden utilizar dos técnicas de laboratorio: experiencias en “Batch” y experiencias en Columnas (Spósito, 2008). En este caso se utiliza la experiencia en “Batch” que consiste en mezclar y agitar una determinada cantidad de sólido con disoluciones de diferentes concentraciones de la especie estudiada, en este caso sulfato. Si bien las experiencias en “Batch” no representan las condiciones naturales de manera exacta, pueden indicar la capacidad máxima de adsorción del mineral, en este caso zeolita, lo cual satisface los objetivos del presente trabajo.

La cantidad adsorbida de una determinada especie depende no sólo de la composición del mineral sino también de la naturaleza química de la especie y de su concentración en la disolución. El fenómeno de adsorción se puede representar gráficamente mediante

isotermas de adsorción, las cuales describen la relación entre la concentración de una determinada especie química disuelta (adsorbato) y la cantidad adsorbida de la misma especie por unidad de masa de la fase sólida (adsorbente) en el equilibrio a temperatura y presión constantes (Evangelou, 1998). Las isotermas de adsorción se han clasificado en cuatro tipos según su forma, que describen diferentes comportamientos del proceso (Figura 4).



**Figura 4.** Clasificación de las isotermas de adsorción según Sposito (adaptado de Evangelou, 1998)

La curva tipo L describe una afinidad de adsorción relativamente alta entre el adsorbato y adsorbente, y generalmente indica quimisorción. La curva tipo S sugiere una adsorción cooperativa, donde se presentan interacciones adsorbato-adsorbato en el adsorbente, lo

cual favorece el agrupamiento de las moléculas en la superficie y las interacciones del adsorbato con ligandos en la solución, de esta forma, la adsorción sólo comienza al alcanzar la saturación. La curva tipo C describe particionamiento, lo que sugiere una afinidad relativamente constante de las moléculas de adsorbato por el adsorbente, y usualmente se observa sólo en el rango bajo de adsorción. La curva tipo H describe una interacción adsorbato-adsorbente muy fuerte que indica quimisorción, y hace referencia principalmente a casos extremos de las curvas tipo L.

Los grupos funcionales presentes en la superficie del adsorbato que entran en contacto con la solución se denominan sitios de adsorción y son los principales responsables del fenómeno. En el caso de la zeolita, el grupo funcional superficial más importante se origina a partir de la carga negativa producida por la sustitución isomórfica de  $\text{Si}^{+4}$  por  $\text{Al}^{+3}$ . Cuando una molécula reacciona con la superficie ocurre una formación de complejos superficiales en la que se distinguen tres tipos de complejos que a su vez dan lugar a tres mecanismos de adsorción: i) complejos de esfera interna, que ocurre directamente en la superficie e involucra la formación de un enlace iónico o covalente entre la molécula y la superficie sólida, este tipo de adsorción se denomina adsorción específica; ii) complejos de esfera externa, donde el ión se enlaza al grupo funcional a través de moléculas de agua (solvatación) mediante fuerzas electroestáticas; iii) la asociación de un ión solvatado difuso, que no se compleja con los grupos reactivos de la superficie sólida, sino que neutraliza la carga superficial de forma deslocalizada. Estos dos últimos tipos de adsorción se denominan adsorción no específica y dan origen a las reacciones de intercambio iónico.

#### **1.2.4.1. Otros Factores que Influyen en los Procesos de Adsorción**

Las propiedades de adsorber materiales y de intercambiar iones tanto en el suelo como en los minerales se deben en gran parte a la presencia de cargas eléctricas en la superficie. En el caso de la zeolita, la carga superficial proviene principalmente de las sustituciones isomórficas y de los defectos en el interior de su estructura, y se denomina carga permanente. Sin embargo, existe un segundo tipo de carga superficial denominado carga variable, que es producto de las reacciones de los grupos funcionales con la solución, a la cual pueden contribuir tanto la protonación-desprotonación de los grupos funcionales como los complejos de esfera interna y externa. La suma de estos dos tipos de carga resulta en la carga neta total de la partícula (Goyne, 2002). Si bien en el caso de la zeolita, la carga neta total es mayoritariamente influenciada por la carga superficial permanente, existe un aporte menor, pero no por eso despreciable, de la carga superficial variable. Por esta razón, la carga neta total puede presentar cambios de signo al variar el pH, lo cual influye en el proceso de adsorción. El pH al cual la partícula tiene una carga neta total nula se denomina Punto de Carga Cero (PCC) o Punto Isoeléctrico (PIE) (Goyne, 2002) cuyo valor ofrece información importante respecto a la adsorción de iones en la superficie de la zeolita. De esta manera, existen otros factores que podrían influir en las medidas de adsorción, tales como la existencia de carga variable dependiente del pH, el tipo de cationes intercambiables que compensan la carga y la fuerza iónica del sistema (Dixon y Schulze, 2002).

Por último, el tamaño de partícula y el área superficial condicionan la adsorción de especies sobre la zeolita, ya que conforme éste disminuye, al área de contacto y la cantidad de sitios de adsorción aumentan.

#### **1.2.4.2. Importancia de la Adsorción en Zeolita**

La capacidad de adsorber cationes y otras moléculas confiere a la zeolita importantes aplicaciones en el sector industrial, pero principalmente en la remediación ambiental. Debido a su estructura porosa compuesta por cavidades y canales, las zeolitas pueden sorber gran cantidad de especies, es decir, adsorber química o físicamente cationes o moléculas polares y además absorber moléculas cuyo tamaño sea inferior a 12 Å en el interior de su estructura. Esto sugiere que la zeolita podría sorber moléculas de sulfato en su estado natural.

#### **1.2.4.3. Modelos de Adsorción**

Los modelos de adsorción permiten representar matemática y gráficamente los fenómenos de adsorción. Algunos investigadores han propuesto ecuaciones de las cuales se obtienen valores que pueden representar propiedades del adsorbente y sugerir los mecanismos involucrados en el proceso. Entre los modelos existentes, los más utilizados son el de Freundlich y Langmuir.

- **Modelo de Freundlich**

Este modelo es de origen empírico y es utilizado para investigar el proceso de equilibrio ya que relaciona la concentración adsorbida de una especie ( $C_a$ ) con su concentración en el equilibrio ( $C_e$ ), mediante la expresión

$$C_a = K_F (C_e)^{1/n} \quad \text{Ec. 2}$$

donde el término afinidad ( $1/n$ ) decrece exponencialmente con el aumento de la saturación en la superficie. Esta expresión representa matemáticamente una curva tipo L (Figura 3). Su forma lineal se puede escribir como

$$\log C_a = \log K_F + 1/n \log C_e \quad \text{Ec. 3}$$

donde  $K_F$  representa la cantidad de soluto adsorbida por el adsorbente cuando la concentración de la especie en solución es igual a la unidad;  $1/n$  es un término de afinidad entre el adsorbente y adsorbato cuyo valor varía entre 0,1 y 1,0;  $C_e$  corresponde a la concentración de la especie en el equilibrio ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) y  $C_a$  corresponde a la concentración adsorbida de la misma ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

La gráfica lineal de este modelo (Figura 5.a) no tiene una interpretación particular de mecánica molecular, simplemente representa una aproximación empírica para predecir la distribución de un constituyente entre la fase de solución y la fase sólida. Este modelo se basa en la hipótesis de que la adsorción se da en monocapa y no hay asociación de las

moléculas después de que éstas son adsorbidas. Presenta una limitación importante, pues no admite fenómenos de saturación y sólo puede representar la adsorción de una especie única en fase inerte, por lo tanto, no permite representar el caso de adsorción competitiva que ocurre cuando la molécula está en presencia de otras sustancias (Evangelou, 1998).

#### - Modelo de Langmuir

Este modelo se desarrolló originalmente para representar la adsorción gas-sólido con carbón activado. Se basa en un equilibrio cinético de primer orden y se representa por la Ecuación

$$Ca = \frac{K_L X_m Ce}{1 + K_L Ce} \quad \text{Ec. 4}$$

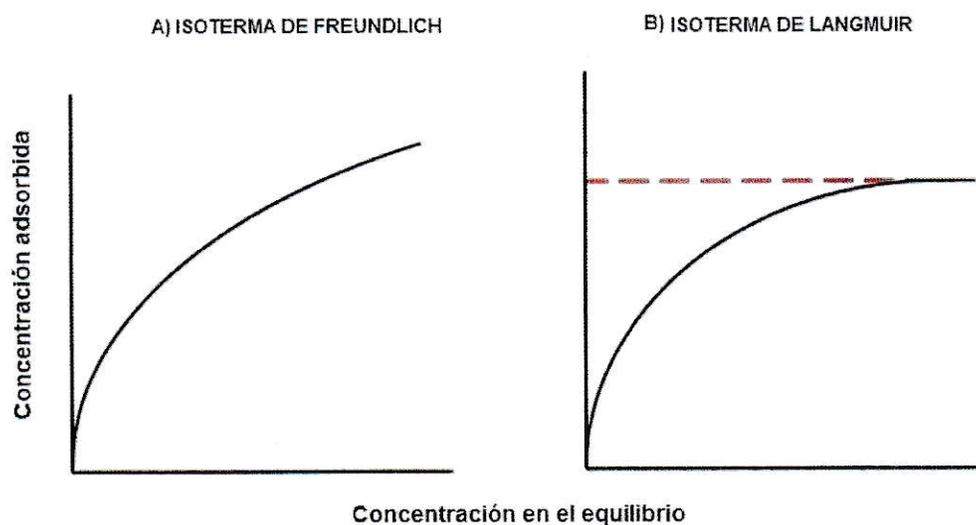
cuya expresión lineal corresponde a

$$\frac{Ce}{Ca} = \frac{1}{K_L X_m} + \frac{Ce}{X_m} \quad \text{Ec. 5}$$

donde  $K_L$  es la constante de afinidad que relaciona la adsorción y desorción;  $X_m$  corresponde a la adsorción máxima de la especie en el absorbente ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $Ce$  corresponde a la concentración de la especie en el equilibrio ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) y  $Ca$  corresponde a la concentración adsorbida de la misma ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

Este modelo incorpora varios supuestos que limitan su aplicación, asume una adsorción en monocapa, en una superficie plana cuyos sitios de adsorción son uniformes y no varían en cantidad. Por esta razón, las isothermas ajustadas al modelo de Langmuir suelen tener un comportamiento de tipo L (Figura 5.b). Por otra parte, este modelo no permite diferenciar entre un proceso de adsorción y precipitación, y tampoco considera competencia e interacción entre las moléculas adsorbidas (Evangelou, 1998; McBride, 1994).

En la Figura 5 se describen las curvas generales para las isothermas de adsorción que ajustan a los modelos matemáticos de Langmuir y Freundlich. En el primer caso no se logra una saturación de la superficie, por lo tanto, la adsorción continúa aumentando, mientras que en el segundo caso el adsorbente alcanza un máximo de adsorción.



**Figura 5.** Representación gráfica general del ajuste de: a) Freundlich, b) Langmuir

Cabe mencionar que estos modelos no proveen información exacta acerca de los mecanismos involucrados en los procesos de adsorción, ya que su aplicación se limita a superficies simples y equivalentes. Sin embargo, otorgan parámetros de adsorción que permiten comparar diferentes sistemas, lo cual se ajusta a los requerimientos del presente trabajo.

A partir de la presente investigación se han presentado dos trabajos a congresos internacionales, cuya información se detalla en la sección Anexos.

### **1.3. Hipótesis**

La adición de un polielectrolito de tipo poliamínico sobre la superficie de una zeolita de origen natural modifica su carga superficial generando sitios de carga positiva, lo cual permite aumentar la adsorción de sulfato. De esta forma es posible aplicar la zeolita natural modificada al abatimiento de sulfato presente en residuos líquidos provenientes de la industria minera.

### **1.4. Objetivos**

#### **1.4.1. Objetivo General**

- Determinar las condiciones adecuadas para favorecer la adsorción de sulfato en una zeolita natural y modificar su carga superficial mediante la adición de un polielectrolito poliamínico de nombre comercial Superfloc C-581, para aumentar la adsorción de este anión.

#### **1.4.2. Objetivos Específicos**

- Caracterizar una zeolita de origen natural determinando su pH, área superficial, razón Si/Al, composición química, tamaño de partícula, morfología y carga superficial.
- Estudiar la adsorción de sulfato en una zeolita de origen natural.
- Determinar el efecto de la fuerza iónica en la adsorción de sulfato en la zeolita natural.
- Determinar el efecto de la modificación superficial de una zeolita natural con el polímero SC-581 sobre la adsorción de sulfato a través de cinéticas e isothermas de adsorción y comparar con la zeolita sin modificar.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Equipos e Instrumentos

En el presente trabajo se utilizaron los siguientes equipos e instrumentos:

- Balanza analítica marca Chyo modelo JK-180 (máx.: 180 g; d: 0,1 mg)
- pH-metro Hanna Instruments, modelo HI 9126, de rango pH 0-14 (0,01 pH)
- Agitador magnético marca Equilab, modelo HP-3000
- Agitador orbital marca Lab-Line, modelo 3528-1CC
- Centrífuga marca Sorvall, modelo RC5C Plus, con rotor SA-6000 (máx.: 16.500 rpm) y rotor GSA (máx.: 13.000 rpm)
- Equipo Zeta Meter 77, constituido por un microscopio Zeiss, una celda Riddick Tipo II UVA, un cátodo de Pt-Ir, ánodo cilíndrico de Mo y un sistema automático para la transferencia de muestra
- Estufa marca BTL, modelo 19858, temperatura máx.: 260 °C
- Espectrofotómetro UV-Visible Recording Spectrophotometer UV-160, marca Shimadzu

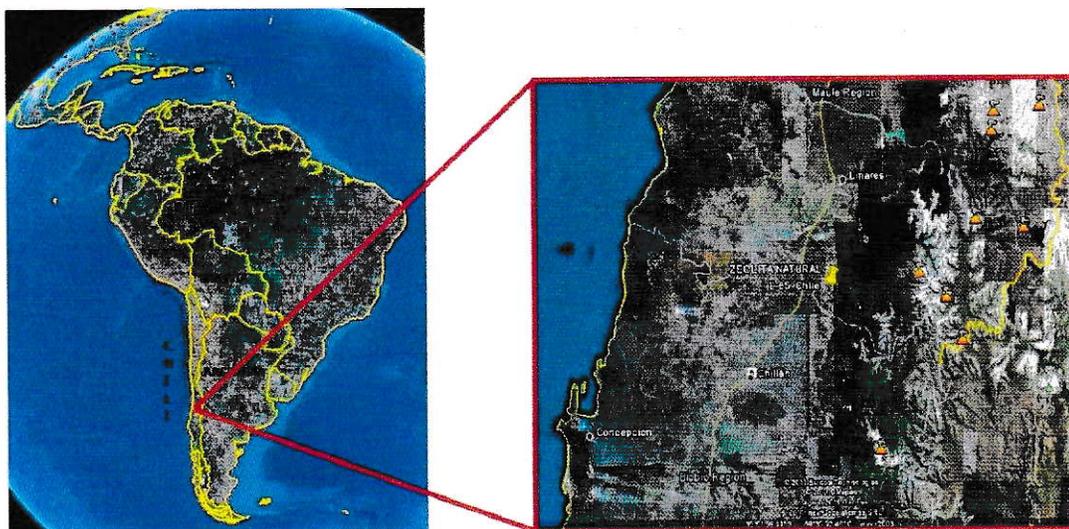
Todos los reactivos utilizados en el presente trabajo corresponden a reactivos para análisis marca Merck.

## 2.2. Procedimiento Experimental

### 2.2.1. Muestra

#### 2.2.1.1. Obtención de la Muestra de Zeolita Natural

La muestra de análisis corresponde a una zeolita natural proveniente de un yacimiento minero ubicado en la Séptima Región de Chile, cuyas coordenadas geográficas corresponden a 36°16' S 71°40' O. La Figura 6 indica la ubicación de la zona de muestreo.

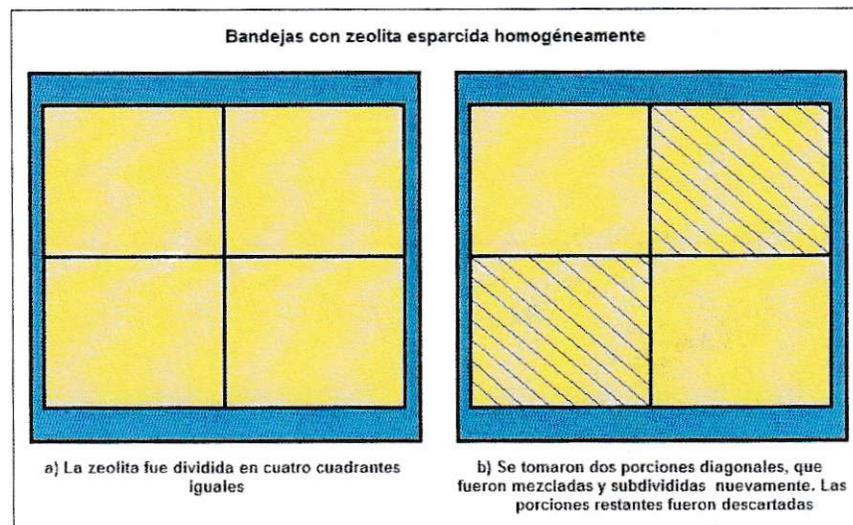


**Figura 6.** Ubicación geográfica de la zona de muestreo de zeolita natural, Séptima Región del Maule, Chile

La muestra de zeolita obtenida fue sometida a una molienda rápida previamente a su utilización en el laboratorio.

### 2.2.1.2. Cuarteo de la Muestra

Para asegurar la homogenización de la muestra se realizó un proceso de cuarteo. Para ello se recolectó una porción de muestra significativa que fue esparcida sobre una bandeja para luego dividir la zeolita en cuatro cuadrantes bien definidos, de los cuales se tomaron dos porciones diagonales que fueron mezcladas y subdivididas en cuatro nuevos cuadrantes (Figura 7). Este proceso se repitió cinco veces para obtener 400 g de muestra de zeolita natural con la cual se realizaron los ensayos experimentales.



**Figura 7.** Cuarteo de la zeolita natural para la obtención de muestra significativa

## 2.2.2. Caracterización de la Zeolita Natural

### 2.2.2.1. Medición de pH

Se pesó 3 g de muestra en un vaso de precipitado y se agregaron 7,5 mL agua desionizada. Se agitó durante 2 h en agitador orbital a 120 rpm, luego se dejó reposar

durante 3 h y se midió el pH introduciendo el electrodo en el sobrenadante. Los valores fueron registrados una vez estabilizada la lectura (Sadzawka, 2004).

#### 2.2.2.2. Área Superficial Específica (Método EGME)

EGME: Técnica de MonoetilEter de EtilenGlicol

La determinación del área específica total se basa en la adsorción de la molécula EGME en la superficie de la muestra. Se depositó en el fondo de una desecadora 200 g de CaCl<sub>2</sub> previamente secado a 105°C durante 2 h. Luego se introdujo un vaso de precipitado con aproximadamente 50 mL de EGME para saturar la desecadora durante 24 h y se realizó vacío por 10 min para sellar el sistema. Posteriormente se pesó 0,25 g de muestra seca a 105°C por 2 h, la cual se colocó en vasos de precipitado previamente tarados, se agregaron 3 mL de EGME y se depositaron dentro de la desecadora durante 72 h. Transcurrido este periodo de tiempo, se realizó vacío durante media hora dos veces al día, pesando la muestra antes de cada vacío y registrando la masa hasta obtener un valor constante. El área superficial específica (ASE) se expresa en m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> y se calcula según la siguiente Ecuación (Carter y col., 1965):

$$ASE = 3496,5 \frac{(M_E - M)}{M} \quad \text{Ec. 6}$$

Donde:

ASE : Área superficial específica (m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)

3496,5: Área específica de un gramo de EGME (m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> de EGME)

M<sub>E</sub> : Masa de la muestra de zeolita + EGME adsorbido en su superficie (g)

M : Masa de la muestra inicial de zeolita (g)

### **2.2.2.3. Análisis Químico Total**

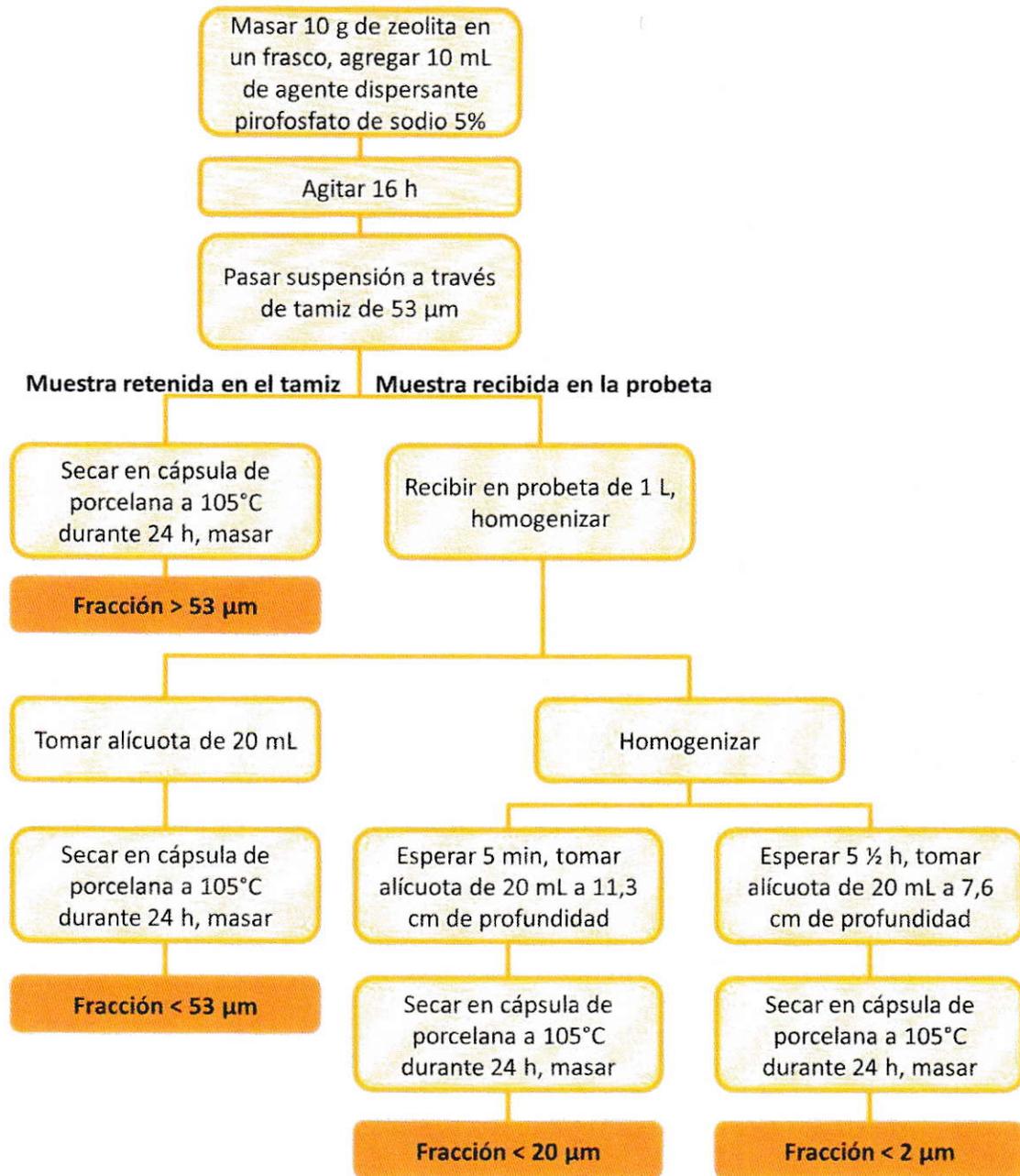
Se pesó 0,25 g de muestra en base a masa seca en balanza analítica, la cual fue previamente sometida a reiterados lavados con agua bidestilada para eliminar impurezas, y se colocaron en una bomba Parr. Se adicionaron 3 mL de HNO<sub>3</sub> 65% p/p, 1 mL de HF 37% p/p y 1,5 mL de HCl 37% p/p. Se calentó durante 12 h en una estufa a 110 °C. Luego la muestra fue transferida a un vaso de teflón, se agregó 1 g de ácido bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) y se calentó para facilitar su disolución. Posteriormente se trasvasió el contenido a un matraz aforado de 100 mL, se enrasó con agua bidestilada, se homogenizó y se filtró con papel filtro de diámetro de poro 45 µm (Bernas, 1986). Finalmente la muestra fue almacenada en un frasco de polietileno para su posterior análisis por Espectroscopía de Emisión Óptica-plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES) Perkin Elmer 2000 DV.

### **2.2.2.4. Difracción de Rayos X**

Esta técnica fue utilizada para determinar la estructura de la zeolita natural estudiada. La muestra se introdujo en un difractómetro Siemens D5000 con geometría de Bragg-Brentano y tubo de rayos X con ánodo de cobre de longitud de onda 1,54 Å. Se trabajó a una temperatura de 24 °C. Para el análisis de datos se utilizó el programa de evaluación Direct Plus EVA versión 15, 2009, consultando la base de datos PDF-2 (Powder Diffraction File) 2003. La caracterización de la muestra de zeolita natural por Difracción de Rayos X se llevó a cabo en las dependencias del Laboratorio de Cristalografía Difracción de Rayos X de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

### **2.2.2.5. Análisis Granulométrico (Método de la Pipeta)**

El método se basa en la relación que existe entre el diámetro de las partículas y su velocidad de sedimentación según la Ley de Stokes (Murphy, 1984). Se pesó 10 g de zeolita en un frasco de centrifuga de 250 mL, se agregaron 10 mL de agente dispersante pirofosfato de sodio al 5% p/v y se agitó durante 16 h a 300 rpm en agitador orbital. Posteriormente se hizo pasar la suspensión a través de un tamiz de 53  $\mu\text{m}$  y se recibió la muestra en una probeta de sedimentación de 1 L. La porción de muestra retenida en el tamiz se transfirió a una cápsula de porcelana previamente tarada, mientras que la porción de muestra recibida en la probeta fue homogenizada. Desde la probeta se tomó una alícuota de 20 mL y se transfirió a una cápsula de porcelana previamente tarada. Luego se volvió a homogenizar la probeta, se esperó 5 minutos y se tomó una alícuota de 20 mL a 11,3 cm de profundidad, que fue transferida a una cápsula previamente tarada. Posteriormente se volvió a homogenizar el líquido en la probeta, se dejó en reposo durante 5½ h y se tomó una alícuota de 20 mL a 7,6 cm de profundidad, que fue transferida a una cápsula de porcelana previamente tarada. Todas las cápsulas fueron llevadas a la estufa durante 24 h a 105°C, se dejaron enfriar y se pesaron para determinar la masa de zeolita para cada fracción. El procedimiento se detalla en el diagrama que se presenta a continuación (Figura 8). Las profundidades para la toma de alícuotas se calcularon en función de la temperatura (van Reeuwijk, 1986) (Tabla 16 en la sección Anexos).



**Figura 8.** Diagrama de flujo protocolo de trabajo de Análisis Granulométrico

#### **2.2.2.6. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

Se llevó a cabo un análisis morfológico del mineral mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, sigla en inglés), utilizando un microscopio de alto vacío marca ZEISS, modelo EVO/MA10. Se dispuso la muestra de zeolita natural en un portamuestras de 25 mm de diámetro que fue cubierto con cinta adhesiva de grafito de doble faz. Las figuras de alta resolución fueron obtenidas en escalas de 1, 2 y 10  $\mu\text{m}$ . La caracterización de la muestra de zeolita natural por SEM se llevó a cabo en las dependencias de la Facultad de Física de la Universidad de Santiago de Chile.

#### **2.2.2.7. Determinación del Punto Isoeléctrico (PIE)**

El PIE corresponde al pH al cual las cargas positivas se igualan a las cargas negativas en la superficie de un material y se determina mediante medidas electroforéticas. Para la determinación del PIE se utilizó un equipo Zeta Meter 77. Se prepararon suspensiones de 10 mg de zeolita previamente homoionizada, en 200 mL de una disolución de KCl  $0,001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . El sistema se llevó a diferentes valores de pH por adición de HCl o KOH  $0,001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . El equipo permitió obtener los valores de movilidad electroforética, con los cuales se calculó el PZ mediante la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski (T.R. YU, 1997). De la relación PZ versus pH se calculó el PIE empleando un polinomio grado cuatro para el ajuste gráfico (Hunter, 1981).

$$\zeta = \frac{\mu 4\pi \eta}{\varepsilon} \quad \text{Ec. 7}$$

Donde:

$\zeta$  : Potencial zeta (V)

$\mu$  : Movilidad electroforética ( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$ )

$\eta$  : Viscosidad del fluido (poises)

$\varepsilon$  : Constante dieléctrica de la solución

### **2.2.3. Pre-tratamiento de la Muestra de Zeolita Natural**

#### **2.2.3.1. Lavado con Agua Bidestilada**

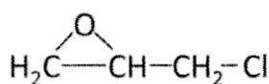
Se pesó 1 g de zeolita natural en tubos de centrifuga de 50 mL, se agregó 25 mL de agua bidestilada, se agitó en agitador orbital a 300 rpm durante 30 minutos y se centrifugó a 6000 rpm durante 5 minutos. Luego se descartó el sobrenadante y se volvió a agregar 25 mL de agua bidestilada al sólido para repetir el procedimiento 5 veces.

#### **2.2.3.2. Homoionización**

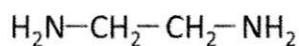
Se pesó 1 g de zeolita natural en tubos de centrifuga de 50 mL, se agregó 25 mL de KCl  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , se agitó en agitador orbital a 300 rpm durante 30 minutos y se centrifugó a 6000 rpm durante 5 minutos. Luego se descartó el sobrenadante y se volvió a agregar 25 mL de KCl al sólido para repetir el procedimiento 3 veces. Posteriormente, se realizaron 5 lavados de la zeolita con agua bidestilada. Para corroborar la ausencia de iones cloruro en la disolución se agregó  $\text{AgNO}_3$  al sobrenadante, ante la formación de precipitado se procedió a repetir lavados hasta observar ausencia del mismo.

#### 2.2.4. Modificación Superficial de Zeolita Natural con Policación SC-581

En el presente trabajo se utilizó un policación de nombre comercial Superfloc C-581® (SC-581) para modificar la superficie de la zeolita natural, cuya composición química corresponde a una amina policuaternaria en agua derivada de epiclorhidrina, etilén diamina y dimetil amina (Figura 9). Sus principales características se presentan en la Tabla 5.



Epiclorhidrina



Etilén diamina



Dimetil amina

**Figura 9.** Componentes del policación SC-581

**Tabla 5.** Descripción del policación SC-581 utilizado en la modificación de la zeolita natural (Adaptado de Ficha de Datos de Seguridad, CYTEC, 2007)

Característica	Descripción
Nombre comercial	Superfloc C-581®
Descripción	Amina policuaternaria en agua
Uso	Floculante utilizado en la industria minera
Composición	Polímero catiónico derivado de epiclorhidrina, etilén diamina y dimetil amina
pH	4,0 - 7,0
Solubilidad en agua	Completa
Estabilidad	Producto estable
Riesgos humanos y ambientales	Nocivo para los organismos acuáticos, efectos negativos a largo plazo

#### **2.2.4.1. Determinación del Tiempo de Contacto Óptimo entre Policación SC-581 y la Zeolita Natural**

El tiempo de contacto necesario entre el policación SC-581 y la superficie de la zeolita natural se estudió mediante medidas de carga superficial. Para ello se agregó 1 g de muestra en una serie de tubos de centrífuga de 50 mL. A cada tubo se agregaron 25 mL de una disolución de SC-581 de  $4,8 \text{ mg mL}^{-1}$ . Las muestras fueron agitadas a 300 rpm en agitador orbital a diferentes tiempos: 1, 3, 6, 8, 12, 16, y 24 h. Luego se dejó decantar durante 4 h para separar el sólido del sobrenadante. El PZ fue determinado en un equipo Zeta Meter 77, para ello se colocaron 10 mg de la muestra en 200 mL de KCl  $0,001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . El equipo permitió obtener los valores de movilidad electroforética, con los cuales se calculó el PZ mediante la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski (T.R. YU, 1997). Finalmente se construyó una gráfica con la relación PZ versus tiempo.

#### **2.2.4.2. Determinación de la Concentración Óptima de Policación SC-581 para la Modificación Superficial de la Zeolita Natural**

La concentración óptima del policación SC-581 se determinó mediante medidas de carga superficial. Se agregó 1 g de muestra en una serie de tubos de centrífuga de 50 mL. A cada tubo se agregaron 25 mL de una disolución de SC-581 a diferentes concentraciones en un intervalo de  $0,12 - 12,00 \text{ mg mL}^{-1}$ . Las muestras fueron agitadas a 300 rpm en agitador orbital durante 3 h. Luego se dejó decantar durante 4 h para separar el sólido del sobrenadante. El PZ fue determinado en un equipo Zeta Meter 77, para ello se colocaron 10 mg de la muestra en 200 mL de KCl  $0,001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . El equipo permitió obtener los valores de movilidad electroforética, con los cuales se calculó el PZ mediante la

ecuación de Helmholtz-Smoluchowski (T.R. YU, 1997). Finalmente se construyó una gráfica con la relación PZ versus concentración de SC-581.

#### **2.2.4.3. Modificación Superficial de la Zeolita Natural con Policación SC-581**

Se colocó 1 g de zeolita en un tubo de centrifuga de 50 mL, se agregó 25 mL de una disolución de  $4,8 \text{ mg mL}^{-1}$  de SC-581, se agitó a 300 rpm durante 3 h en agitador orbital y luego se centrifugó 10 minutos a 6000 rpm. El sobrenadante fue descartado mientras que el sólido fue utilizado para análisis posteriores.

#### **2.2.5. Estudios de Adsorción de Sulfato en Zeolita Natural**

##### **2.2.5.1. Determinación de Sulfato**

Dada la procedencia de la zeolita es posible que contenga sulfato, para conocer su contenido se lavó la zeolita de origen natural con agua bidestilada reiteradas veces, luego se centrifugó la muestra a 6000 rpm y se recibió el sobrenadante en frascos de polietileno para realizar un análisis mediante Turbidimetría.

##### **2.2.5.2. Efecto de la Fuerza Iónica en la Adsorción de Sulfato en la Zeolita Natural**

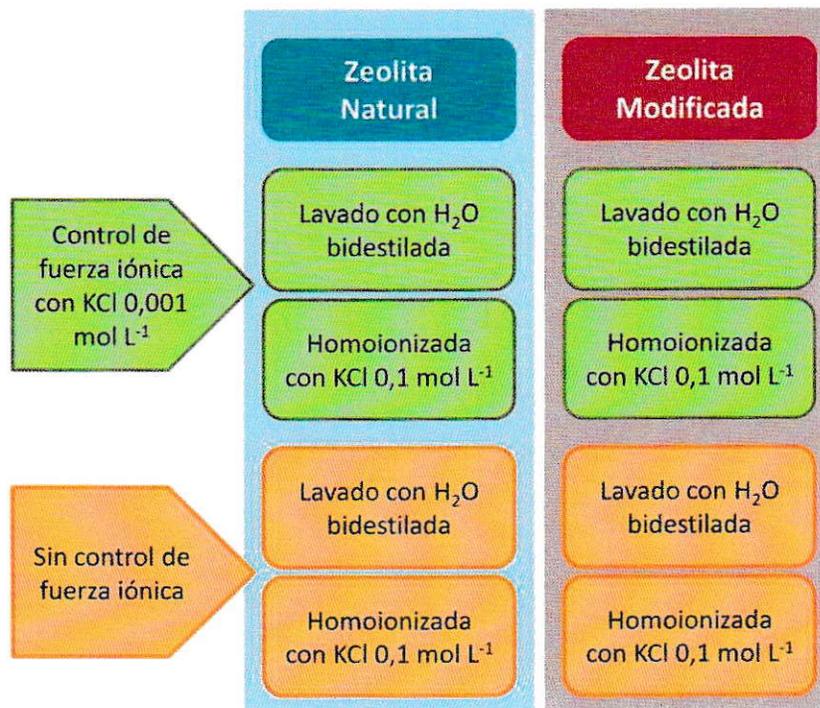
Se realizaron isotermas de adsorción de sulfato en zeolita previamente homoionizada empleando el sistema en Batch (Figura 11) a tres fuerzas iónicas diferentes: 0,001, 0,05 y  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , controladas mediante disolución de KCl. La concentración de sulfato en equilibrio se varió en un intervalo de  $100 - 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . La determinación de sulfato en el sobrenadante se llevó a cabo mediante Turbidimetría.

#### - **Determinación de Calcio y Magnesio en la Zeolita Natural**

Debido a la procedencia de la zeolita es posible que contenga iones de calcio y/o magnesio intercambiables, que podrían interferir en los resultados. Se estudió el contenido de estos cationes en la zeolita natural y se determinó si la fuerza iónica del sistema tiene alguna influencia en la liberación de los mismos. Para ello la zeolita fue homoionizada con KCl 0,001, 0,05 y 0,1 mol·L<sup>-1</sup>. Después de centrifugar se recibió el sobrenadante en frascos de polietileno para su posterior análisis por ICP-OES. Finalmente se estudió el efecto del pH y fuerza iónica en los resultados obtenidos mediante una especiación realizada con el programa GEOCHEM-EZ.

#### **2.2.5.4. Adsorción de Sulfato en Zeolita con Diferentes Pre-tratamientos**

Se estudió la adsorción de sulfato en zeolita natural y modificada, sometidas a diferentes pre-tratamientos para determinar el más adecuado. Se estudiaron ocho sistemas: zeolita natural lavada con agua bidestilada, zeolita natural homoionizada, zeolita modificada lavada con agua bidestilada y zeolita modificada homonionizada, estas cuatro pruebas se realizaron dos veces, una utilizando KCl 0,001 mol·L<sup>-1</sup> para mantener la fuerza iónica constante y una sin agregar KCl a la disolución de sulfato (Figura 10). Se agregó 1 g de zeolita de cada sistema a tubos de centrífuga de 50 mL, se añadieron 20 mL de una disolución de 400 mg·L<sup>-1</sup> de sulfato y se agitó a 300 rpm en agitador orbital durante 16 h, luego se centrifugó a 6000 rpm durante 10 minutos. Finalmente se filtró el sobrenadante y se recibió en frascos de polietileno para su posterior análisis. El contenido de sulfato se determinó mediante Turbidimetría.



**Figura 10.** Pre-tratamientos para zeolita natural y modificada

## 2.2.6. Adsorción de Sulfato en Zeolita Natural y Modificada

### 2.2.6.1. Cinética de Adsorción

Se determinaron los tiempos de equilibrio del proceso de adsorción de sulfato en la zeolita. Para ello se pesó 1 g de muestra previamente homoionizada en tubos de centrifuga de 50 ml, luego se agregó 20 mL de una solución de sulfato de 1000 mg·L<sup>-1</sup>. Se utilizó KCl 0,05 mol·L<sup>-1</sup> para mantener la fuerza iónica constante. Las muestras fueron agitadas a 300 rpm en un agitador orbital a diferentes tiempos: 1, 3, 6, 9, 12, 16, 20 y 24 h. Posteriormente se centrifugó a 6000 rpm durante 10 minutos, se filtró y se recibió el sobrenadante en frascos de polietileno para su posterior análisis (Figura 11). La concentración de sulfato se determinó mediante Turbidimetría.

### **2.2.6.2. Isotermas de Adsorción**

Las curvas de adsorción fueron elaboradas empleando el método en Batch. Se colocó 1 g de zeolita (base seca) en tubos de centrifuga de 50 mL y se adicionó 20 mL de disolución de sulfato de diferentes concentraciones en un intervalo de 0 – 700 mg·L<sup>-1</sup>. Se utilizó una disolución de KCl 0,05 mol·L<sup>-1</sup> para mantener la fuerza iónica constante. Las muestras fueron agitadas en agitador orbital a 300 rpm durante 16 h y luego fueron centrifugadas a 6000 rpm durante 10 minutos. Finalmente, se filtró y se recibió el sobrenadante en frascos de polietileno para su posterior análisis (Figura 12). La concentración de sulfato se determinó mediante Turbidimetría.

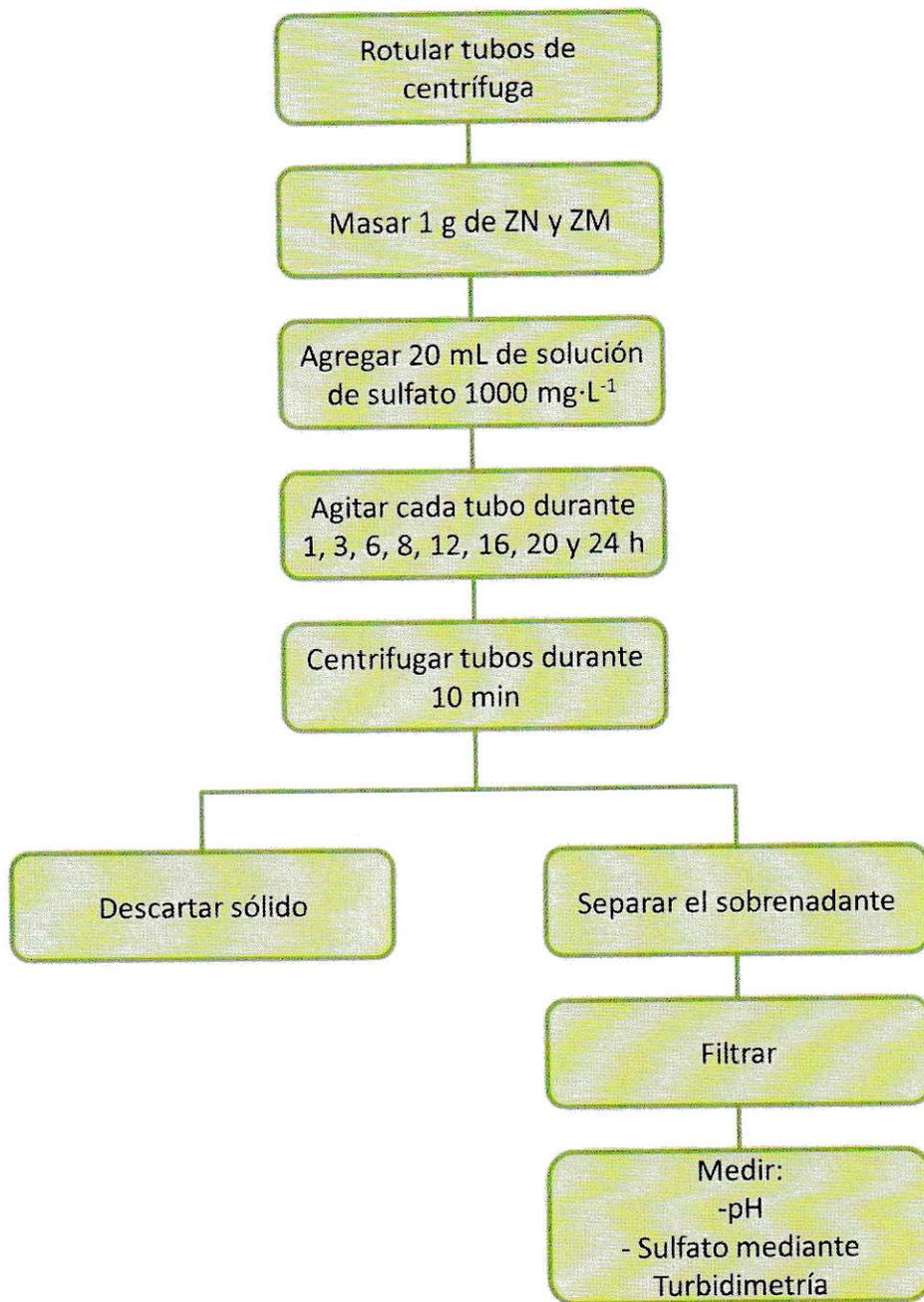
### **2.2.6.3. Determinación de Sulfato**

La determinación de ión sulfato se llevó a cabo mediante Turbidimetría basada en la formación de sulfato de bario. Para ello se utilizaron los siguientes reactivos:

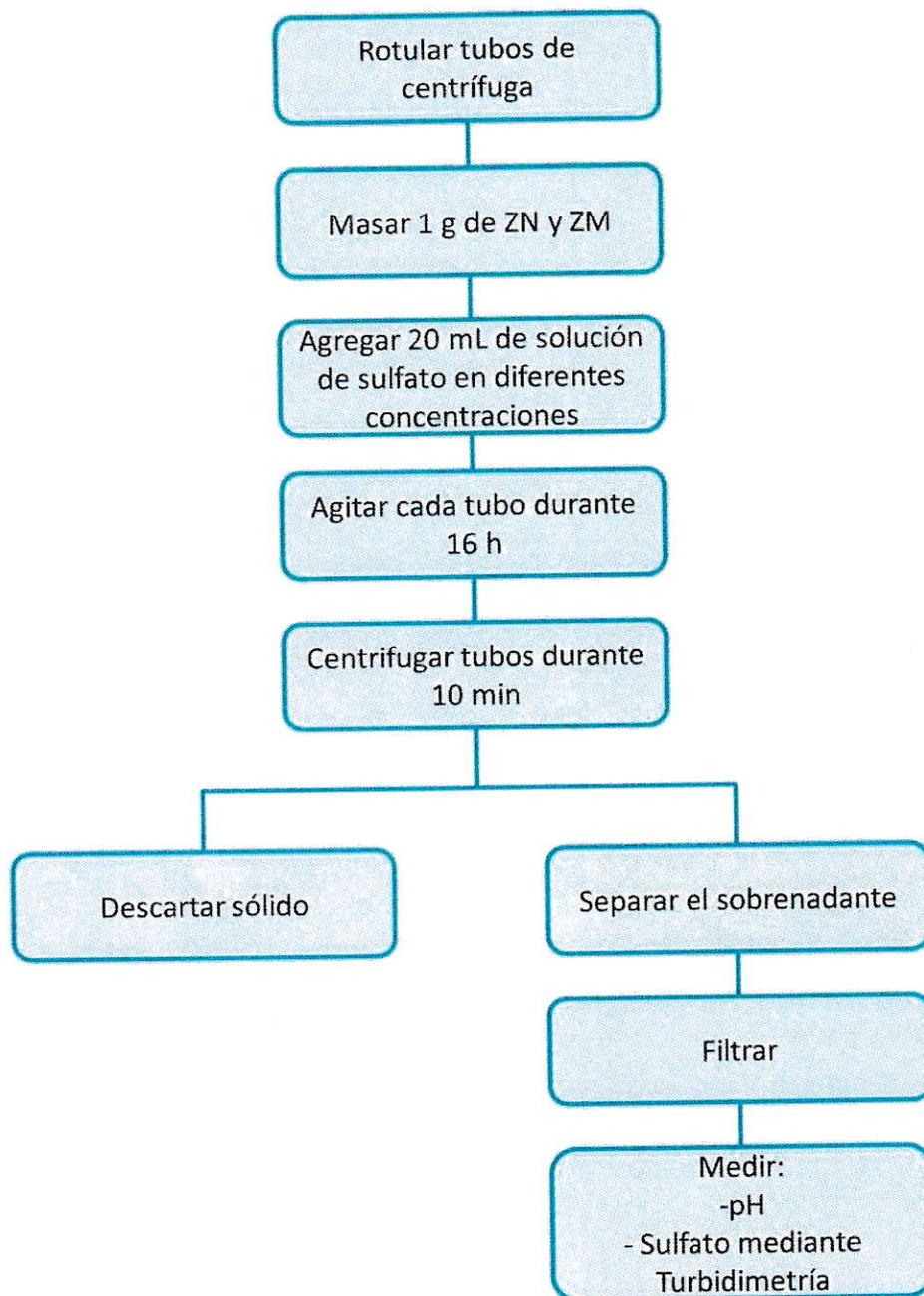
- Reactivo condicionante: se colocaron 30 mL de HCl concentrado, 300 mL de agua ultra pura, 100 mL de etanol al 95% y 75 g de NaCl en un matraz. Luego se añadieron 50 mL de glicerol y se mezcló.
- Cloruro de bario en cristales
- Disolución estándar de sulfato preparada a partir de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Se agregó 1 mL de muestra a un tubo Eppendorf, se añadieron 0,05 mL de reactivo condicionante y se mezcló, luego se agregó 0,01 g de BaCl<sub>2</sub> y se agitó a velocidad constante durante exactamente 1 minuto. Inmediatamente después, la muestra fue

transferida a una celda de absorbancia para medir turbiedad en un espectrofotómetro a una longitud de onda de 500 nm durante 30 segundos en intervalos de 4 minutos. Se construyó una curva de calibración de sulfato en un rango de 0-40 mg·L<sup>-1</sup> a la cual se le aplicó el procedimiento indicado anteriormente. Las muestras fueron diluidas para llevarlas al rango de confiabilidad del método (40 mg·L<sup>-1</sup> de sulfato). Finalmente, se determinó la concentración de sulfato en la muestra a partir de la curva de calibración, valor que fue corregido por el factor de dilución (APHA y col., 1995).



**Figura 11.** Diagrama de flujo para cinética de adsorción de sulfato en zeolita natural y modificada



**Figura 12.** Diagrama de flujo para isotermas de adsorción de sulfato en zeolita natural y modificada

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. ZEOLITA NATURAL

##### 3.1.1. Caracterización de la Zeolita Natural

La muestra de zeolita natural recolectada en la Séptima Región de Chile (Figura 4) fue caracterizada con el objetivo de conocer sus propiedades químicas y estructurales mediante determinación del pH, Área Superficial (Método EGME), Análisis Químico Total, Difracción de Rayos X, Análisis Granulométrico, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, sigla en inglés) y Punto Isoeléctrico (PIE). Los resultados obtenidos se presentan en las Tablas 6 y 7 y las Figuras 13, 14, 15, 16, y 17.

**Tabla 6.** Caracterización de la zeolita natural

pH-H <sub>2</sub> O (T° = 23,9 ± 0,1°C)	Área superficial EGME (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Razón Si/Al
6,6 ± 0,1	73,5 ± 5,8	3,8 ± 0,2

##### 3.1.1.1. Medición de pH

La caracterización de la zeolita natural indica que la muestra estudiada presenta un pH 6,6 ± 0,1, valor que, debido a su cercanía al pH neutro, permite que esta zeolita pueda ser aplicada a la remediación ambiental en cursos de aguas sin aportar acidez o basicidad al medio. Por otra parte, este parámetro es fundamental en la descripción de las características superficiales de la zeolita ya que en caso de existir carga variable, el pH tendrá influencia en la carga superficial y por ende, en la adsorción de sulfato y del

policación SC-581. Estos fenómenos serán profundizados en los estudios de carga superficial y determinación de punto isoeléctrico que se presentan más adelante.

### **3.1.1.2. Área Superficial (Método EGME)**

El área superficial es una característica significativa en las propiedades físicas y químicas de los aluminosilicatos. Los resultados obtenidos mediante el método EGME indican que el área superficial total de la zeolita natural estudiada corresponde a  $73,5 \pm 5,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (Tabla 6), valor que podría considerarse bajo en comparación con otras zeolitas ya que, según la literatura, estos minerales poseen áreas superficiales entre los  $300$  y  $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (Auerbach y col., 2003). Sin embargo, el método propuesto por Carter y col. presenta ciertas limitaciones para este tipo de materiales. Este modelo está referido al proceso de adsorción de la molécula EGME sobre un sólido cuya superficie es considerada uniforme, por lo que supone la formación de una monocapa. En el caso de los materiales de origen natural como la zeolita utilizada en el presente estudio, no es posible asegurar la formación de esta monocapa debido a que sus superficies internas están conformadas por poros y canales de diversas dimensiones. En este tipo de materiales las sustancias polares como el EGME pueden ser adsorbidos mediante la formación de multicapas lo que podría inhibir la formación de la monocapa y afectar la medida (Macht, 2011). Este factor puede haber afectado los resultados, sin embargo, a pesar de estas dificultades, en base al resultado obtenido se puede sugerir que la zeolita estudiada no posee una gran superficie de contacto en relación a otros tipos de zeolita, por lo que se espera que la modificación de su carga superficial optimice la adsorción de sulfato (Carter y col., 1965).

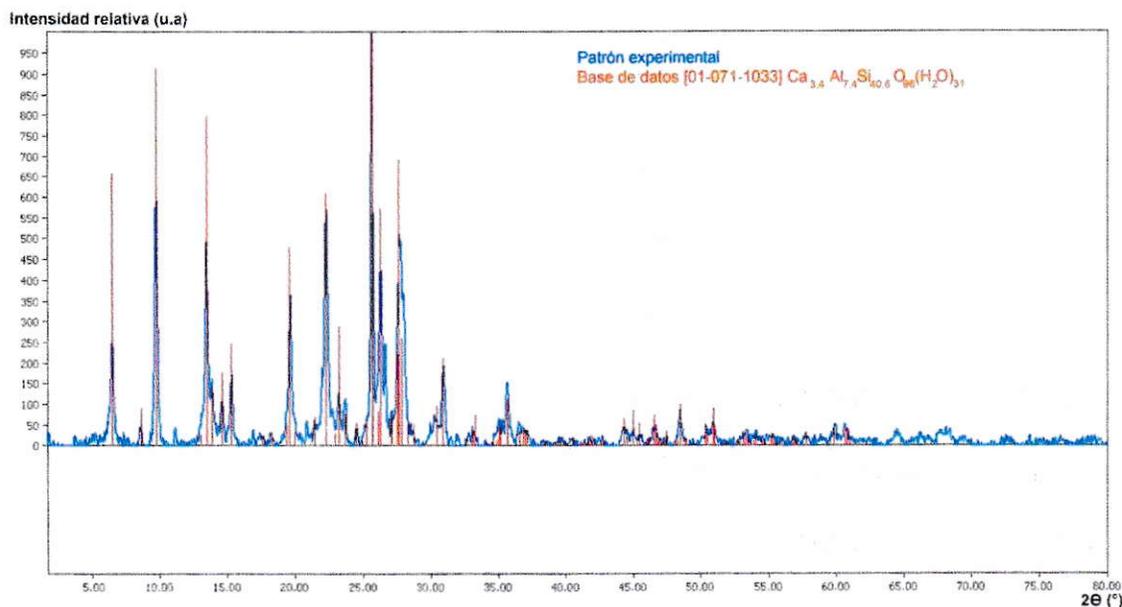
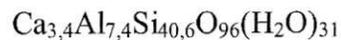
### **3.1.1.3. Análisis Químico Total**

A partir del análisis químico total fue posible determinar la razón Si/Al experimental de la zeolita natural (Tabla 6), la cual otorga una aproximación del grado de sustitución isomórfica presente en el mineral. A mayor sustitución de átomos de  $Al^{+3}$  por átomos de  $Si^{+4}$  en la estructura tetraédrica mayor es la carga negativa en la superficie de la zeolita (Boch y Schifter, 1997) lo que se traduce en una menor razón Si/Al. En zeolitas naturales la razón Si/Al puede poseer valores entre 1-5, mientras que en zeolitas sintéticas estos valores pueden llegar a 100 (Auerbach y col., 2003). Según Van Bekkum y col., las zeolitas se pueden clasificar en zeolitas de razón Si/Al baja (1-1,5), intermedia (2-5) y alta (10-100), la razón Si/Al experimental determinada para la zeolita estudiada se sitúa en la categoría intermedia con un valor  $3,8 \pm 0,2$ . Este parámetro permite inferir que la muestra es moderadamente hidrofílica y posee una fuerza de acidez intermedia (Van Bekkum y col., 2001). En comparación con otras zeolitas naturales y la mayoría de las zeolitas sintéticas, la zeolita estudiada posee un importante grado de sustitución isomórfica, que le otorga una superficie de carga negativa constituyendo la carga permanente del mineral.

### **3.1.1.4. Difracción de Rayos X**

Por medio de difracción de rayos X se pudo identificar el tipo de zeolita al que corresponde la muestra. En la Figura 13 se puede observar el patrón de difracción obtenido, donde las señales correspondientes a la muestra analizada se presentan en color azul, mientras que las señales correspondientes al patrón de comparación se presentan en color rojo (tarjeta 01-071-1033, base de datos PDF-2 2003). La

comparación de ambas señales indica que la zeolita estudiada es de tipo mordenita rehidratada y posee cationes  $\text{Ca}^{+2}$  intercambiable. Su fórmula general corresponde a:



**Figura 13.** Patrón de Difracción de Rayos X en la muestra de zeolita natural

En la Figura 13 se observa una gran correlación entre las señales de la muestra analizada con las señales del patrón de comparación, principalmente a valores de  $2\theta$  menores a  $60^\circ$ . La diferencia entre ambas señales radica en sus intensidades, la cual se puede atribuir a la presencia de moléculas de agua en la estructura interna de la zeolita natural y a factores como la correcta preparación de la muestra, la velocidad de barrido en el análisis y el tamaño de partícula (Muñoz, 2013).

Este análisis permite comparar los resultados experimentales obtenidos en la caracterización de la zeolita natural estudiada con valores tabulados correspondientes a la mordenita. La razón Si/Al experimental de la zeolita corresponde a  $3,8 \pm 0,2$ , valor que se acerca a la razón teórica de la mordenita, situada entre 4,2 y 5,0 (Dixon y Schulze, 2002). Por otra parte, la fórmula general para la zeolita estudiada obtenida por Difracción de Rayos X es consistente con la Ec. 1, al compararla con la fórmula estructural de la mordenita expresada en la Tabla 2, es posible advertir la presencia de cationes  $\text{Ca}^{+2}$  intercambiable en lugar de  $\text{Na}^{+}$  y mayor cantidad de moléculas de agua en su esfera de coordinación. Estas diferencias pueden ser producto de la variación en el entorno geológico que da origen a cada tipo de zeolita.

#### **3.1.1.5. Análisis Granulométrico (Método de la Pipeta)**

Los resultados obtenidos desde el análisis granulométrico realizado a la zeolita natural se presentan en la Tabla 7, donde se muestra el contenido de partículas presentes en las diferentes fracciones de tamaño, expresado en porcentaje. Se observa que la fracción de tamaño de partícula predominante corresponde al rango comprendido entre 2 - 20  $\mu\text{m}$  con un 54,4% del mineral. Este porcentaje, sumado al porcentaje obtenido para la fracción < 2  $\mu\text{m}$ , indica que la muestra posee un 74,6% de partículas cuyo tamaño es <20  $\mu\text{m}$ . Numerosos estudios demuestran que partículas en este rango de tamaño (fracción que en el caso de los suelos, corresponde a las fracciones más finas denominadas limo y arcilla) presentan una importante actividad desde el punto de vista fisicoquímico ya que favorecen la adsorción de especies debido a su mayor superficie de contacto (Jackson, 2005; Leiva, 2011; Muñoz, 2013; USDA, 2006). Por lo tanto, este

análisis sugiere que la zeolita natural estudiada presenta un tamaño de partícula adecuado para los procesos de adsorción que se estudian en el presente trabajo. Variaciones en el tamaño de partícula pueden provocar cambios sustanciales en el comportamiento del mineral frente a procesos de adsorción, en ello radica la importancia de llevar a cabo este tipo de caracterización, de modo reportar el intervalo de tamaño de partícula con el cual se trabajó para asegurar la precisión de los resultados.

**Tabla 7.** Distribución de tamaño de partícula en la zeolita natural

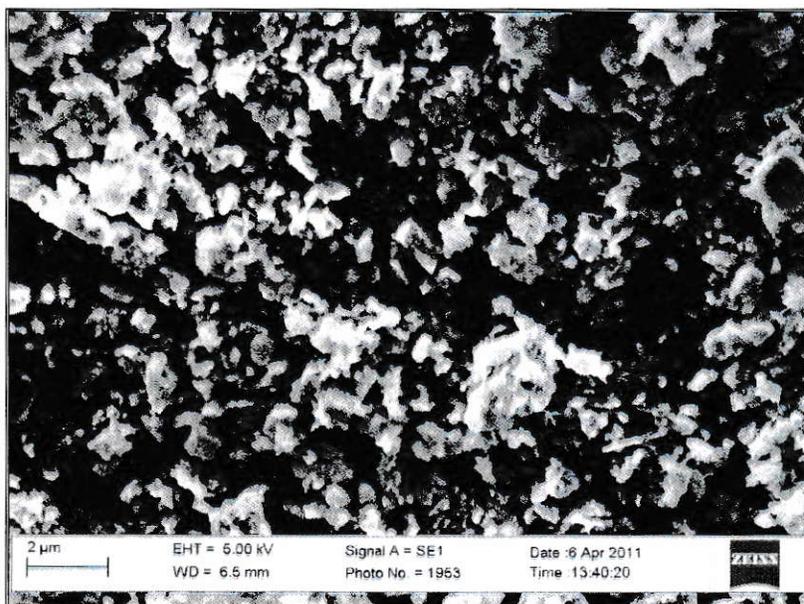
<b>Fracción (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>%</b>
< 2	20,2 $\pm$ 0,1
2 – 20	54,4 $\pm$ 1,5
20 - 53	21,9 $\pm$ 1,1
53 – 2000	3,50 $\pm$ 0,3

Debido a que la metodología de análisis granulométrico incluye la utilización de un agente dispersante, no considera fenómenos de aglomeración, por lo que estos efectos fueron evaluados mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, sigla en inglés) y se presentan en el apartado siguiente.

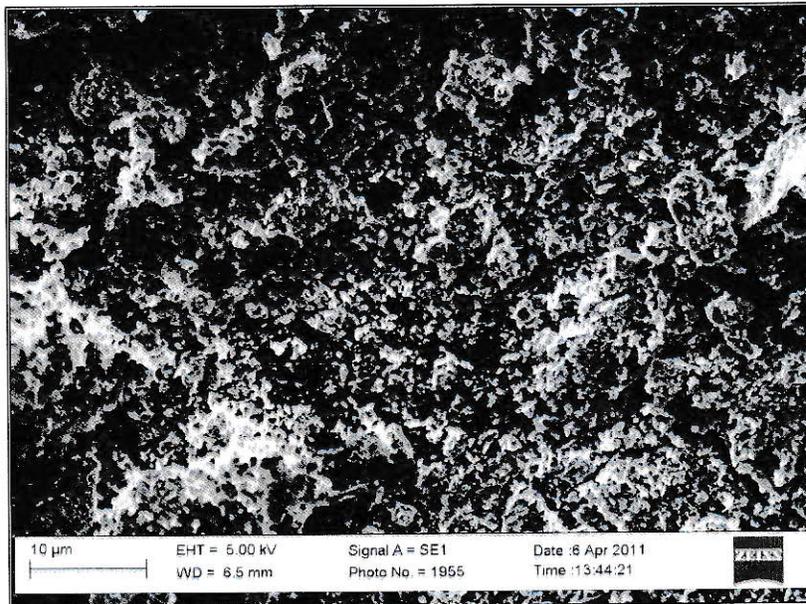
### **3.1.1.6. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

Las imágenes de alta resolución obtenidas permiten observar las partículas de zeolita y obtener información acerca de su morfología, tamaño y homogeneidad. Se obtuvieron imágenes de zeolita natural con una escala de 2  $\mu\text{m}$  (Figura 14) y de zeolita natural seca y lavada con agua bidestilada en una escala de 10  $\mu\text{m}$  (Figuras 15 y 16, respectivamente). El propósito de observar las partículas previamente lavadas con agua

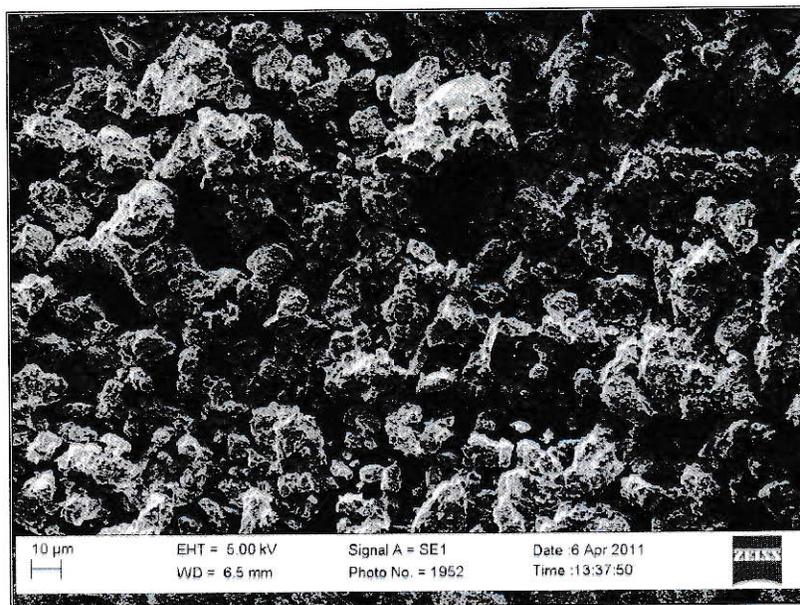
bidestilada es determinar si existe aglomeración ya que este pre-tratamiento será aplicado a la zeolita natural para eliminar posibles impurezas que puedan alterar los resultados de adsorción. En la Figura 14 se observan partículas de forma irregular con superficie porosa, cuyo tamaño predominante es menor a  $2\ \mu\text{m}$ , lo cual concuerda con el análisis granulométrico realizado a este material (Tabla 7). En la Figura 15 se observa la predominancia de partículas que se encuentran en un tamaño menor a  $10\ \mu\text{m}$  y la presencia de algunas partículas de mayor tamaño que, concorde al análisis granulométrico, se encuentran en la fracción  $2 - 20\ \mu\text{m}$ .



**Figura 14.** Zeolita natural por microscopía SEM en escala de  $2\ \mu\text{m}$



**Figura 15.** Zeolita natural por microscopía SEM en escala de 10 μm



**Figura 16.** Zeolita natural lavada con H<sub>2</sub>O por microscopía SEM en escala de 10 μm

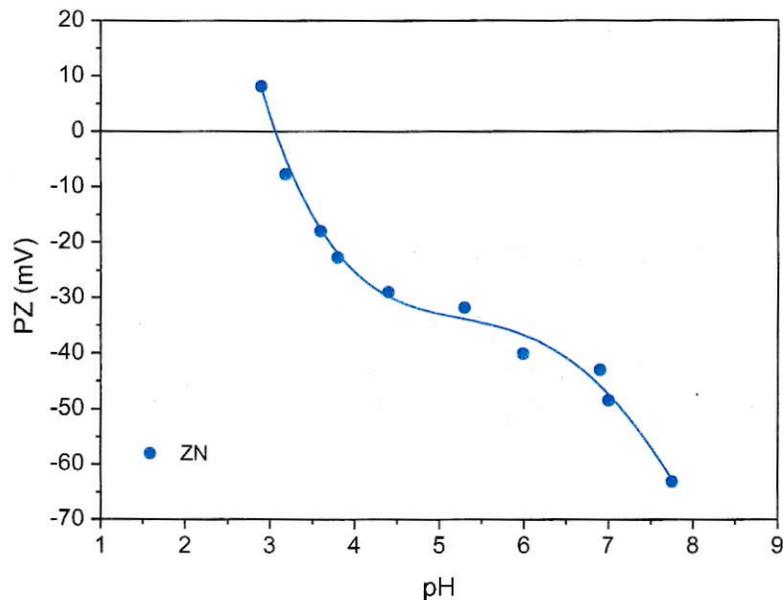
Al comparar las Figuras 15 y 16 se puede observar aglomeración en la zeolita que fue lavada con agua bidestilada, sin embargo, las partículas continúan perteneciendo a la fracción de tamaño  $< 20 \mu\text{m}$  a excepción de algunas pocas partículas que aglomeradas pasan a ubicarse en la fracción  $20 - 53 \mu\text{m}$ . Esta aglomeración podría ser producto del secado de la muestra a temperatura ambiente. Si bien, existen otros métodos de secado más sofisticados que pueden evitar este problema, su utilización afectaría uno de los propósitos del presente trabajo que es crear un remediador ambiental considerando los costos involucrados en el proceso de modo facilitar su aplicación a escala industrial.

#### **3.1.1.7. Punto Isoeléctrico (PIE)**

La determinación del PIE permite observar el comportamiento de la carga superficial de la zeolita en función del pH. El PIE corresponde al pH de la solución al cual la carga neta sobre la superficie de la zeolita es cero, es decir, la adsorción de las especies cargadas positivamente es igual a la de las especies cargadas negativamente (Cornel y col., 1975). Experimentalmente, este valor representa el pH en el cual se observa electroforéticamente el cambio de carga (Berube y DeBruyn, 1967). Este fenómeno se puede representar gráficamente a través de curvas de potencial que muestran la variación del potencial zeta (PZ) en función del pH, lo cual permite obtener el PIE interceptando la curva con el eje x. La determinación del PIE de la zeolita natural se llevó a cabo mediante microelectroforesis obteniéndose un PIE igual a 3,1 (Figura 17). Otros estudios en zeolita natural, específicamente mordenita, indican valores de PIE menor a 2,0 (Nikolakis, 2005), la diferencia con los resultados obtenidos puede depender de los

cationes intercambiables que posea la zeolita, o el tipo de electrolito utilizado para controlar la fuerza iónica (Escudey y Gil-Llambías, 1985).

En la Figura 17 se observa que a pH superiores a 3,1 la carga superficial de la zeolita natural es principalmente negativa, dado que el pH de la zeolita natural estudiada corresponde a 6,6 (Tabla 6).



**Figura 17.** PZ en función del pH para la zeolita natural (ZN) en  $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de KCl

En las partículas coloidales existen dos tipos de carga eléctrica que dan origen a la carga superficial neta del sólido: la carga permanente y carga variable. La primera es producto de las sustituciones isomórficas en la estructura del mineral, mientras que la segunda se debe a la protonación y desprotonación de grupos terminales en la estructura cristalina. El aporte de cada una varía según el tipo de mineral, en el caso de la zeolita, la carga

negativa proviene principalmente de las sustituciones isomórficas de  $\text{Si}^{+4}$  por  $\text{Al}^{+3}$  (Breck, 1974), que dan origen a una carga permanente negativa independiente de la composición de la solución. Sin embargo, la determinación de un punto isoeléctrico en la zeolita natural estudiada da cuenta de la existencia de carga variable que depende del pH del medio, por lo tanto, su fuente principal corresponde a la pérdida o ganancia de  $\text{H}^+$  por parte de grupos funcionales en la superficie (Bohn y col., 1979) tal como se muestra en las siguientes Ecuaciones (Kuzniatsova, 2007):



Estas observaciones recalcan la necesidad de conocer el pH al cual se trabaja en este tipo de sistemas y de considerar las variables que pueden afectar el comportamiento de la carga en procesos tanto de modificación superficial como de adsorción. Debido a la identificación de una carga variable en la zeolita natural, otro parámetro fundamental a tomar en cuenta en este tipo de estudios es la fuerza iónica (Xu y col., 2009). Se observó un efecto significativo en el proceso de adsorción de sulfato en la zeolita natural (Figuras 18 y 19), cuyas causas se discuten a continuación.

### **3.1.2. Adsorción de Sulfato en la Zeolita Natural**

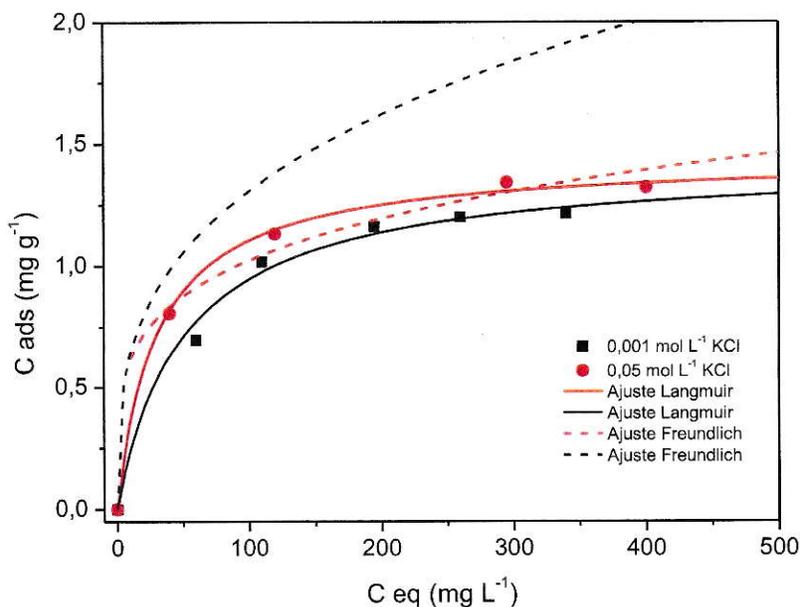
#### **3.1.2.1. Efecto de la Fuerza Iónica**

La fuerza iónica se define como el efecto de la carga y las interacciones interiónicas sobre las actividades de los electrolitos (Solomon, 2001), en términos más simples, corresponde a una función de la concentración de todas las especies cargadas presentes en una solución (Sposito, 2008). Para determinar el efecto de la fuerza iónica en la adsorción de sulfato se hizo un estudio en la zeolita natural mediante isotermas de adsorción a distintos valores de fuerza iónica fijados con soluciones de KCl 0,001, 0,05 y 0,1 mol·L<sup>-1</sup>. Las isotermas de adsorción realizadas a fuerza iónica de 0,001 y 0,05 mol·L<sup>-1</sup> (Figura 18) presentan un comportamiento similar, ambas son curvas de tipo L que ajustan al modelo descrito por Langmuir y poseen máximos de adsorción cercanos. Sin embargo, al aumentar la fuerza iónica a 0,1 mol·L<sup>-1</sup> se observa un cambio en el proceso de adsorción que se manifiesta en una curva de tipo S (Figura 19). Este cambio de forma en la curva indica que el proceso de adsorción de sulfato cambia a medida que aumenta la concentración de iones en la solución.

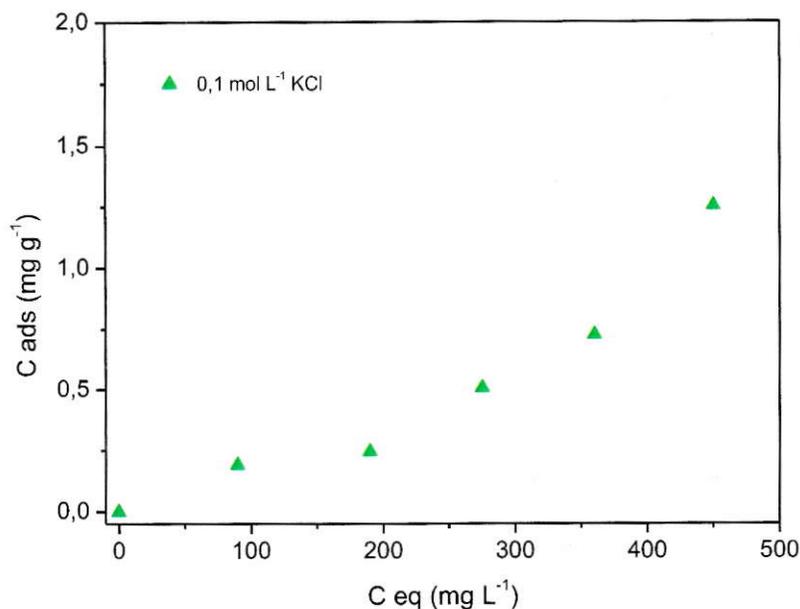
Numerosos autores consideran la insensibilidad a la fuerza iónica como indicador de la formación de complejos de esfera interna, mientras que la dependencia de la adsorción a este parámetro da cuenta de la formación de complejos de esfera externa a través del intercambio iónico en los sitios de adsorción (Chan y Wang, 2007; Wang y col., 2010; Wiesner y col., 2006; Yang y col., 2011). Cuando la fuerza iónica del sistema se controla con concentraciones de 0,001 y 0,05 mol·L<sup>-1</sup> (Figura 18) no se observa mayor efecto, por lo cual el proceso de adsorción podría involucrar una interacción química del

sulfato con la superficie. Sin embargo, el aumento de la fuerza iónica a  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (Figura 19) genera una disminución en la adsorción de sulfato sobre la zeolita, lo cual podría dar cuenta de la formación de complejos de esfera externa, favoreciendo la influencia del electrolito. Posiblemente en este orden de concentración el cloruro comienza a competir con el sulfato por los sitios de adsorción, lo que explicaría que la adsorción de sulfato sea menor que en los otros dos casos.

Estos resultados indican que existe un efecto de la fuerza iónica en la adsorción de sulfato evidenciando el aporte de la carga variable a la carga neta de la zeolita natural, lo cual concuerda con los resultados obtenidos desde la determinación del PIE.



**Figura 18.** Isotherma de adsorción de sulfato en zeolita natural, fuerza iónica controlada con KCl  $0,001$  y  $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$



**Figura 19.** Isoterma de adsorción de sulfato en zeolita natural, fuerza iónica controlada con KCl  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

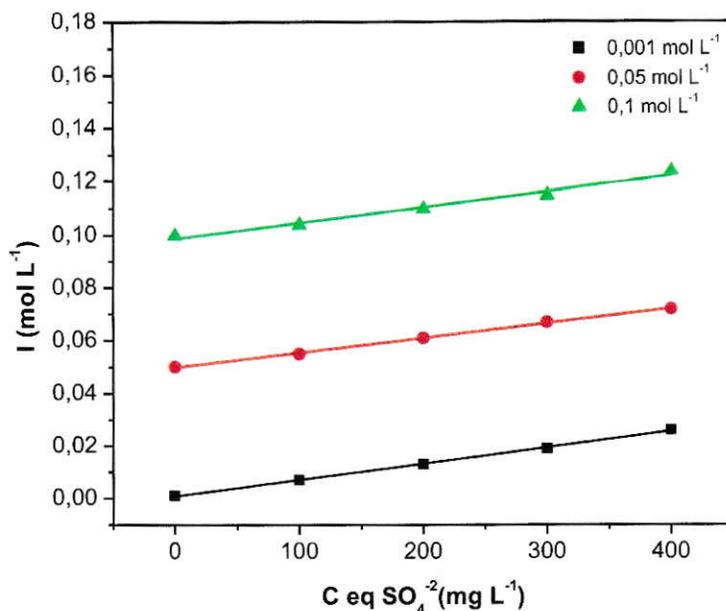
En la Tabla 8 se observa que las curvas de adsorción presentadas en la Figura 18 ajustan al modelo matemático de Langmuir, ya que ambas presentan máximos de adsorción ( $X_m$ ) cercanos a los puntos experimentales y valores de coeficiente de correlación ( $r^2$ ) cercanos a 1. Sin embargo, en el caso que se presenta en la Figura 19, los valores obtenidos para  $X_m$  y  $r^2$  indican que estos modelos matemáticos no permiten describir el sistema. Debido a que el desarrollo del presente trabajo requiere la obtención de parámetros que permitan comparar la adsorción de sulfato en zeolita natural con la zeolita modificada, es conveniente controlar la fuerza iónica a concentraciones que no superen los  $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . No obstante, es necesario asegurar que estas concentraciones efectivamente controlen la fuerza iónica y la mantengan constante durante el desarrollo de las isotermas de adsorción.

**Tabla 8.** Parámetros de Langmuir y Freundlich para isothermas de adsorción de sulfato en zeolita natural controlando la fuerza iónica a 0,001, 0,05 y 0,1 mol·L<sup>-1</sup> de KCl

Muestra	Parámetros Langmuir			Parámetros Freundlich		
	X <sub>m</sub> (mg·g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (L·mg <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> (mg·g <sup>-1</sup> )	1/n	r <sup>2</sup>
Zeolita natural 0,001 mol·L <sup>-1</sup> de KCl	1,421	0,020	0,994	0,213	0,311	0,877
Zeolita natural 0,05 mol·L <sup>-1</sup> de KCl	1,439	0,033	0,997	0,368	0,222	0,949
Zeolita natural 0,1 mol·L <sup>-1</sup> de KCl	0*	0*	0,243	0,001	1,151	0,886

\* Los parámetros obtenidos para este ajuste tienen valores negativos, debido a que pierde sentido físico fueron considerados como 0.

Para tener una cuantía de cómo se manifiesta la fuerza iónica en la zeolita se construyó un gráfico que muestra la variación de la fuerza iónica en función de la concentración de sulfato en equilibrio para cada sistema de estudio (Figura 20). La fuerza iónica fue determinada mediante la aplicación del software GEOCHEM-EZ. Se observa que, si bien la fuerza iónica no se mantiene constante en todos los puntos de la isoterma, su variación es proporcional para los tres sistemas estudiados, por ende es posible comparar cada punto de concentración de sulfato en equilibrio entre sí. Como se observa en la Figura 20, la variación de la fuerza iónica con la disolución de sulfato en equilibrio está descrito mediante una recta, se observa que de las tres gráficas, la que corresponde a una fuerza iónica de 0,05 mol·L<sup>-1</sup> es la que posee la menor pendiente (Tabla 9), y por lo tanto, menor variación de fuerza iónica durante el rango de concentración de sulfato.



**Figura 20.** Variación de la fuerza iónica (I) en función de la concentración de sulfato en equilibrio (C eq) para 0,001, 0,05 y 0,1 mol·L<sup>-1</sup> de KCl

**Tabla 9.** Parámetros de la ecuación de la recta para la variación de la fuerza iónica

Fuerza iónica controlada con KCl (mol·L <sup>-1</sup> )	Pendiente	r <sup>2</sup>
0,001	6,2 * 10 <sup>-5</sup>	0,999
0,05	5,6 * 10 <sup>-5</sup>	0,998
0,1	5,9 * 10 <sup>-5</sup>	0,973

#### - Determinación de Sulfato, Calcio y Magnesio

Debido a que se trabajó con una zeolita de origen natural proveniente de una mina y a los procesos de extracción a los que fue sometida, es posible que contenga trazas de magnesio y sulfato de calcio o sodio que podrían alterar los resultados obtenidos desde las isotermas de adsorción. Por otra parte, según el difractograma de rayos X (Figura

13), la zeolita contiene cationes calcio intercambiables que pueden ser liberados en solución y precipitar con el sulfato. Para tener certeza de que los efectos mostrados en las Figuras 18 y 19 son causados por la fuerza iónica y no producto de la interacción de la zeolita con estas sustancias se determinaron las concentraciones de sulfato, calcio y magnesio en la zeolita natural (Tabla 10). En el caso de los cationes, se estudió el efecto que podría tener la fuerza iónica en la liberación de los mismos.

**Tabla 10.** Contenido de sulfato, calcio y magnesio intercambiable en la zeolita natural

Muestra	Conc. $\text{SO}_4^{-2}$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Conc. $\text{Ca}^{+2}$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Conc. $\text{Mg}^{+2}$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
Zeolita natural	0,00	-	-
Zeolita natural I. $0,001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	-	$0,08 \pm 0,04$	$0,00 \pm 0,00$
Zeolita natural I. $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	-	$0,85 \pm 0,03$	$0,13 \pm 0,00$
Zeolita natural I. $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	-	$1,96 \pm 0,13$	$0,35 \pm 0,06$

Los resultados indican que la zeolita de origen natural utilizada no posee trazas de sulfato. Por otra parte, la zeolita efectivamente libera cationes calcio y magnesio, y tal como se observa, las concentraciones liberadas dependen de la fuerza iónica. Se observa que la concentración de calcio en solución es mayor que la de magnesio, esto se debe a que el calcio está presente en la estructura de la zeolita como catión intercambiable. De la Tabla 10 se desprende que el  $\text{Ca}^{+2}$  liberado al aumentar la fuerza iónica puede estar intercambiándose con dos iones de  $\text{K}^{+}$  dejando libre el  $\text{Cl}^{-}$  para que compita con el sulfato por los sitios positivos de la superficie. Esto podría explicar la disminución en la adsorción de sulfato observada al utilizar una fuerza iónica sobre los  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

En base a estos resultados, se establece que la concentración de KCl más adecuada para controlar la fuerza iónica durante el proceso de adsorción de sulfato corresponde a  $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , ya que además de permitir la obtención de parámetros de comparación, disminuye las variaciones de fuerza iónica al aumentar la concentración de sulfato en equilibrio.

### **3.1.2.2. Isoterma de Adsorción de Sulfato en Zeolita Natural**

#### **- Pre-tratamiento de la Muestra**

En este tipo de sistemas, los pre-tratamientos a los cuales se somete la muestra pueden influir en los resultados finales, por lo cual se realizó un ensayo con diferentes pre-tratamientos que incluían lavado con agua bidestilada, homoionización con KCl, con y sin control de la fuerza iónica. Como resultado se obtuvo que el pre-tratamiento más adecuado para la zeolita natural es el lavado con agua bidestilada, cuyo procedimiento se detalla en la sección de Materiales y Métodos. Por otra parte, se observó que al controlar la fuerza iónica con KCl en concentraciones del orden de los  $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  se presenta una mejor adsorción de sulfato tanto en la zeolita natural como modificada.

Debido a que la zeolita estudiada es extraída desde un yacimiento minero, puede poseer diversos interferentes que alteren los resultados de adsorción. En ello radica la importancia de realizar lavados con agua bidestilada en forma previa a los ensayos experimentales.

### - Cinética de Adsorción de Sulfato en Zeolita Natural

En forma previa a la construcción de isotermas de adsorción, se llevó a cabo un estudio de cinética de adsorción de sulfato en zeolita natural con el objetivo de conocer el tiempo de contacto entre el adsorbente y la solución necesario para alcanzar la máxima adsorción. La curva que se presenta en la Figura 21 indica que tras 12 h de contacto entre la zeolita y la disolución de sulfato se alcanza un valor de adsorción máximo a  $1,46 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .

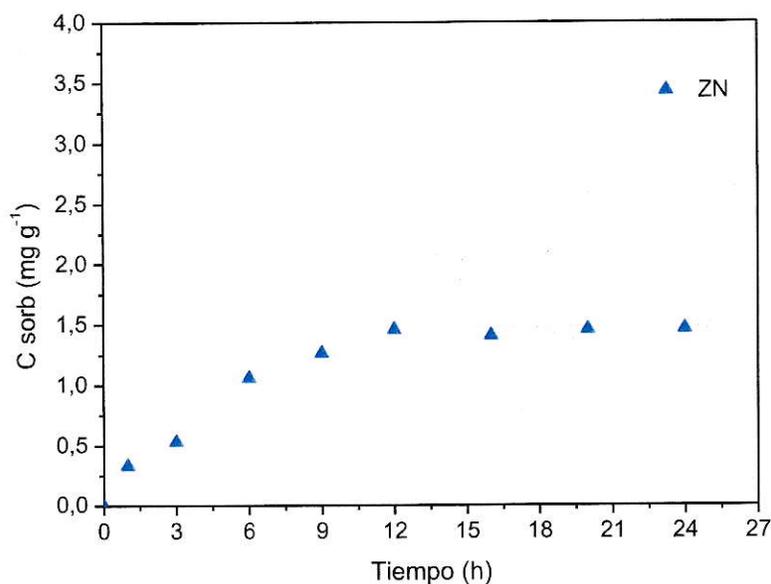
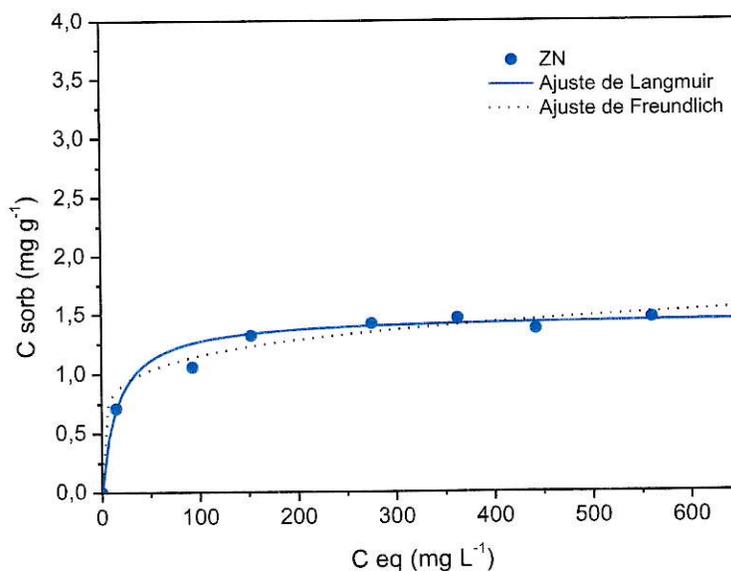


Figura 21. Cinética de adsorción de sulfato en zeolita natural (ZN)

### - Isotherma de Adsorción de Sulfato en Zeolita Natural

A partir de los experimentos realizados en la zeolita natural, se establecieron las condiciones necesarias para estudiar la adsorción de sulfato en su superficie no modificada. Las isotermas de sulfato fueron realizadas en zeolita previamente lavada con agua bidestilada, donde la fuerza iónica fue controlada con una disolución de KCl

$0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  y se fijó un tiempo de contacto mínimo entre el sólido y la solución de 12 h. El pH promedio registrado es de  $4,91 \pm 0,09$  y se trabajó a  $25^\circ\text{C}$ . La curva obtenida se presenta en la Figura 22.



**Figura 22.** Isoterma de adsorción de sulfato en zeolita natural (ZN)

En la Figura 22 se observa que la zeolita natural, pese a su superficie de carga negativa es capaz de adsorber sulfato. La isoterma obtenida corresponde a una curva de tipo L (Figura 4) que podría indicar una afinidad relativamente alta entre la zeolita y el anión sulfato. Esta interacción se puede explicar a través de la Figura 17, pese a que la zeolita posee sustituciones isomórficas que dan origen una carga permanente negativa, existe un porcentaje de carga variable, producto de los grupos terminales en la estructura cristalina, que al ser protonados a determinados valores de pH producen sitios de carga positiva capaces de adsorber el anión sulfato. Así, como se producen sitios de carga positiva, también se pueden estar formando sitios neutros que interactúan

electroestáticamente con el sulfato. Por otra parte, debido a la superficie porosa de la zeolita se presume que existe un proceso de absorción de moléculas de sulfato en el interior de los poros. De esta forma la propiedad de actuar como tamiz molecular le podría estar otorgando a la zeolita la capacidad de retener este contaminante. Para confirmar esta suposición sería necesario determinar el diámetro y volumen de poro, sin embargo el estudio detallado de los mecanismos de adsorción escapa de los objetivos del presente trabajo.

La isoterma presentada en la Figura 22 ajusta al modelo de Langmuir, cuyos parámetros indican un máximo de adsorción de  $1,48 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  (Tabla 12), este valor permitirá comparar la adsorción de sulfato en la zeolita natural con la zeolita modificada. El tratamiento de datos y los ajustes tanto de Langmuir como Freundlich para esta curva se discuten en la sección 3.2.2.

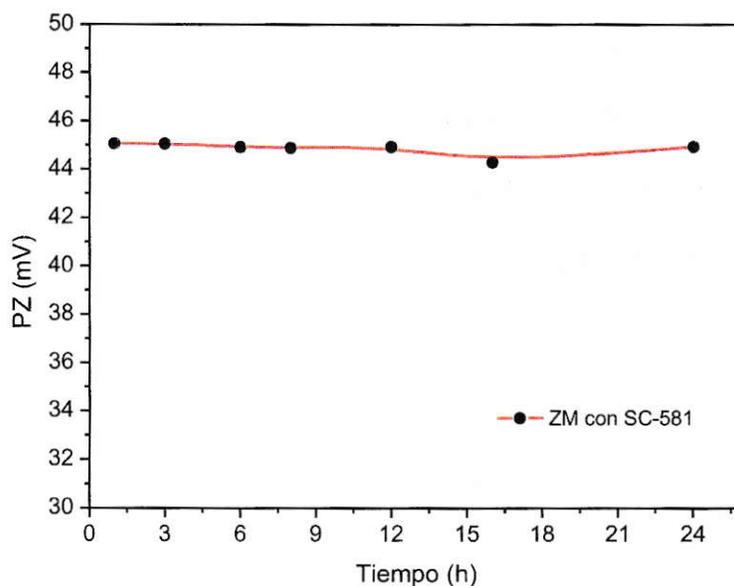
Por otra parte, retomando los resultados de la caracterización de la zeolita natural, las imágenes de alta resolución obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (Figuras 15 y 16) indican que la zeolita sometida a lavados previos con agua bidestilada presenta una leve tendencia a aglomerarse, lo cual podría afectar la adsorción de sulfato sobre su superficie debido a la disminución del área superficial. Esto permite suponer que el control de los efectos de aglomeración podría aumentar la adsorción de este contaminante, sin embargo, se deben considerar los costos involucrados y cómo éstos afectarían la aplicación de la zeolita como remediador ambiental a escala industrial.

## 3.2. ZEOLITA MODIFICADA

### 3.2.1. Modificación Superficial de la Zeolita Natural con el Policación SC-581

#### 3.2.1.1. Determinación del Tiempo de Contacto Óptimo entre Policación SC-581 y la Zeolita Natural

Para fijar las variables a considerar en la modificación de la carga superficial de la zeolita se estudió el tiempo de contacto adecuado entre la zeolita y la disolución de policación SC-581. A través de medidas de carga superficial se observó el comportamiento de la carga de la zeolita modificada en función del tiempo (Figura 23).



**Figura 23.** Potencial zeta (PZ) en función del tiempo para zeolita modificada (ZM) con SC-581

En la Figura 23 se puede observar que la modificación superficial es efectiva, la carga superficial de la zeolita modificada es positiva lo cual se manifiesta en un PZ positivo cuyo valor promedio corresponde a  $44,7 \pm 0,4$  mV, mientras que el PZ de la zeolita sin

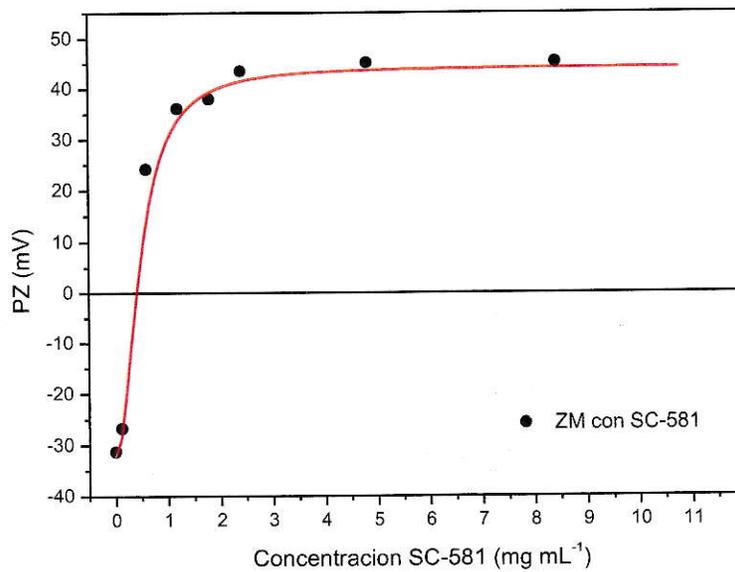
modificar a su pH natural corresponde a  $-43,0 \pm 0,3$  mV. El PZ se mantiene prácticamente constante a lo largo del tiempo, por lo tanto, debido a que a las 3 horas se alcanza su mayor valor, éste tiempo es suficiente para asegurar una modificación completa y se establece en el diseño experimental para la modificación superficial de la zeolita estudiada.

### **3.2.1.2. Determinación de la Concentración Óptima de Policación SC-581 para la Modificación Superficial de Zeolita Natural**

Por otra parte, se determinó la concentración óptima de SC-581 para modificar la zeolita natural. Desde medidas de carga superficial a diferentes concentraciones de policación se estableció una relación de PZ versus concentración de la cual se obtuvo el valor buscado.

De la Figura 24 se desprende que, como era de esperar, el policación SC-581 fue capaz de modificar la carga superficial de la zeolita natural. Se observa que a bajas concentraciones de policación la zeolita mantiene su carga superficial negativa. El cambio se observa a los  $0,6$  mg mL<sup>-1</sup> de SC-581, a partir de este punto el PZ comienza a aumentar hasta alcanzar un valor máximo de  $45,20$  mV a los  $4,8$  mg mL<sup>-1</sup> de SC-581 agregados. De esta forma, este experimento permite establecer que la concentración de policación SC-581 adecuada para la modificación superficial de la zeolita natural corresponde a  $4,8$  mg mL<sup>-1</sup>.

La determinación de PZ mediante medidas electroforéticas es un método relativamente sencillo que entrega información valiosa y rápida sobre el comportamiento de la superficie en diferentes materiales (Arancibia-Miranda y col., 2011; Gil-Llambías y col., 1984).

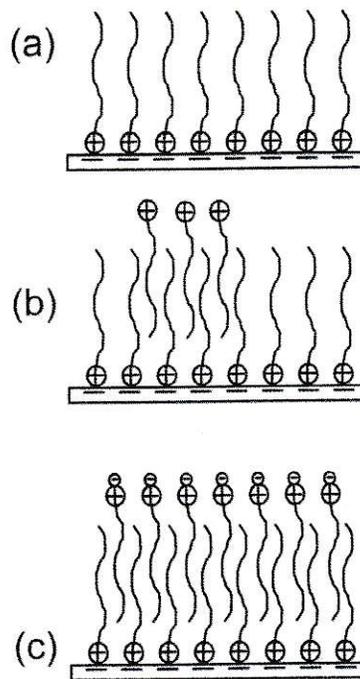


**Figura 24.** Potencial zeta (PZ) en función de la concentración de SC-581

### 3.2.1.3. Modificación Superficial de la Zeolita Natural con Policación SC-581

El policación SC-581 es una molécula orgánica derivada de epiclorhidrina, dimetil amina y etilén diamina (Figura 9) que posee propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas debido a que tiene una región polar (amina cuaternaria cargada) y otra no polar (cadena de hidrocarburo). Su estructura se asemeja a la de algunos surfactantes catiónicos utilizados en la modificación de zeolitas naturales, por lo tanto, la teoría que explica la adsorción de estos productos sobre la zeolita podría entregar una aproximación de la forma en que

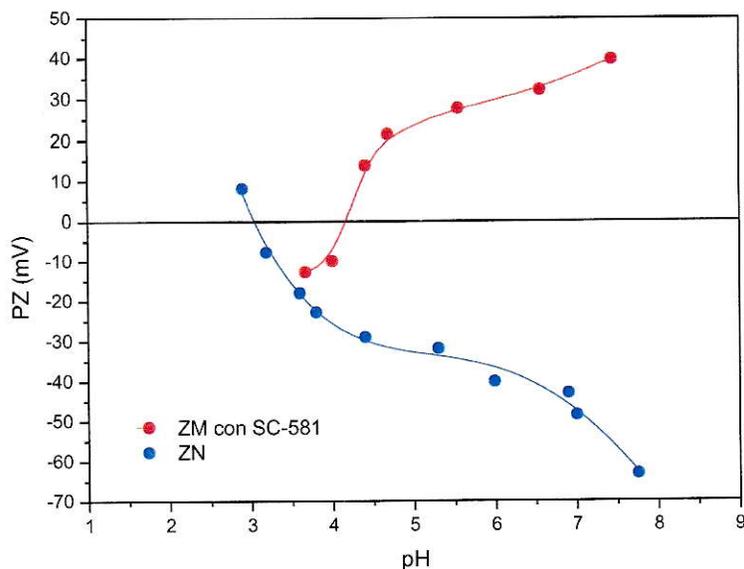
se adsorben las moléculas de policación. La adsorción de este tipo de moléculas sobre la superficie cargada negativamente involucra tanto intercambio de cationes como enlace hidrofóbico (Hunter, 1994). Estas moléculas se asocian formando agregados conocidos como micelas. A concentraciones muy bajas de surfactante, por debajo de la concentración micelar crítica (CMC) las moléculas se sorben sobre la superficie gracias a la atracción electrostática entre la superficie de la zeolita (cargada negativamente) y el grupo funcional cargado positivamente (en este caso, la amina cuaternaria del policación) formando una monocapa que orienta la parte hidrofóbica hacia la solución (Figura 25.a). A medida que se aumenta la concentración, las moléculas de surfactante se pueden adsorber gracias a interacciones de tipo van der Waals que ocurren entre la cadena de hidrocarburo del surfactante adsorbido y la cadena de hidrocarburo del surfactante en solución. De esta forma, el grupo funcional cargado positivamente queda orientado hacia la solución acuosa modificando la carga superficial de la zeolita (Figura 25.c) (Haggerty y Bowman, 1994).



**Figura 25.** Adsorción de moléculas de surfactante como una monocapa (a), bicapa incompleta (b) y bicapa (c) sobre la superficie de la zeolita natural (adaptado de Wang y col., 2006)

#### 3.2.1.4. Punto Isoeléctrico (PIE) de la Zeolita Modificada

En la Figura 26 se presenta la curva de PZ en función del pH para la zeolita natural y modificada con SC-581. Se puede observar que en el mismo intervalo de pH en que la zeolita natural posee carga negativa la zeolita modificada posee carga positiva, lo cual confirma que la modificación superficial de la zeolita estudiada ha sido lograda para el intervalo de pH comprendido entre 4,5 y 7,5. El PIE determinado para la zeolita modificada con SC-581 corresponde a 4,2, una unidad completa de pH mayor que el PIE de la zeolita natural.



**Figura 26.** PZ en función del pH para la zeolita natural (ZN) y zeolita modificada (ZM) con SC-581 en  $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de KCl

La gráfica anterior indica un fenómeno inusual en las determinaciones de punto isoeléctrico. La curva de zeolita modificada sugiere la existencia de dos valores de PIE producto de la adsorción no homogénea del polication sobre la superficie, de los cuales sólo fue posible determinar el segundo. El primer PIE correspondería a las partículas de zeolita natural que a ese y bajo ese pH no se encuentran adsorbiendo SC-581, mientras que el segundo, indica el pH a partir del cual la zeolita comienza a adsorber moléculas de polication. El fenómeno representado en esta curva corresponde a una generación de carga positiva en la superficie de la zeolita cuya mayor magnitud se presenta en un intervalo de pH comprendido entre 4,5 y 7,5. A medida que el sistema se vuelve más ácido, la superficie tiene más afinidad por el  $\text{H}^+$  que el polication, disminuyendo la carga otorgada por las poliaminas cuaternarias de su estructura, hasta un punto en que el

policación es desplazado y la superficie vuelve a presentar carga negativa. En base a esto, se presume que a pH bajo 3,7 (último punto experimental determinado), la curva de PZ versus pH para la zeolita modificada con SC-581 podría retomar el comportamiento de la zeolita natural.

Este resultado indica que el intervalo de pH para la aplicación efectiva de la zeolita modificada a la adsorción de contaminantes corresponde a pH 4,5 - 7,5.

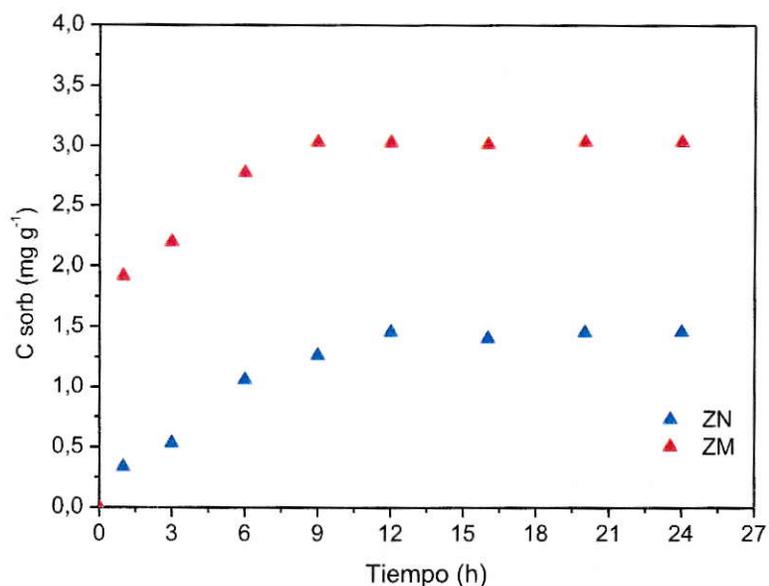
### **3.2.2. Adsorción de Sulfato en Zeolita Modificada con SC-581**

A partir de los estudios realizados en la zeolita natural fue posible establecer las condiciones más adecuadas para mejorar la adsorción de sulfato. Posteriormente, mediante isotermas de adsorción se estudió el efecto de la modificación superficial de la zeolita sobre la adsorción de sulfato. De esta forma, los resultados presentados en la sección 3.1.2.2. serán utilizados para comparar la capacidad de remediación de sulfato de la zeolita natural con la zeolita modificada con el policación SC-581.

#### **3.2.2.1. Cinéticas de Adsorción de Sulfato en Zeolita Natural y Zeolita Modificada con SC-581**

Con el fin de conocer el tiempo de contacto entre la zeolita modificada y la disolución de sulfato necesario para obtener la máxima adsorción se realizó un experimento de cinética cuyo resultado se dispone en la Figura 27. Para fines comparativos se presenta además la cinética de adsorción en la zeolita natural (Figura 21). Se observa que la zeolita modificada adsorbe mayor cantidad de sulfato que la zeolita natural. En la Tabla

11 se presentan los valores de adsorción máxima alcanzados en ambas cinéticas, en ella es posible advertir que la modificación superficial de la zeolita aumenta la velocidad de adsorción de sulfato, disminuyendo el tiempo de contacto de 12 a 9 horas.



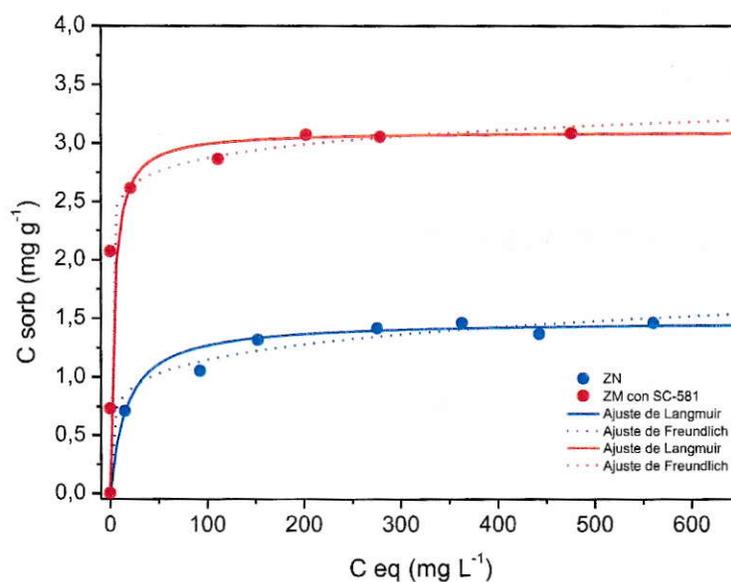
**Figura 27.** Cinéticas de adsorción de sulfato en zeolita natural (ZN) y zeolita modificada (ZM) con SC-581

**Tabla 11.** Resultados obtenidos a partir de la cinética de adsorción de sulfato en zeolita natural y zeolita modificada con SC-581

Muestra	Conc. de sulfato sorbida (mg·g <sup>-1</sup> )	Tiempo de contacto (h)
Zeolita natural	1,46 ± 0,00	12
Zeolita modificada con SC-581	3,03 ± 0,00	9

### 3.2.2.2. Isotermas de Adsorción de Sulfato en Zeolita Natural y Zeolita Modificada con SC-581

La isoterma de adsorción en la zeolita modificada se llevó a cabo en las mismas condiciones que la zeolita natural, registrándose un pH promedio de  $4,8 \pm 0,2$  y una temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ . Ambas curvas se presentan en la Figura 28. Tal como se esperaba, se puede observar que la zeolita modificada sorbe mayor cantidad de sulfato. Este resultado indica que la modificación superficial de la zeolita natural con el plicación SC-581 efectivamente aumenta la adsorción de este contaminante.



**Figura 28.** Isotermas de adsorción de sulfato en zeolita natural (ZN) y zeolita modificada (ZM) con SC-581

La isoterma obtenida corresponde a una curva de adsorción de tipo H (Figura 4) que indica una alta afinidad entre la superficie y el sulfato. En los primeros puntos se observa que la superficie modificada adsorbe un 100% de la concentración de sulfato

ofrecida, para luego comenzar a saturarse hasta llegar a un punto en que no es capaz de adsorber más moléculas de sulfato alcanzando un máximo de adsorción (Tabla 12). A diferencia de la zeolita natural, la zeolita modificada con SC-581 presenta una alta interacción adsorbato-adsorbente, que puede ser producto de una interacción química entre sulfato y la superficie. Tal como se describe en la Figura 26, la superficie de la zeolita modificada tiene un exceso de carga positiva que da origen a un gran número de sitios capaces de interactuar con el anión sulfato.

### **3.2.2.3. Determinación de los Parámetros Langmuir y Freundlich de las Isotermas de Adsorción de Sulfato en Zeolita Natural y Zeolita Modificada**

Los modelos matemáticos utilizados para ajustar las isotermas de adsorción obtenidas experimentalmente sobre zeolita natural y modificada con polimerización SC-581 fueron Langmuir y Freundlich. Estos modelos no explican los mecanismos involucrados en la adsorción de sulfato ya que sólo reflejan los datos experimentales, no obstante, constituyen una herramienta útil para comparar la capacidad de adsorción de diferentes matrices para un ión en particular, siempre y cuando se trabaje en las mismas condiciones experimentales. Los parámetros obtenidos se presentan en la Tabla 12. Según los valores de  $r^2$  el modelo matemático de Langmuir interpreta de mejor manera los fenómenos de adsorción de sulfato tanto en la zeolita natural como modificada, ya que presenta coeficientes de correlación muy cercanos a 1, no así el modelo de Freundlich cuyos valores de  $r^2$  son mucho menores, en el caso de la zeolita natural bajo 0,9. Por otra parte, en el caso del modelo de Langmuir los valores de adsorción máxima representados por  $X_m$  coinciden con los puntos experimentales, lo cual no se observa en

el caso del modelo de Freundlich, donde los valores de adsorción máxima representados por  $K_F$  se alejan de los puntos expuestos en las isotermas de adsorción.

**Tabla 12.** Parámetros de Langmuir y Freundlich para isotermas de adsorción de sulfato en zeolita natural y zeolita modificada con SC-581

Muestra	Parámetros Langmuir			Parámetros Freundlich		
	$X_m$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ )	$r^2$	$K_F$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$1/n$	$r^2$
Zeolita natural	1,483	0,060	0,994	0,558	0,157	0,752
Zeolita modificada con SC-581	3,103	0,267	0,999	2,198	0,058	0,942

De la Tabla 12 se desprende que la zeolita modificada con el polímero SC-581 presenta mayor capacidad de adsorción ( $X_m$ ), sorbiéndose el doble de sulfato que en el caso de la zeolita natural (3,103 y 1,483  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , respectivamente). A su vez, se observa que la zeolita modificada presenta un mayor valor del parámetro  $K_L$ , el cual corresponde a un término de afinidad e indica que la energía de enlace del sulfato con la superficie en este caso es mayor (Mendoza, 1986). Este fenómeno se puede observar en la isoterma de adsorción de sulfato en zeolita modificada (Figura 26) donde la pendiente inicial es muy pronunciada (Evangelou, 1998), alcanzándose el máximo de adsorción a concentraciones de sulfato en equilibrio menores que en el caso de la zeolita natural, cuya pendiente es menor y por ende, también su valor de  $K_L$ , lo que sugiere un enlace más débil y que en este caso el sulfato más tendencia a desorber.

#### IV. DISCUSIÓN GENERAL

Las zeolitas naturales son sistemas complejos cuyo comportamiento frente a fenómenos de adsorción depende de características tales como pH, área superficial, razón Si/Al, composición química, tamaño de partícula, morfología y punto isoeléctrico, las cuales varían de acuerdo al tipo de zeolita. En ello radicó la importancia de realizar una caracterización que permitió conocer la fase sólida con la cual se realizaron estudios de adsorción tanto del polication SC-581 como de sulfato.

A partir de los análisis de caracterización realizados se determinó que la zeolita estudiada posee una razón Si/Al de  $3,8 \pm 0,2$ , catalogada como intermedia en comparación con otros tipos de zeolita, la cual es proporcional a su nivel de carga permanente. La zeolita natural fue clasificada como tipo mordenita, cuyos cationes de intercambio corresponden principalmente a  $\text{Ca}^{+2}$  y su tamaño de partícula predominante es  $< 20 \mu\text{m}$  lo que indica una superficie de contacto sólido-solución favorable para la adsorción de polication SC-581. Por otra parte, las imágenes de alta resolución obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) evidenciaron la presencia de poros irregulares en las partículas de zeolita natural y permitieron corroborar los resultados obtenidos en el Análisis Granulométrico para la zeolita sin lavar.

Si bien la zeolita posee carga superficial permanente producto de sustituciones isomórficas, existe un aporte no despreciable de carga superficial variable originada por la protonación y desprotonación de grupos terminales en la estructura cristalina que, por

lo tanto, depende del pH y la fuerza iónica del medio. Esto se manifestó en la determinación de un punto isoeléctrico que indica que a medida que cambia el pH del medio la carga superficial varía no sólo en magnitud sino también en signo, encontrándose intervalos de pH al cual la zeolita posee carga positiva ( $\text{pH} < 3,1$ ) y carga negativa ( $\text{pH} > 3,1$ ).

Los ensayos de adsorción de sulfato en la zeolita natural indicaron que este mineral es capaz de adsorber cierta cantidad del anión sobre su superficie pese a poseer carga superficial negativa, obteniéndose un máximo de adsorción de  $1,48 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . Los resultados obtenidos desde la caracterización de la zeolita natural sugieren que este fenómeno podría deberse tanto a la generación de sitios de adsorción positivos por parte de la carga superficial variable de la zeolita, como a la absorción de moléculas de sulfato en el interior de los poros del mineral.

Desde las isothermas de adsorción de sulfato realizadas a diferentes valores de fuerza iónica controlada con KCl, se observó que la carga superficial variable además favorece un efecto de la fuerza iónica en el proceso de adsorción. Al aumentar la concentración del electrolito, la adsorción de sulfato disminuyó producto de la competencia de iones cloruro con los iones sulfato por los sitios de adsorción positivos de la superficie, modificando el proceso de adsorción, lo cual dificultó la obtención de parámetros necesarios para comparar la adsorción máxima de sulfato en la zeolita natural con la zeolita modificada. En base a estos resultados y en vista de la necesidad de controlar la fuerza iónica durante los ensayos experimentales, de las tres concentraciones de KCl con

las que se trabajó se estableció que la más adecuada corresponde a  $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Este estudio reveló la importancia de considerar las variables que influyen en la remoción del contaminante, ya que la presencia de sales en los cursos de agua contaminada podría alterar el comportamiento del remediador ambiental.

Debido al origen natural de la zeolita estudiada en el presente trabajo, es importante aplicar un pre-tratamiento que permita eliminar impurezas y obtener una superficie homogénea. Sin embargo, estos pre-tratamientos pueden alterar los resultados finales, por lo cual se recomienda el lavado con agua bidestilada en lugar de la homoionización con KCl, con el fin de evitar un efecto del electrolito en la adsorción de sulfato o del polication SC-581 sobre la zeolita natural.

Mediante medidas de potencial zeta se verificó la modificación superficial de la zeolita natural con el polication SC-581. Este método permitió establecer que la concentración de polication SC-581 óptima para lograr la mayor magnitud de carga positiva corresponde a  $4,8 \text{ mg mL}^{-1}$  y que el tiempo de contacto entre la zeolita y el polication adecuado es de 3 horas. La cantidad máxima de polication que puede adsorber la zeolita sobre su superficie es proporcional a su razón Si/Al. El PIE de la zeolita modificada (pH= 4,2) aumentó respecto al PIE de la zeolita natural (pH= 3,1) producto de la modificación, mientras que las curvas de potencial zeta indicaron que en el intervalo de pH en que la superficie de la zeolita natural es negativa, la superficie de la zeolita modificada es positiva.

La modificación superficial de la zeolita de origen natural con el polication SC-581 aumenta la adsorción de sulfato desde 1,48 a 3,10 mg·g<sup>-1</sup>. Este aumento se debe a la generación de sitios de adsorción positivos sobre la superficie de la zeolita por parte de los grupos amonio cuaternarios del polication. Según las isotermas obtenidas, la superficie de la zeolita modificada con SC-581 presenta una afinidad cuatro veces mayor por el sulfato que la superficie de la zeolita natural. Por otra parte, en la zeolita modificada con SC-581 se pudo observar una disminución del tiempo de contacto necesario para alcanzar la mejor adsorción de sulfato, lo cual favorece la aplicación de este material como potencial remediador ambiental ya que acelera el proceso de remoción del contaminante.

Desde los estudios realizados se infiere que el uso de una zeolita natural de menor razón Si/Al o una zeolita sintética cuya razón Si/Al y área superficial puedan ser controladas podría favorecer las condiciones para obtener una mayor adsorción de sulfato. Por otro lado, la aplicación de métodos de secado para la zeolita puede disminuir la aglomeración de las partículas permitiendo una mayor superficie de contacto y un consecuente aumento en la adsorción del contaminante. Sin embargo, estos procesos aumentarían los costos asociados a la producción del remediador dificultando su aplicación a escala industrial. La modificación superficial de la zeolita natural con el polication SC-581 se perfila como método eficaz para la adsorción de sulfato en sistemas acuosos.

## V. CONCLUSIONES

Debido a su procedencia y a los pre-tratamientos a los que pudo ser sometida, la zeolita de origen natural estudiada difiere de otras zeolitas en cuanto a sus propiedades, lo cual hizo imprescindible una caracterización previa a los estudios de adsorción para adecuar los procedimientos experimentales al sistema estudiado y reportar los resultados obtenidos. Se trabajó con una zeolita de tipo mordenita con presencia de cationes  $\text{Ca}^{+2}$  intercambiables, de pH natural 6,6 y razón Si/Al intermedia de 3,8. El tamaño de partícula predominante corresponde a la fracción  $< 20 \mu\text{m}$ . El PIE de la zeolita natural indica intervalos de pH al cual la zeolita posee carga positiva ( $\text{pH} < 3,1$ ) y carga negativa ( $\text{pH} > 3,1$ ) evidenciando la existencia de una carga superficial variable que depende del pH.

La zeolita estudiada es capaz de adsorber sulfato en su estado natural, alcanzando un máximo de adsorción de  $1,48 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , lo cual se debe al aporte de la carga variable en la generación de sitios de adsorción positivos originados por la protonación y desprotonación de los grupos terminales de la estructura cristalina y/o a la absorción de moléculas de sulfato en el interior de los poros de la zeolita natural.

La fuerza iónica tiene un importante efecto en la adsorción de sulfato sobre la superficie de la zeolita natural evidenciando el aporte de carga superficial variable a la carga total del mineral. De las tres concentraciones de KCl utilizadas para controlar la fuerza iónica del sistema, la más adecuada es  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ya que a concentraciones mayores se

presenta una disminución de la adsorción de sulfato y se dificulta la obtención de parámetros de adsorción que permitan comparar la zeolita natural con la zeolita modificada con SC-581. Los resultados demostraron la importancia de evaluar esta variable ya que las aguas a tratar con este remediador pueden poseer sales que tendrán un efecto significativo en la adsorción de sulfato.

La modificación superficial de la zeolita de origen natural con el polication SC-581 tiene un importante efecto en la adsorción de sulfato ya que aumenta la concentración de sulfato adsorbida en un 100% con respecto a la zeolita sin modificar, lo cual corrobora la hipótesis planteada al comienzo del presente trabajo. Este aumento se debe a la generación de sitios de adsorción positivos sobre la superficie de la zeolita por parte del grupo amino cuaternario del polication. Las isotermas de adsorción y curvas de cinética obtenidas indicaron que la superficie de la zeolita modificada con SC-581 no sólo presenta mayor afinidad por el sulfato sino que además requiere menor tiempo de contacto con la solución, acelerando el proceso de remoción del contaminante.

La zeolita natural de tipo mordenita modificada con el polication SC-581 es un potencial remediador ambiental de sulfato, de bajo costo y simple operación, que puede ser utilizado en las condiciones de pH y fuerza iónica estudiadas. El siguiente paso para determinar si es posible aplicar este remediador a escala industrial es llevar esta investigación a nivel de planta piloto.

## VI. REFERENCIAS

- Abusafa A., Yucel H.** 2002. Removal of  $^{137}\text{Cs}$  from aqueous solutions using different cationic forms of a natural zeolite: clinoptilolite. *Separation and Purification Technology*. 28, 2: 103– 116.
- Andina, M. y Lagos, G.** 2001. Hacia la integración de aspectos ambientales, económicos y comerciales en el sector minero, costo de cierre de tranques de relave en Chile. pp. 117-129.
- APHA (American Public Health Association), AWWA (American Water Works Association), WEF (Water Environment Federation).** 1975. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 14th Edition. Method 427C. pp. 496.
- Arancibia-Miranda, N., Escudey, M., Molina, M., García-Gozález, M.T.** 2011. Use of isoelectric point and pH to evaluate the synthesis of a nanotubular aluminosilicate. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 357: 1750-1756.
- Auerbach, S.M., Carrado, K.A., Dutta, P.K.** 2003. Handbook of zeolite science and technology. Taylor & Francis. pp. 1-80, 1058-1453.
- Baerlocher, W. M. y Meier, D. H.** 1992. Zeolites and properties. *Applied Clay Science*. 16: 145.

**Baldwin, D.S. y Mitchell, A.** 2012. Impact of sulfate pollution on anaerobic biogeochemical cycles in a wetland sediment. *Water Research* **46**: 965-974.

**Baykal, B.B.** 1998. Clinoptilolite and multipurpose filters for upgrading effluent ammonia quality under peak loads. *Water Science Technology*. **37 (9)**: 235–242.

**Bekkum, H.V., Flanigen, E.M., Jansen, J.C.** 1991. Introduction to zeolite science and practice. Elsevier, Amsterdam. **58**: 1-12, 242-282.

**Bernas, B.** 1968. A new method for decomposition and comprehensive analysis of silicates by atomic absorption spectrometry. *Analytical Chemistry*. **40**: 1682-1686.

**Berube, Y. y DeBruyn, P.** 1967. *Journal of Colloid Interface Science*. **27**: 305.

**Bohn, H.L., Mc Neal, B.L. and O'Connor, G.A.** 1979. *Soil Chemistry*. Jhon Wiley and Sons.

**Bosch, P. y Schifter, Y.** 1997. *La zeolita: Una piedra que hierve*. Fondo de la Cultura Económica, México, D.F.

**Bosman, D.J., Clayton, J.A., Maree, J.P., Adlem, C.J.L.** 2006. Removal of sulphate of mine water with barium sulphide. *Mine Water and the Environment*. pp. 149-173.

**Bowman, R.S., Sullivan, E.J., Li, Z.** 2000. Uptake of cations, anions, and nonpolar organic molecules by surfactant-modified clinoptilolite-rich tuff, en *Natural Zeolites for the third millennium*. Colella C. y Mumpton, F.A Eds. pp. 287-297.

**Breck, D.W.** 1974. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*. New York: Jhon Wiley. pp. 1-29.

**British Columbia Ministry of Environment, Land and Parks.** 2000. *Ambient Water Quality Guidelines for Sulphate*.

**Carter, D. L., Heilman, M. D., and González, C. L.** 1965. Ethylene Glycol Monoethyl Ether for Determining Surface Area of Silicate Minerals. *Soil Science*. No.5 **100**: 356-360.

**Chen, C., Wang, X.** 2007. Sorption of Th (IV) to silica as a function of pH, humic/fulvic acid, ionic strength, electrolyte type . *Applied Radiation and Isotopes*. **65**: 155–163.

**Chockalingam, E. y Subramanian, S.** 2006. Studies on removal of metal ions and sulphate reduction using rice husk and *Desulfotomaculum nigrificans* with reference to remediation of acid mine drainage. *Chemosphere* **62**: 699–708.

**Cincotti, A., Lai, N., Orru, R., Cao, G.** 2001. Sardinian natural clinoptilolites for heavy metals and ammonium removal: experimental and modeling. *Chem. Eng. J.* **84** (3): 275–282.

**Cornel, R., Posner, A. and Quirk, J.** 1975. *Journal of Colloid Interface Science*, **53**: 6.

**Curi, A., Granda, W.J.V., Lima H.M., Sousa, W.T.** 2006. Las zeolitas y su aplicación en la descontaminación de efluentes mineros. *Información Tecnológica*, **6**: 111-118.

**CYTEC.** 2007. Ficha de Datos de Seguridad.

**Daniels, J.I.** 1988. Evaluation of military field-water quality. Volume 4: Health, criteria and recommendations of standards. Part 1. Chemicals and properties of Military Concern Associated with Natural and Anthropogenic Sources. Vol. 4.

**Derkowski, A., Franus, W., Waniak-Nowicka, H., Czimerová, A.** 2006. CEC and EGME retention vs. textural properties of Na-X (FAU) zeolite. *Acta Mineralogica-Petrographica, Abstract Series 5*, Szeged.

**Dixon, J.B. y Schulze, D.G.** 2002, Soil mineralogy with environmental applications. *SSSA Book Series*. **7**: 588-611.

**Duarte, S. 1992.** Desarrollo de un bioreactor para la reducción anaeróbica de sulfatos por *Desulfovibrio desulfuricans*; Tesis de Magíster, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Ingeniería Química.

**Dyer, A. y Zubair, M. 1998.** Ion-exchange in chabazite. Microporous Mesoporous Mater. **22 (1– 3):** 135– 150.

**Dyer, A.J. 1988.** An introduction of zeolite molecular sieves. Wiley & Sons. Environmental Protection Agency (EPA). 1999. Clear air technology center.

**Escudey, M. y Gil-Llambias, F.J. 1985.** Effect of Cation and Anion Adsorption on the Electrophoretic Behavior of  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-AlO}_3$  Catalysts. Journal of Colloid and Interface Science, No. 1, **107:** 272-275.

**Evangelou, V. P. 1998.** Sorption and Exchange Reactions. En: Environmental Soil and Water Chemistry. Principles and Applications. Wiley & Sons Publication. Capítulo 4, pp. 167-224.

**Fassbender, H. W. y Bornemisza, E. 1987.** Fenómenos de adsorción y cambios en suelos. En: Química de Suelos con énfasis en suelos de América Latina. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. San José. Costa Rica. Servicio Editorial IICA. pp. 137.

**García, J.E., González, M.M., Notario, J.S.** 1993. Phenol adsorption on natural phillipsite. *React. Polym.* **21 (3)**: 171–176.

**Geurts, J. J.M., Sarneel, J. M., Willers, B. J.C., Roelofs, J.G.M., Verhoeven, J. T.A., Lamers, L.P.M.** 2009. Interacting effects of sulphate pollution, sulphide toxicity and eutrophication on vegetation development in fens: A mesocosm experiment. *Environmental Pollution* **157**: 2072–2081.

**Gil-Llambías, F.J., Escudéy, M., L.Bouyssieres, McL.** 1984. Electrophoretic characterization of unsupported Co-Mo sulfided catalysts prepared by different methods. *Journal of Catalysis.* **88**: 222-224.

**Gottardi, G. y Galli, E.** 1985. *Natural zeolites*. New York: Springer-Verlag. pp. 409.

**Goyne, K. W., Zimmerman, A.R., Newalkar, B.L., Komarneni, S., Brantley, S. L., Chorover, J.** 2002. Surface charge of variably porosity  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$  and  $\text{SiO}_2(\text{s})$  adsorbents. *Journal of Porous Materials*, **9**: 243-256.

**Haggerty, G.M. y Bowman, R.S.** 1994. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. *Environmental Science Technology.* **28 (3)**: 452-458.

**Haghsheno, R., Mohebbi, A., Hashemipour, H., Sarrafi, A.** 2009. Study of kinetic and fixed bed operation of removal of sulfate anions from an industrial wastewater by an anion exchange resin. *Journal of Hazardous Materials* **166**: 961–966.

**Hernández, M.A., Rojas, F., Lara, V.H., Portillo, R., Castelán, R., Pérez, G., Salas, R.** 2010. Estructura porosa y propiedades estructurales de mordenita y clinoptilolita. *Superficies y Vacío. Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales.* **23**: 51-56.

**Hunter, R.J.** 1994. *Introduction to modern colloid science.* Oxford University Press, New York, USA.

**Inglezakis, V.J. y Grigoropoulou, H.P.** 2001. Applicability of simplified models for the estimation of ion exchange diffusion coefficients in zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science.* **234**: 434-441.

**Instituto nacional de normalización INN.** 2005. Norma chilena oficial NCh 1333/78. Requisitos de calidad de agua para diferentes usos. 1978. (en línea)

**Instituto nacional de normalización INN.** 2005. Norma chilena oficial de agua potable NCh 409/1. Requisitos. 1984.

**Jackson, M.L.** 2005. Soil Chemical Analysis: Advanced Course. Parallel Press. University of Wisconsin. pp. 101.

**Kalló, D.** 2001. Natural Zeolites: Occurrence, properties, applications. Chapter 15: Applications of natural zeolites in water and waste treatment. Reviews in mineralogy and geochemistry. **45**: 520-546.

**Kamble, S.P., Mangrulkar, P.A., Bansiwala, A.K., Rayalu, S.S.** 2008. Adsorption of phenol and o-chlorophenol on surface altered fly ash based molecular sieves. Chemical Engineering Journal. **138**: 73-83.

**Kesraoui-Ouki, S., Cheeseman, C.R., Perry, R.** 1994. Natural zeolite utilization in pollution control: a review of applications to metals' effluents. J. Chem. Technol. Biotechnol. **59 (2)**: 121-126.

**Komarneni, S.** 1985. Phillipsite in Cs decontamination and immobilization. Clays and Clay Minerals. **33**: 145-151.

**Kuzniatsova, T., Kim, Y., Shqau, K., Dutta, P.K., Verwaj, H.** 2007. Zeta potential measurements of zeolite Y: Application in homogenous deposition of particle coatings. Microporous and Mesoporous Materials **103**: 102-107.

**Leiva, S.I.** 2011. Importancia de la materia orgánica y la presencia de aniones en la adsorción de cadmio en un suelo volcánico chileno. Seminario de Título. Facultad de Ciencias, Universidad de Chile.

**Leyva-Ramos, R.** 1999. Adsorción de metales pesados presentes en disoluciones acuosas. XX Encuentro Nacional Amidiq sobre zeolitas naturales de la región. **1**: 527-528.

**Leyva-Ramos, R.** 1988. Eliminación de contaminantes en aguas. Environmental Protection. pp. 112-120.

**Leyva-Ramos, R., Monsivais-Rocha, J.E., Aragon-Piña, A.** 2010. Removal of ammonium from aqueous solution by ion exchange on natural and modified chabazite. Journal of Environmental Management. Elsevier. pp. 1-7.

**Li, Z. y Bowman R.** 1997. Counterion effects on the sorption of cationic surfactant and chromate on natural clinoptilolite. Environmental Science Technology. **31**: 2407-2412.

**Macht, F., Eusterhues, K., Pronk, J.G., Totsche, K.U.** 2011. Specific surface area of clay minerals: Comparison between atomic force microscopy measurements and bulk-gas (N<sub>2</sub>) and -liquid (EGME) adsorption methods. Applied Clay Science. Elsevier. **53**: 20-26.

**Madzivire, G., Gitari, W.M., Vadapalli, V. R. K., Ojumu, T.V., Petrik, L.F.** 2011. Fate of sulphate removed during the treatment of circumneutral mine water and acid mine drainage with coal fly ash: Modelling and experimental approach. *Minerals Engineering*. Elsevier. **24**: 1467-1477.

**Manahan, S.** 1991. *Environmental Chemistry*; 5ta Edición; Lewis.

**McBride, M. B.** 1994. *Organic Pollutants in Soil. Environmental Chemistry of Soils.* (ed Murray B. McBride). Oxford University Press, Inc, New York, USA. pp. 344.

**Mendoza, R. E.** 1986. Isotermas de adsorción de Fósforo en suelos argentinos. I. Métodos de ajuste y comparación entre ecuaciones. *Ciencia del Suelo*. Volumen N°2. **10**: 107-116.

**Millán, C.** 2008. Memoria para optar al título de ingeniero civil: Remoción de sulfato mediante el uso de fitoremediación. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile.

**Ming, D.W. y Mumpton, F.A.** 1989. Zeolites in soils. *In*: J. B. Dixon and S. B. Weed (eds.). *Minerals in soil environments*. SSSA Book Series 1. Madison, WI, USA. pp 873-911.

**Ministerio de Obras Públicas.** 1998. Gobierno de Chile. D.S. 609. Norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos industriales líquidos a las redes de alcantarillado.

**Ministerio Secretaría General de la Presidencia.** 2000. Gobierno de Chile. D.S 90. Norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales.

**Ministerio Secretaría General de la Presidencia.** 2002. Norma de emisión de residuos líquidos a aguas subterráneas.

**Muñoz, D.E.** 2013. Aplicación de Zeolitas Naturales modificadas en la remoción de Arsénico en agua: Efecto del tiempo de molienda y del recubrimiento con Óxido de Hierro. Seminario de Título. Facultad de Ciencias, Universidad de Chile. pp 50-52.

**Murphy, CH. H.** 1984. Handbook of particle sampling and analysis methods. VCH.

**Nikolakis, V.** 2005. Understanding interactions in zeolite colloidal suspensions: A review. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **10**: 203-210.

**Nyamadzawo, G., Mapanda F., Nyamugafata P., Wuta M., Nyamangara J.** 2007. Short-term impact of sulphate mine dump rehabilitation on the quality of surrounding

groundwater and river water in Mazowe District, Zimbabwe. *Physics and Chemistry of the Earth* **32**: 1376–1383.

**Ramos, R., Borges, P., Lemos, F., Ribeiro, F.R.** 2004. Kinetic modelling of the catalytic cracking of n-hexane and n-heptane over a zeolite catalyst. *Applied Catalysis A: General* **272**: 23-28.

**Reháková, M., Cuvanová, S., Dživác, M., Rimar, J.** 2005. Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*.

**Rodríguez-Fuentes, G. y Rodríguez, I.** 1997. Eliminación de metales tóxicos mediante zeolitas naturales. Abstracts of the 5th International Conference on the Occurrence Properties and Utilization of Natural Zeolites. pp. 209-211.

**Sadzawka, R.** 2004. *Métodos de Análisis de Suelos*. Instituto de Investigación Agropecuarias, Serie la Platina N° 16. pp. 15, 17-18, 95-96, 107-118.

**Servicio Agrícola y Ganadero (SAG).** 2005. Criterios de calidad de aguas o efluentes tratados para uso en riego. Resumen ejecutivo, Anexo A: Sulfato. pp 1-2. División de Recursos Hídricos y Medio Ambiente, Departamento de Ingeniería Civil, Universidad de Chile.

**Silva, A.M., Lima, E.M.F., Leão, V.A.** 2012. Mine water treatment with limestone for sulfate removal. *Journal of Hazardous Materials*. pp. 1-11.

**Simpson, J.A. y Bowman, R.S.** 2009. Nonequilibrium sorption and transport of volatile petroleum hydrocarbons in surfactant-modified zeolite. *Journal of Contaminant Hydrology*. **108**: 1-11.

**Solomon, T.** 2001. The definition and unit of ionic strength. *Journal of Chemical Education*. **78**: 12.

**Sposito, G.** 2004. *The Surface Chemistry of Natural Particles*. Oxford University Press. pp. 3-33.

**Sposito, G.** 2008. *The Chemistry of Solis*. Oxford University Press. Second Edition. pp. 174-190.

**T. R. YU.** 1997. *Chemistry of Variable Charge Solis*. Chapter 7: Electrokinetic Properties. pp 224-229.

**Tait, S., Clarke, W.P., Keller, J., Batstone, D.J.** 2008. Removal of sulfate from high-strength wastewater by crystallization. *Water Research*. Elsevier. **43**: 762-772.

**USDA.** 2006. Claves para la Taxonomía de los suelos. Soil Survey Staff. Departamento de Agricultura de los Estados Unidos. Servicio de conservación de Recursos Naturales. Decima Edición. pp 77, 159.

**USEPA.** 1990. National primary and secondary drinking water regulations; Synthetic organic chemicals and inorganic chemicals. Federal Register. **55:** 143.

**Van Reeuwijk, L.P.** 1986. Procedures for soil analysis. International Soil Reference and Information Centre (ISRIC). Technical Paper 9. Wageningen, The Netherlands. **3:** 1-6.

**Wang, L., Zhang, J., Zhao, R., Li, Y., Li, C., Zhang, C.** 2010. Adsorption of Pb(II) on activated carbon prepared from Polygonum orientale Linn.: Kinetics, isotherms, pH, and ionic strength studies. Bioresource Technology. **101:** 5808–5814.

**Wang, S., Gong, W., Liu, X., Gao, B., Yue.** 2006. Removal fluvic acids using the surfactant modified zeolite in a fixed-bed reactor. Separation and Purification Technology. **51:** 367-373.

**Wiesner, A.D., Katz, L.E., Chen, C.C.** 2006. The impact of ionic strength and background electrolyte on pH measurements in metal ion adsorption experiments. Journal of Colloid and Interface Science. **301:** 329–332.

**World Health Organization (WHO).** 1984. Guidelines for drinking water quality. Vol. 2. Health criteria and other supporting information.

**Xu, R., Wang, Y., Tiwari, D., Wang, H.** 2009. Effect of ionic strength on adsorption of As(III) and As(V) on variable charge soils. *Journal of Environmental Sciences* **21**: 927–932.

**Yang, X., Yang, S., Yang, S., Hu, J., Tan, X., Wang, X.** 2011. Effect of pH, ionic strength and temperature on sorption of Pb(II) on NKF-6 zeolite studied by batch technique. *Chemical Engineering Journal*. **168**: 86–93.

## **VII. ANEXOS**

## ANEXO 1. CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA NATURAL

### A. Determinación de pH

**Tabla 13.** Datos para la determinación de pH en zeolita y disolución de SC-581

	Muestra		Duplicado	
	pH	T° (°C)	pH	T° (°C)
Zeolita natural	6,51	23,9	6,69	23,8
Zeolita natural homoionizada	6,33	23,8	6,37	24,0
Zeolita modificada con SC-581	5,39	22,9	5,43	22,9
SC-581 (4,8 mg·L <sup>-1</sup> )	4,82	22,7	4,96	22,6

### B. Área Superficial Específica (Área EGME)

El área superficial específica se determinó según Carter y col., (1965) de acuerdo a la Ec. 6:

$$ASE = 3496,5 \frac{(M_E - M)}{M} \quad \text{Ec. 6}$$

Donde:

ASE : Área superficial específica (m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)

3496,5: Área específica de un gramo de EGME (m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> de EGME)

M<sub>E</sub> : Masa de la muestra de zeolita + EGME adsorbido en su superficie (g)

M : Masa de la muestra inicial de zeolita (g)

Los datos utilizados para obtener el resultado final se presentan en la Tabla 14.

**Tabla 14.** Datos para la determinación del Área Superficial Específica (EGME) de la zeolita natural

<b>Muestra</b>		<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>Masa vaso (g)</b>		33,9185	32,9779	34,3953
<b>Masa zeolita seca 105°C (g)</b>		0,2505	0,2505	0,2507
<b>Masa vaso + zeolita + EGME (g)</b>	1	34,1749	33,2340	34,6520
	2	34,1748	33,2336	34,6524
Repetición	3	34,1748	33,2336	34,6517
	4	34,1754	33,2339	34,6522
	5	34,1747	33,2335	34,6516
	6	34,1748	33,2335	43,6517
	7	34,1745	33,2333	34,6516
	<b>8</b>	<b>34,1744</b>	<b>33,2332</b>	<b>34,6516</b>
<b>Masa vaso + zeolita + EGME (g) final</b>		34,1744	33,2332	34,6516
<b>Masa zeolita + EGME (g)</b>		0,2559	0,2553	0,2563

### C. Determinación de la Razón Si/Al

La razón Si/Al de la zeolita natural se obtuvo a partir de las concentraciones de silicio y aluminio presentes en la muestra, expresadas en % p/p. Estas concentraciones fueron determinadas mediante análisis químico total. Los datos obtenidos se presentan en la Tabla 15 y los cálculos realizados se presentan en las Ecuaciones 10 y 11.

$$\% \text{ p/p} = \frac{\text{Concentración (mg} \cdot \text{L}^{-1})}{\text{Masa zeolita (g)} \cdot 100} \quad \text{Ec. 10}$$

Donde el factor 100 incluye las conversiones de unidades y el aforo de 100 mL practicado a las muestras. El cálculo de la razón Si/Al se llevó a cabo según:

$$\text{Razón Si/Al} = \frac{\% \text{ p/p de Si}}{\% \text{ p/p de Al}}$$

Ec. 11

**Tabla 15.** Datos obtenidos a partir de Análisis Químico Total

Muestra	Masa (g)	Absorbancia	% p/p
<b>Silicio</b>			
Muestra	0,5003	0,305	247,6
Duplicado	0,5045	0,310	251,8
<b>Aluminio</b>			
Muestra	0,5003	0,333	62,84
Duplicado	0,5045	0,366	69,44

#### D. Análisis Granulométrico (Método de la Pipeta)

Para la determinación de la masa en gramos (g) y porcentaje (%) de las fracciones de tamaño presentes en la muestra de zeolita natural mediante Análisis Granulométrico (Método de la Pipeta) se utilizaron las siguientes Ecuaciones:

##### Fracción:

$$< 2 \mu\text{m} = (D \cdot 50) - 1,000 \quad \text{Masa neta E} \quad \text{Ec. 12}$$

$$2 - 20 \mu\text{m} = (C \cdot 50) - 1,000 - E \quad \text{Masa neta F} \quad \text{Ec. 13}$$

$$20 - 53 \mu\text{m} = (B \cdot 50) - 1,000 - E - F \quad \text{Masa neta G} \quad \text{Ec. 14}$$

$$> 53 \mu\text{m} = A \quad \text{Masa neta H} \quad \text{Ec. 15}$$

$$\text{Masa total de la muestra (g)} = E + F + G + H \quad \text{Ec. 16}$$

Donde:

50 : Factor para llevar alícuota de 20,00 mL a 1000 mL contenidos en la probeta de sedimentación

1,000: Corrección por agente dispersante

- A : Masa obtenida (g) en la alícuota de fracción > 53  $\mu\text{m}$
- B : Masa obtenida (g) en la alícuota de fracción < 53  $\mu\text{m}$
- C : Masa obtenida (g) en la alícuota de fracción < 20  $\mu\text{m}$
- D : Masa obtenida (g) en la alícuota de fracción < 2  $\mu\text{m}$

**Proporción en % de cada fracción:**

$$\% < 2 \mu\text{m} = \frac{E}{\text{Masa total de la muestra (g)}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 17}$$

$$\% 2 - 20 \mu\text{m} = \frac{F}{\text{Masa total de la muestra (g)}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 18}$$

$$\% 20 - 53 \mu\text{m} = \frac{G}{\text{Masa total de la muestra (g)}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 19}$$

$$\% > 53 \mu\text{m} = \frac{H}{\text{Masa total de la muestra (g)}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 20}$$

**Tabla 16.** Profundidad para la toma de alícuotas de las fracciones  $< 20 \mu\text{m}$  y  $< 2 \mu\text{m}$  en función de la temperatura, para cada tiempo de sedimentación

Temperatura (°C)	Profundidad (cm)	
	5 min < 20 $\mu\text{m}$	5 ½ h < 2 $\mu\text{m}$
15	9,6	6,2
16	9,8	6,4
17	10,1	6,6
18	10,3	6,7
19	10,5	6,9
20	10,8	7,1
21	11,0	7,2
<b>22</b>	<b>11,3</b>	7,4
<b>23</b>	11,6	<b>7,6</b>
24	11,9	7,8
25	12,1	8,0
26	12,4	8,2
27	12,7	8,4
28	13,0	8,6

**Tabla 17.** Datos para la determinación del tamaño de partícula en la zeolita natural (muestra)

Fracción	< 2 $\mu\text{m}$	2 - 20 $\mu\text{m}$	20 - 53 $\mu\text{m}$	> 53 $\mu\text{m}$	
Masa del recipiente (g)	88,541	34,085	34,148	99,323	
Masa muestra seca a 105°C + recipiente (g)	88,598	34,236	34,339	99,653	
Masa muestra seca a 105°C	Masa (g)	0,056	0,151	0,192	0,329
	Masa neta	D	C	B	A
Masa calculada	Masa (g)	1,805	4,760	2,020	0,329
	Masa neta	E	F	G	H
Masa total de la muestra (g)	8,915	8,915	8,915	8,915	
Proporción en % de cada fracción	20,25	53,40	22,66	3,67	

**Tabla 18.** Datos para la determinación del tamaño de partícula en la zeolita natural (duplicado)

Fracción		< 2 $\mu\text{m}$	2 - 20 $\mu\text{m}$	20 - 53 $\mu\text{m}$	> 53 $\mu\text{m}$
Masa del recipiente (g)		46,784	24,330	35,300	80,779
Masa muestra seca a 105°C + recipiente (g)		46,839	24,482	35,488	81,064
Masa muestra seca a 105°C	Masa (g)	0,055	0,152	0,188	0,286
	Masa neta	D	C	B	A
Masa calculada	Masa (g)	1,755	4,825	1,835	0,286
	Masa neta	E	F	G	H
Masa muestra (g)		8,701	8,701	8,701	8,701
Proporción en % de cada fracción		20,17	55,46	21,09	3,28

#### E. Determinación del Punto Isoeléctrico (PIE)

El PIE de la zeolita tanto natural como modificada fue determinado mediante microelectroforesis, desde donde se obtuvo una serie de parámetros presentados en las Tablas 18 y 19. El valor de PZ se obtiene a partir de la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski (T.R. YU, 1997), cuya expresión adaptada a los cálculos realizados en el presente trabajo corresponde a:

$$PZ = \frac{13,5 \times 1600 \times FC}{t_{\text{prom}} \times V} \quad \text{Ec. 21}$$

Donde:

13,5 y 1600: Constantes empíricas

FC : Factor de corrección dependiente de la temperatura

$t_{\text{prom}}$  : Tiempo promedio de migración de las partículas

V : Voltaje

A continuación se presentan los datos recopilados a partir de medidas de migración electroforética para las muestras de zeolita natural (Tabla 19) y zeolita modificada (Tabla 20).

**Tabla 19.** Parámetros para determinar el PIE de la zeolita natural

<b>pH</b>	<b>Tiempo Promedio (s)</b>	<b>Voltaje (mV)</b>	<b>Temperatura Promedio (°C)</b>	<b>Factor Corrección</b>	<b>PZ (mV)</b>
2,92	24,15	100	28,02	0,9059	8,1011
3,13	25,28	100	28,00	0,9059	-7,7411
3,61	10,87	100	28,00	0,9059	-18,0042
3,80	8,60	100	28,00	0,9059	-22,7532
4,40	6,75	100	28,00	0,9059	-28,9892
5,31	6,20	100	27,50	0,9131	-31,8100
5,99	4,88	100	28,00	0,9059	-40,1014
6,91	4,55	100	28,00	0,9059	-43,0321
7,00	4,10	100	27,00	0,9205	-48,4029
7,75	3,10	100	28,00	0,9059	-63,1217

**Tabla 20.** Parámetros para determinar el PIE de la zeolita modificada con SC-581

<b>pH</b>	<b>Tiempo Promedio (s)</b>	<b>Voltaje (mV)</b>	<b>Temperatura Promedio (°C)</b>	<b>Factor Corrección</b>	<b>PZ (mV)</b>
3,67	15,30	100	28,22	0,9028	-12,7912
4,12	19,52	100	28,34	0,9011	-10,0241
4,41	14,55	100	27,06	0,9196	13,6513
4,69	9,30	100	27,05	0,9197	21,3611
5,56	7,20	100	27,00	0,9205	27,6140
6,57	6,20	100	26,90	0,9220	32,1205
7,44	5,03	100	26,90	0,9212	39,5987

## ANEXO 2. MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE LA ZEOLITA NATURAL CON POLICACIÓN SC-581

### A. Determinación del tiempo de contacto óptimo entre SC-581 y la zeolita natural

Tabla 21. Parámetros para determinar el tiempo de contacto entre la zeolita natural y SC-581

Tiempo de agitación (h)	pH	Tiempo Promedio (s)	Voltaje	Temperatura Promedio (°C)	Factor Corrección	PZ
1	5,62	4,64	100	25,40	0,9459	44,05
3	5,59	4,49	100	25,90	0,9376	45,05
6	5,58	4,51	100	25,95	0,9368	44,91
8	5,65	4,43	100	27,00	0,9205	44,87
12	5,59	4,61	100	24,70	0,9578	44,92
16	5,54	4,63	100	25,20	0,9492	44,28
24	5,63	4,63	100	24,40	0,9630	44,92

### B. Determinación de la concentración óptima de SC-581 para la modificación superficial de zeolita natural

Tabla 22. Parámetros para determinar la concentración óptima de SC-581 para la modificación de la zeolita natural

Conc. SC-581 (mg·mL <sup>-1</sup> )	Ph	Tiempo Promedio (s)	Voltaje	Temperatura Promedio (°C)	Factor Corrección	PZ
0	5,11	6,60	100	24,90	0,9543	-31,23
0,12	5,67	7,70	100	25,00	0,9526	-26,72
0,60	5,56	8,50	100	25,15	0,9501	24,14
1,20	5,60	5,65	100	25,45	0,9450	36,13
1,80	5,54	5,38	100	25,40	0,9459	38,01
2,40	5,62	4,68	100	25,65	0,9417	43,51
4,80	5,62	4,50	100	25,65	0,9417	45,20
8,40	5,63	4,48	100	25,80	0,9393	45,21

### ANEXO 3. ADSORCIÓN DE SULFATO EN ZEOLITA NATURAL Y MODIFICADA CON POLICATIÓN SC-581

#### A. Zeolita Natural

##### - Cinética de adsorción de sulfato

**Tabla 23.** Datos cinética de adsorción de sulfato en zeolita natural (muestra)

Tiempo (h)	Masa zeolita (g)	Conc. Ofrecida ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Conc. Equilibrio ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Conc. Adsorbida ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )
1	1,0023	985	971,65	0,333
3	1,0002	985	965,56	0,486
6	1,0015	985	939,89	1,126
9	1,0019	985	932,94	1,299
12	1,0071	985	926,35	1,456
16	1,0043	985	928,72	1,401
20	1,0051	985	926,54	1,454
24	1,0024	985	926,62	1,456

**Tabla 24.** Datos cinética de adsorción de sulfato en zeolita natural (duplicado)

Tiempo (h)	Masa zeolita (g)	Conc. Ofrecida ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Conc. Equilibrio ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Conc. Adsorbida ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )
1	1,01	985	971,426	0,336
3	1,0046	985	961,733	0,579
6	1,0058	985	944,848	0,998
9	1,0105	985	935,203	1,232
12	1,0045	985	926,538	1,455
16	1,0009	985	928,589	1,409
20	1,0027	985	926,603	1,456
24	1,0181	985	925,584	1,459

- **Isoterma de adsorción de sulfato**

**Tabla 25.** Datos isoterma de adsorción de sulfato en zeolita natural (muestra)

<b>Masa zeolita (g)</b>	<b>pH</b>	<b>Conc. Ofrecida (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Conc. Equilibrio (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Conc. Adsorbida (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Conc. Adsorbida (mg·g<sup>-1</sup>)</b>
1,0071	4,91	135	90	45	1,117
1,0874	4,96	210	150	60	1,379
1,0571	4,85	330	270	60	1,419
1,1520	4,84	430	360	70	1,519
1,0474	4,83	500	450	50	1,193
1,1105	5,07	625	562	63	1,418

**Tabla 26.** Datos isoterma de adsorción de sulfato en zeolita natural (duplicado)

<b>Masa zeolita (g)</b>	<b>pH</b>	<b>Conc. Ofrecida (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Conc. Equilibrio (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Conc. Adsorbida (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Conc. Adsorbida (mg·g<sup>-1</sup>)</b>
1,0067	4,93	135	95	40	0,993
1,0881	4,95	210	155	55	1,264
1,0543	4,87	330	280	50	1,186
1,1530	4,85	430	365	65	1,409
1,0481	4,81	500	435	65	1,550
1,1102	5,09	625	558	67	1,509

## B. Zeolita Modificada con Policación SC-581

### - Cinética de adsorción de sulfato

**Tabla 27.** Datos cinética de adsorción de sulfato en zeolita modificada con SC-581 (muestra)

Tiempo (h)	Masa zeolita (g)	Conc. Ofrecida ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Conc. Equilibrio ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Conc. Adsorbida ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )
1	1,0232	985	908,63	1,866
3	1,0211	985	895,22	2,198
6	1,0067	985	873,10	2,779
9	1,0051	985	863,10	3,032
12	1,0098	985	862,65	3,029
16	1,0212	985	862,01	3,011
20	1,0071	985	862,82	3,033
24	1,0065	985	862,73	3,032

**Tabla 28.** Datos cinética de adsorción de sulfato en zeolita modificada con SC-581 (duplicado)

Tiempo (h)	Masa zeolita (g)	Conc. Ofrecida ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Conc. Equilibrio ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Conc. Adsorbida ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )
1	1,0028	985	906,22	1,964
3	1,0041	985	896,84	2,195
6	1,0033	985	873,71	2,773
9	1,0334	985	859,96	3,025
12	1,0229	985	861,19	3,026
16	1,0071	985	863,79	3,009
20	1,0028	985	863,38	3,032
24	1,0108	985	862,41	3,032

- **Isoterma de adsorción de sulfato**

**Tabla 29.** Datos isoterma de adsorción de sulfato en modificada con SC-581 (muestra)

<b>Masa zeolita (g)</b>	<b>pH</b>	<b>Conc. Ofrecida (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Conc. Equilibrio (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Conc. Adsorbida (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Conc. Adsorbida (mg·g<sup>-1</sup>)</b>
1,0079	4,54	29,49	0,00	29,49	0,731
1,0039	4,57	83,33	0,00	83,33	2,075
1,0081	4,71	129,49	21,16	108,33	2,687
1,0020	4,74	225,65	110,75	114,90	2,867
1,0066	4,88	325,64	201,92	123,72	3,073
1,0056	4,93	401,28	296,80	104,49	2,598
1,0045	4,96	599,36	470,51	128,84	3,207

**Tabla 30.** Datos isoterma de adsorción de sulfato en modificada con SC-581 (duplicado)

<b>Masa zeolita (g)</b>	<b>pH</b>	<b>Conc. Ofrecida (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Conc. Equilibrio (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Conc. Adsorbida (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Conc. Adsorbida (mg·g<sup>-1</sup>)</b>
1,0065	4,50	29,49	0,00	29,49	0,732
1,009	4,51	83,33	0,00	83,33	2,065
1,0085	4,63	129,49	27,16	102,33	2,537
1,0019	4,75	225,64	110,89	114,74	2,863
1,0025	4,82	325,64	201,93	123,72	3,085
1,0082	4,88	401,28	259,62	141,67	3,513
1,0059	5,97	599,36	480,13	119,23	2,963

#### **ANEXO 4. PRESENTACIÓN DE TRABAJOS A CONGRESOS**

**Bravo C.,** Pizarro C., Förster J.E. y Escudey M. (2011). Caracterización y modificación superficial de una zeolita natural mediante polimerización para su uso como remediador ambiental de contaminantes aniónicos. VI Congreso Iberoamericano de Física y Química Ambiental (CIFyQA-2011). Cancún, México. 25-29 de abril.

**Bravo C.,** Pizarro C., Förster J.E., Rubio M.A y Escudey M. (2011). Efecto de la fuerza iónica en la adsorción de sulfato en una zeolita de origen natural. VI Congreso Latinoamericano de Biología, Física y Química Ambiental (2011). Universidad Católica Santa María. Arequipa, Perú. 11-15 octubre.