



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS.

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LOS ALIMENTOS Y TECNOLOGÍA QUÍMICA.

LABORATORIO DE OPERACIONES UNITARIAS E HIDROMETALURGIA.

“Síntesis de microcápsulas poliméricas adsorbentes y silicato de calcio nano-estructurado para su aplicación integrada en la extracción de cadmio(II) y cromo (VI) desde aguas contaminadas.”

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE QUÍMICA

VIVIANA ALEJANDRA IDE OPAZO

DIRECTORES DE MEMORIA:

Prof. CARLOS BASUALTO FLORES
Doctor en Química
SR. CLAUDIO ARANEDA B.,
Químico, Candidato. Dr. Química

PROFESOR PATROCINANTE:

FERNANDO VALENZUELA LOZANO
Profesor Titular
Químico, Master Ingeniería Química

Santiago, Chile

2011

DEDICATORIA

Dedicado a mi Mamá, Vicky, Lala, Tía Ruth y Papá.

Si no eres feliz con lo que estás haciendo con tu vida, cámbialo.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a FONDECYT por el apoyo económico brindado a este estudio a través del proyecto N° 1100151.

Esta memoria va dedicada, principalmente, a las personas que hicieron posible convertirme en la persona que soy hoy, ya que no ha sido algo que partió desde mi educación media, sino que desde mi nacimiento hasta la fecha.

Agradezco a las personas que me recibieron en el laboratorio de Operaciones Unitarias, Vicky, Claudio y Andrés. A los profesores Tapia, Carlos, Jaime y Fernando, y muy especialmente a los últimos dos, ya que he aprendido muchas cosas, pero lo más importante es quererlos por ser las personas especiales que son. A Don Eduardo, por ser la persona que nos acompañó a todas, su capacidad de superación constante, que no todos poseen, de la cual hay que aprender. A mis compañeros de laboratorio con los que compartí, Paula, Luis Pablo, Juan Pablo, Génesis, Tamara, Caro, Naty y Seba, por un maravilloso año.

Al profesor Olea, que me recibió en su laboratorio, y no tuvo más que buena disposición conmigo desde el día uno hasta hoy, por lo que el cariño para usted es incondicional.

A mis compañeros de la U, Silvana, Naty, Nato, Niko, Soto, Jesús, Tex, Fabian, Cata, Yasser, Monito, Hanson, Pato, Carito, Cacique, Pachuco, todos aquellos que alegraron mis tardes, con briscas y taca-taca, pero en especial a mi generación 2005, los que continuaron la carrera y los que descubrieron otra. Y no está de más a mi gorda, Silvainilla, que resultamos siendo unas muy buenas amigas, de las que se encuentran en pocos lados.

A mis amigos de colegio, que conservó una amistad de años, Cristiano, Panky, PJ, Ale, Triny, y por supuesto a la mejor de todas, mi mejor amiga desde kínder, mi querida Caro Montecinos, que me dio al mejor ahijado del mundo, Martín.

Para mi familia, mi Lala, Lalo y Tía Berta, que siempre creyeron en mí, e hicieron todo lo posible, tanto como para que entrara, como para que saliera de la U. A mis tías, Ruth y Elisa, que su ayuda fue de las más significativas, ya que gracias a ellas fui al pre-universitario, y siendo muy realista, sin eso no entro, pero también por el apoyo y constante cariño en los años, en especial de mi tía Ruth por todo lo que nos dio a nosotras y a mi papá al cuidarlo hasta el final.

A mi amor, Sebastián Tapia, por haberme dado todo su apoyo y amor durante estos años, que también tuvo que ver en todo éste proceso y en el que voy a continuar. A su familia, que con sólo ser como son me alegraron muchas veces, y criaron al gran hombre que es Seba.

A mi querido núcleo familiar, a mi mamá que es la que trabaja en dos colegios y nos logró sacar adelante, que por los grandes costos de ésta sociedad se tuvo que sacrificar más que otros papás, ya que ella tuvo que afrontar la etapa universitaria de nosotras sola, por eso, gracias. Mi hermanita Vickytoria, que siempre hemos tenido el mejor lazo de hermandad, pero además que para mí es la persona por la cual daría todo si es que lo tuviera que hacer.

En todo éste proceso, el hombre que me acompañó y me ayudó a tomar las decisiones más importantes de mi vida, que fue capaz de abrir mis ojos y mostrarme el camino que debía seguir, que me mostro que las cosas buenas hay que considerarlas, y las malas desecharlas, que las personas que no nos apoyan o quieren, hay que sólo esperar que se den cuenta que están equivocadas y que siempre cuentan con alguien, gracias por todas estas enseñanzas papá, que aunque no alcanzaste a saber que entre a tu querida Universidad de Chile, que es tan querida para mí hoy, sé que todo pasó por una razón, y nos vemos más tarde.

INDICE

DEDICATORIA.....	ii
AGRADECIMIENTOS.....	iii
RESUMEN.....	vi
1 Introducción.....	1
2 Objetivos	5
2.1 Objetivo General.....	5
2.2 Objetivos Específicos	5
3 Procedimiento Experimental	6
3.1 Reactivos	6
3.1.1 Reactivos Utilizados en la Síntesis de Microcápsulas	6
3.1.2 Reactivos Usados en la Preparación de CaSiO ₃ Nano-estructurado	8
3.1.3 Soluciones Acuosas Contenedoras de Metales	8
3.1.4 Equipos e Instrumental Analítico Utilizado.....	9
3.2 Síntesis de las Microcápsulas	10
3.3 Caracterización de las Microcápsulas.....	11
3.4 Síntesis de Silicatos de Calcio Nano-estructurados	12
3.5 Caracterización de los Silicatos de Calcio Nano-estructurados	12
4 Resultados y Discusión.....	16
4.1 Síntesis de Microcápsulas.....	16
4.2 Caracterización de Microcápsulas	19
4.3 Síntesis de Silicatos de Calcio Nano – estructurados	27
4.4 Caracterización de Silicatos de Calcio Nano – estructurados.....	28
4.5 Adsorción de metales desde soluciones acuosas	32
4.5.1 Adsorción mediante microcápsulas	32
4.5.2 Adsorción mediante Silicatos de Calcio Nano-estructurado.....	45
5 Conclusiones.....	50
6 Bibliografía.....	52

RESUMEN

En esta Memoria de Título se estudió la remoción de los metales pesados Cr(VI) y Cd(II), desde soluciones acuosas que simulan aguas contaminadas, mediante un proceso de adsorción a) en **microcápsulas poliméricas** que retienen en su interior extractantes orgánicos no-específicos y b) mediante el empleo de **compuestos de silicato de calcio nano-estructurados**.

La síntesis de las microcápsulas se realizó mediante un método de polimerización radicalaria *in situ* a partir de los monómeros estireno y etilenglicol-dimetacrilato y los extractantes PC-88A (un ácido alquilfosfónico) y Aliquat 336 (una sal de amonio cuaternaria). El proceso de remoción de estos iones metálicos desde las soluciones acuosas que los contienen estaría regido por un proceso de quimisorción sobre la superficie de las microcápsulas, mediante reacciones químicas de intercambio iónico del extractante ácido con los cationes Cd(II) y de Aliquat 336 con las especies aniónicas de Cr(VI). Los compuestos nano-estructurados de silicatos de calcio se prepararon a través de una síntesis sencilla y de bajo costo a partir de Na₂SiO₃ líquido y Ca(OH)₂, que genera una nano-estructura que presenta una gran área superficial y que permite la remoción de varios iones metálicos catiónicos mediante los grupos hidróxilos y poli-silanoles formados y que también posibilitaría la remoción de ciertos aniones mediante los iones Ca²⁺ generados.

Tanto las microcápsulas sintetizadas como los silicatos de calcio preparados fueron caracterizados física, química y morfológicamente, empleando diferentes metodologías analíticas, incluidas la de microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X. Finalmente, se procedió a efectuar una serie de pruebas de adsorción metalúrgica con ambos tipos de adsorbentes, mediante contacto con soluciones acuosas que presentan diferentes contenidos de varios cationes y aniones y que simulan riles industriales. Se llevaron a cabo pruebas de adsorción tanto en reactores discontinuos en *batch* como en columnas continuas, monitoreándose el grado de adsorción mediante análisis de los iones metálicos durante el proceso mediante espectrofotometría de absorción atómica.

En términos generales se puede concluir que ambos tipos de compuestos adsorbentes (las microcápsulas poliméricas y los compuestos nano-estructurados) resultaron ser muy eficientes y complementarios entre sí, lo que las convierte en alternativas interesantes y atractivas para el tratamiento de aguas residuales industriales contaminadas con variados tipos de polutantes iónicos.

ABSTRACT

Synthesis of sorbent polymeric microcapsules and nano-structured calcium silicates for their integrated application in the extraction of Cd(II) and Cr(VI) from polluted waters.

In this work was studied the removal of heavy metals Cd(II) and Cr(VI) from aqueous solutions that simulate polluted wastewaters, using an sorption process by means of a) **polymeric microcapsules** that retain in their structures non-specific organic extractants and b) using **nano-structured calcium silicate compounds**.

The synthesis of microcapsules was conducted by means of an *in situ* radicalary polymerisation process using the monomers styrene and ethylene glycol dimethacrylate and the extractants PC-88A (an alkyl phosphonic acid) and Aliquat 336 (a quaternary ammonium salt). The uptake process of these metallic ions from the aqueous solutions would be governed by a chemisorption mechanism onto the surface of the microcapsules through ion-exchange chemical reactions of the acid extractant with the Cd(II) ions and that of Aliquat 336 with the anionic species of Cr(VI). The nano-structured calcium silicate compounds were prepared using a simple and low-cost process using as initial reagents liquid Na_2SiO_3 and $\text{Ca}(\text{OH})_2$. The synthesis generates a nano-structure having a huge surface area and that allows the removal of several metallic cations through the formed hydroxyl and poly-silanol groups and that would also permit the uptake of some anions by means of the produced Ca^{2+} ions.

The microcapsules and the calcium silicates were characterized from a physical, chemical and morphological point of view using different analytical methodologies including the use of scanning electronic microscopy and X-rays diffraction. Afterwards, it were conducted several metallurgical sorption tests with both types of sorbents by contacting them with aqueous solutions having different contents of several cations and anions, which simulate industrial wastewaters. The sorption tests were conducted using *in batch*-reactors and using continuous columns, being the extent of the process monitored by analyzing the concentration of the metallic ions by atomic absorption spectrophotometry.

As a global conclusion, it can be said that both sort of sorbents (the polymeric microcapsules and the nano-structured calcium silicates) are very efficient and complementary between them, which turn them in interesting and attractive alternative methodologies to be employed in the treatment of industrial wastewaters contaminated with various types of ionic pollutants.

1 Introducción

Debido a las diversas fuentes de contaminación existentes en el mundo que se generan por el crecimiento económico exponencial que ha experimentado nuestra sociedad, se han tenido que mejorar los estándares finales de calidad en productos industriales de consumo y/o uso mayoritariamente humano. Entre otros aspectos, es de preocupación el aumento en la cantidad de residuos líquidos que se están generando en los diferentes procesos de manufactura industrial, los cuales incluyen una amplia diversidad de contaminantes. Es valorable cualquier esfuerzo concentrado en proponer mejoramientos en los tratamientos de manufactura o bien en proponer formas de reducir o tratar en forma sustentable los residuos generados, particularmente aquellos originados en la industria química y minera nacional.

El Decreto Supremo 90 del Ministerio de la Secretaría General de la Presidencia de nuestro país, dicta la norma para la descarga de residuos industriales líquidos (riles) a cuerpos de aguas continentales y marinas, incluyendo aquellas normas particulares relativas a la máxima concentración a descargar (mg/L) y a la emisión diaria (g/día) de distintos metales pesados y aniones tóxicos y peligrosos. Así por ejemplo, para el caso del cromo hexavalente, la máxima concentración permitida para la descarga a cuerpos de aguas fluviales corresponde a 0,05 mg/L, mientras que para el cadmio bivalente es 0,01 mg/L [1]. Ambos iones metálicos se encuentran dentro de las 20 sustancias peligrosas para la salud humana [2].

Los lugares donde se pueden encontrar residuos de cromo en aguas residuales industriales son, por ejemplo, en los procesos de baños electrolíticos de cromado y en la industria de la curtiembre, en la cual se utiliza Cr(III) generalmente como hidróxido insoluble, sin embargo incluso en ambientes débilmente oxidantes y bajo ciertas condiciones de acidez, se oxida con facilidad a Cr(VI), especie particularmente tóxica. Los métodos convencionales de remoción de Cr(VI) requieren previamente la reducción a Cr(III) con algún agente reductor de bajo costo como SO_2 (g), para dar lugar a la posterior formación de un $\text{Cr}(\text{OH})_3$ estable [3,4]. Adicionalmente, Cr(VI) se emplea como $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

como agente oxidante en varias metodologías analíticas, por lo cual no es extraña su presencia en muchos procesos de manufactura industrial. A su vez, Cd(II) aparece normalmente presente en las actividades de la minería como sulfuro u óxido, asociado estructuralmente a depósitos de varios metales de transición, pero también este catión suele estar presente en residuos líquidos de variados procesos industriales tales como textiles, de pigmentos, manufactura de cementos y materiales cerámicos, curtiembre y galvanoplastia. Es sin duda un metal tóxico que debe ser removido antes de su emisión a cuerpos de aguas superficiales.

Una dificultad que suele surgir respecto a la presencia de estos iones metálicos en los residuos industriales es que suelen encontrarse en bajas concentraciones, pero por sobre la norma ambiental que los rige, incluso muchas veces disueltos en las corrientes de agua que los transportan. Sin embargo, los métodos convencionales que normalmente se emplean para remover metales pesados desde soluciones acuosas, están diseñados principalmente para rangos de concentraciones mayores, encareciendo los procesos o haciéndolos impracticables cuando el contenido es menor o cuando los volúmenes de agua a tratar son muy grandes. Así por ejemplo, la precipitación química, además de necesitar grandes cantidades de reactivos químicos, genera contaminantes secundarios según el precipitante empleado y además con alta probabilidad de redisolución de los precipitados y la generación de grandes volúmenes de lodos difíciles de disponer y desde los cuales la recuperación del metal es casi imposible [5].

Una interesante alternativa práctica para la remoción de bajos contenidos de ciertos metales tóxicos y peligrosos, es mediante la adsorción con carbón activado en columnas continuas [6]. Sin embargo, no está exenta de dificultades operacionales, incluida su limitada capacidad de carga de contaminantes y su limitada regeneración después de tres o cuatro ciclos de trabajo [7].

También se han estudiado y desarrollado otros tipos de métodos para la remoción de iones metálicos desde soluciones acuosas, pudiendo señalar entre ellos los de extracción con solventes (SX) con extractantes de diferente funcionalidad química, los cuales presentan una alta cinética y alta selectividad, pero con la desventaja operacional de formación de terceras fases y la utilización de grandes volúmenes de solvente que tienen

que ser constantemente regenerados debido a pérdidas del extractante por diferentes causas físicas y/o químicas. Hoy, la extracción por solvente es una tecnología industrial probada de recuperación de metales presentes en altas concentraciones más que una metodología de remoción de contaminantes [8]. Algo similar ocurre con los procesos mediante el empleo de resinas sólidas de intercambio iónico (IX) [9], pues son en general resinas de baja selectividad, de lenta cinética y engorrosa regeneración mediante etapas de re-extracción la cual se ve afectada por la presencia de sólidos finos, habituales en soluciones de origen industrial. Entre otras alternativas, podemos también mencionar los métodos de fitorremediación mediante adsorbentes naturales de bajo costo. En general, estos compuestos adolecen también de poseer una lenta cinética de extracción, baja selectividad de extracción y una pérdida rápida de capacidad de carga de metales por degradación química y/o mecánica, lo que impide su reutilización en múltiples ciclos de empleo [10,11].

En el Laboratorio de Operaciones Unitarias de nuestra Facultad se han venido desarrollando a través del tiempo metodologías alternativas de tratamiento de aguas, bajo el marco de variados proyectos de investigación. Entre ellas, especial dedicación se destinó al estudio de los procesos de extracción y remoción de metales mediante Membranas Líquidas tanto del tipo Sólidas Soportadas (MLSS) [12-15] como las del tipo Surfactantes (MLS) que corresponden al uso de dobles emulsiones W/O/W [16-19]. Los resultados se han reportado en múltiples publicaciones científicas y han dado lugar a patentes de invención industrial [20,21].

En esta Memoria de Título se examinan otras dos alternativas metodológicas cuyo objetivo es la descontaminación y eventual recuperación de iones metálicos presentes en soluciones acuosas de origen industrial. Corresponde a la investigación propuesta para el primer año de desarrollo de un nuevo Proyecto Fondecyt (N° 1100151), en el cual se utilizan los procesos de Microencapsulación de Extractantes y el relativo al empleo de Materiales Nano-estructurados, específicamente al uso de silicato de calcio nano-estructurado.

La microencapsulación de extractantes (MCEX) se basa en la síntesis de matrices poliméricas a partir de monómeros comerciales de bajo costo, en las cuales se inmovilizan compuestos extractantes líquidos no-específicos que funcionan como adsorbentes

granulares de los metales mediante mecanismos de transferencia de masa con reacción química. Se trata de una polimerización en suspensión vía radicales libres. Las matrices preparadas presentan una alta porosidad e hidrofobicidad que aseguran la existencia de un alto número de sitios vacantes para la adsorción y posibilitan la retención del extractante en ellas [22-25]. La elección de los extractantes a microencapsular se basa en la afinidad química de estos con las especies iónicas o neutras existentes de los metales en la solución acuosa [26]. Así, para especies catiónicas se encapsulará un extractante ácido, el cual sufrirá reacciones de intercambio catiónico. Extractantes del tipo básico se escogerán para remover especies aniónicas del metal en la solución acuosa. Si existen especies neutras del metal en la solución que los contiene, será necesario que el extractante actúe solvatando simultáneamente a las especies catiónica y aniónica del metal. En esta Memoria se utiliza un extractante ácido para la adsorción de Cd(II) y un extractante básico para la remoción de Cr(VI).

A su vez, el empleo de silicatos de calcio nano-estructurado (SiCa-ne) corresponde al uso de adsorbentes del tipo inorgánico, los cuales se basan en su estructura la cual presenta un gran área específica, por sobre los 700 m²/g, y constituida por una columna de platos de nano-tamaño que consiste en tetraedros con iones calcio y grupos silanoles presentes en sitios de unión en la superficie de los platos [27]. Los grupos silanoles reaccionarían con los iones metálicos formando compuestos del tipo hidróxidos en la superficie, pudiendo incluso reaccionar con varios aniones a través de los grupos catiónicos Ca²⁺ [28-30].

Ambas metodologías serán probadas en el estudio de tratamiento de una solución que simula un ril acuoso originado en la industria química y que contiene entre sus elementos tóxicos Cr(VI) y Cd(II), junto a otros cationes y aniones. Este estudio incluye también la síntesis y caracterización de las microcápsulas (MC) y los materiales nano-estructurados y la comprensión de los mecanismos que rigen la extracción de los iones a remover.

2 Objetivos

2.1 Objetivo General

Estudiar la remoción de los iones Cd(II) y Cr(VI) desde soluciones acuosas que simulan riles industriales mediante las metodologías de microencapsulación de extractantes no-específicos y el uso de silicatos de calcio nano-estructurado.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar microcápsulas adsorbentes en base a matrices poliméricas constituida por los monómeros estireno y etilenglicol-dimetacrilato y los extractantes PC-88A (un ácido alquilfosfónico) y Aliquat 336 (una sal de amonio cuaternario).
- Caracterizar química, física y morfológicamente las microcápsulas preparadas.
- Sintetizar silicatos de calcio nano-estructurados a partir de silicato de sodio e hidróxido de calcio.
- Caracterizar química, física y morfológicamente los silicatos de calcio nano-estructurados obtenidos.
- Realizar experimentos de adsorción de los iones Cd(II) y Cr(VI) desde soluciones acuosas mediante los silicatos de calcio nano-estructurados y las microcápsulas poliméricas.

3 Procedimiento Experimental

3.1 Reactivos

3.1.1 Reactivos Utilizados en la Síntesis de Microcápsulas

En la preparación de las microcápsulas poliméricas se utilizaron los siguientes reactivos:

- **PC-88A:** mono-2-etilhexil éster del ácido 2-etilhexil fosfónico ($C_{16}H_{35} PO_3$), posee un peso molecular igual a 306,4 g/mol. En este estudio se emplea como extractante orgánico del tipo ácido débil y selectivo hacia iones Cd(II). Su estructura se aprecia en la Figura 1.

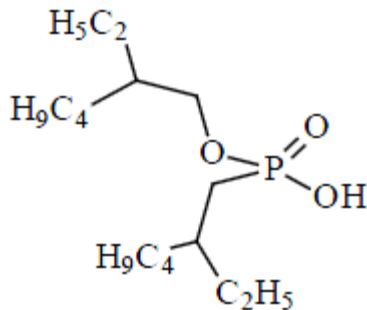


Figura 1 Estructura química del extractante PC-88A.

- **Aliquat 336:** Extractante del tipo sal de amonio cuaternaria, cuyo nombre es cloruro de tri-(C₈-C₁₀)-alquilmetil amonio, de fórmula empírica $CH_3N[(CH_2)_{8-10}CH_3]_3Cl$, denominado comercialmente Aliquat 336, cuya estructura se presenta en la Figura 2.

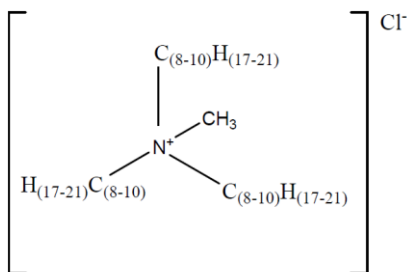


Figura 2 Estructura sal amonio cuaternaria Aliquat 336.

- **Estireno (St):** Reactivo tóxico e irritante, elaborado por ALDRICH con una pureza del 99%. Monómero empleado en la síntesis de las microcápsulas cuyo peso molecular es 104,41 g/mol. Su estructura química se presenta en la Figura 3.

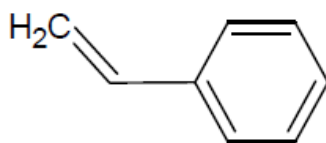


Figura 3 Estructura química del monómero estireno.

- **Etilenglicol-dimeta-acrilato (EGDMA):** Reactivo tóxico e irritante, elaborado por ALDRICH con una pureza del 98%. Monómero de peso molecular 198,22 g/mol, posee una densidad de 0,914 g/L, su punto de inflamación es de 113°C y ebulle a 98-100 °C/ 5 mmHg. Su estructura química se presenta en la Figura 4.

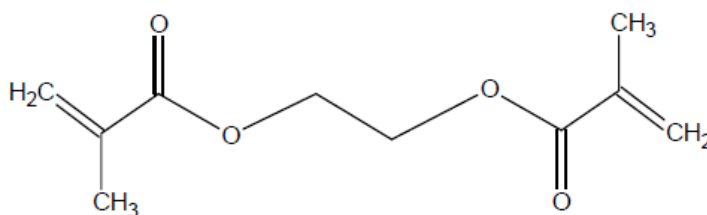


Figura 4 Estructura química del monómero etilenglicol-dimeta-acrilato.

- **Peróxido de Benzoilo:** Reactivo tóxico e irritante, elaborado por ALDRICH grado USP con una pureza del 75% (25% agua). Su peso molecular es 242,2 g/mol y su densidad es de 0,670 g/L. Empleado como reactivo iniciador de la polimerización de las matrices poliméricas sólidas que conforman las microcápsulas. Su estructura se presenta en la Figura 5.

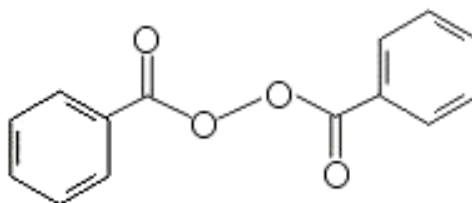


Figura 5 Estructura química del peróxido de benzoilo.

- **Goma Arábica:** suministrada por SUDELAB, usada como dispersante polisacárido en la polimerización de las microcápsulas.
- **Tolueno ($C_6H_5CH_3$):** Este reactivo es elaborado por J.T. Baker de grado para análisis en HPLC con densidad 0,87 g/L, peso molecular 92,14 g/mol y un punto de ebullición de 110 °C. Utilizado como solvente durante la síntesis de las microcápsulas.
- **Nitrógeno:** Gas de alta pureza, 99,999 %, suministrado por AGA S.A. empleado como gas inerte durante la síntesis de las microesferas.

3.1.2 Reactivos Usados en la Preparación de $CaSiO_3$ Nano-estructurado

- **Silicato de Sodio (Na_2SiO_3):** conocido también como vidrio soluble, es usado en forma de solución (densidad de 1,39 (g/mL) a 25 °C) para la preparación del silicato de calcio nano-estructurado. Su composición es 26,5% SiO_2 , 10,6% Na_2O y el resto es agua para conformar la sal soluble.
- **Hidróxido de Calcio:** sólido blanco de fórmula empírica $Ca(OH)_2$ y peso molecular 74,09 g/mol.
- **Ácido clorhídrico (HCl):** Reactivo p.a. concentrado al 37%, de densidad 1,19 g/mL.
- **2-Etoxietanol:** Líquido de 99 % pureza, de fórmula empírica $C_4H_{10}O_2$.
- **Etanol:** Líquido incoloro de 99,5 % de pureza, densidad 0,79 (g/mL) y peso molecular 46,07 (g/mol), de una fórmula empírica C_2H_6O .

3.1.3 Soluciones Acuosas Contenedoras de Metales

Los siguientes reactivos se emplearon en la preparación de las soluciones acuosas contenedoras de los iones metálicos a remover:

- **Cromato de Sodio (Na_2CrO_4),** reactivo tóxico e irritante, elaborado por Merck, con un peso molecular 161,97 g/mol y una pureza del 99,5 %.
- **Cloruro de Cadmio ($CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$),** compuesto tóxico, cristales blancos de peso molecular 228,35 (g/mol).

- **Cloruro de Sodio** (NaCl) de pureza de 99,1 % y peso molecular 58,44 (g/mol).
- **Sulfato de Cobre** ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), de peso molecular 249,68 (g/mol).
- **Sulfato de Zinc** ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), de peso molecular 287,54 (g/mol).
- **Nitrato Potasio** (KNO_3) de peso molecular 101,10 (g/mol) con un PF de 334 °C.
- **Fosfato mono ácido de sodio** ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de peso molecular 177,99 (g/mol) y un PF de 92,5 °C.
- **Ácido sulfúrico** (H_2SO_4) reactivo de concentración 95-97% y densidad 1,84 g/mL.
- **Hidróxido de Sodio** (NaOH) 1N titrisol Merck S.A.

En base a estos reactivos se preparó una solución acuosa de alimentación contenedora de metales pesados y aniones contaminantes que simula un ril de una industria química y que contiene en general 20 mg/L de NaCl, 5 mg/L de Cu(II) como $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 5 mg/L de Zn(II) como $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 25 mg/L de nitrógeno (NKT) como KNO_3 y 20 mg/L de fósforo como $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

3.1.4 Equipos e Instrumental Analítico Utilizado

- **Agitador Mecánico (*shaker*):** agitador de tipo orbital provisto con baño termostático Polyscience el cual se presenta en la Figura 6.

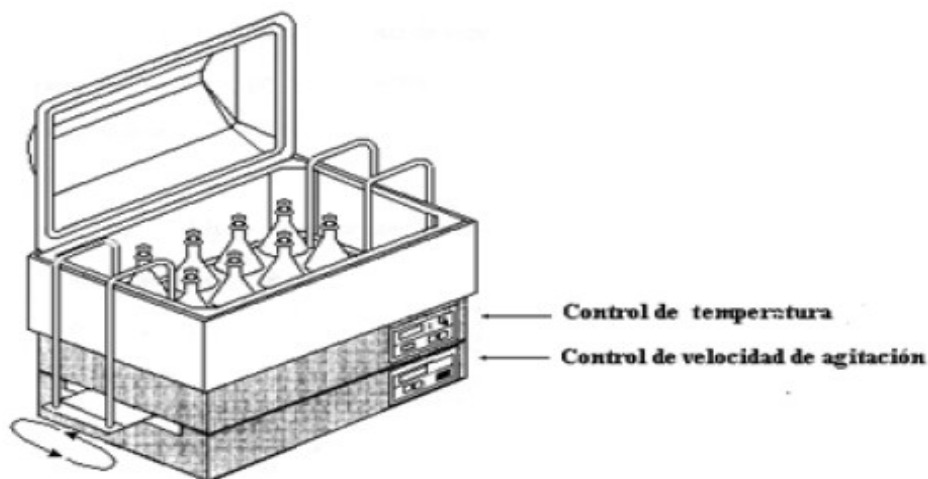


Figura 6 *Shaker* de agitación para estudios en batch.

- **Medidor de pH:** Oakton pH 500, provisto de un electrodo Ag/AgCl de vidrio con sensor de temperatura.
- **Espectrofotómetro de Absorción Atómica:** Para la cuantificación de metales pesados se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 3110, con llama aire/acetileno.
- **Bombas de Transporte de Fluidos:** para la circulación de las soluciones acuosas a tratar en los reactores de columnas continuas empacadas con microcápsulas se usó una bomba peristáltica Cole Parmer, modelo 7523-35, con mangueras Masterflex de Tygon® tamaño N°14.
- **Microscopio Electrónico de Barrido SEM :** Los scanner SEM se realizaron en la Universidad de Concepción utilizando un equipo modelo JEOL JSM-25SII.
- **Estudios de Tamaño de partícula y Porosimetría (V_p , D_p y S_{BET}):** La determinación del tamaño de poro, diámetro de poro, volumen de poro y área superficial se obtuvo mediante porosimetría BET utilizando un sorptómetro de N_2 a 77 K en un equipo Micrometrics ASAP 2010. La distribución de tamaño de partícula fue determinada en un equipo Malvern Mastersizer Hydro 2000 MU.
- **Difractómetro de Rayos-X:** Difractómetro Bruker D8 Advance, con detector lineal LynxEye, para muestras policristalinas. Longitud de onda utilizada: $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, correspondiente a un ánodo de Cu. Software para análisis de datos: Diffract plus Version 2005.
- **Balanza Analítica:** Precisa 125 A, modelo 300-9251/F.

3.2 Síntesis de las Microcápsulas

La síntesis de las microcápsulas se efectuó mediante un método de polimerización radicalaria en suspensión, para lo cual se dispuso en un balón de tres bocas, 4.000 g de agua destilada, los que se calentaron mediante calefacción eléctrica hasta alcanzar una temperatura de 50 °C [32]. A continuación se agregaron 48 g de goma arábiga manteniendo una agitación suficiente hasta lograr su completa disolución conformando la fase continua de la reacción. Acto seguido, se adicionó sobre dicha solución la fase orgánica (fase dispersa) compuesta por los monómeros estireno y etilenglicol-dimeta-acrilato en una proporción 35% St-65% EGDMA, 18,6 g de peróxido de benzoilo como iniciador de la

reacción de polimerización y la cantidad suficiente de los extractantes PC-88A y Aliquat 336, todo disuelto en 160 g de tolueno. Durante toda la síntesis se mantuvo una temperatura en un rango entre 65 °C a 70 °C y una agitación mecánica constante de 500 rpm bajo una atmósfera inerte lograda mediante burbujeo de gas nitrógeno. La reacción de polimerización se extendió durante tres horas. Una vez terminada la reacción, se dejó enfriar la masa de reacción, procediendo posteriormente a filtrar la suspensión mediante vacío en un embudo Büchner colectando las microcápsulas en papel filtro N° 2 Whatmman, dejándolas secar durante un período de 1 a 2 días a temperatura ambiente.

3.3 Caracterización de las Microcápsulas

En primer lugar se procedió a determinar el contenido de los extractantes PC – 88A y Aliquat 336 inmovilizados en cada tipo de MC sintetizadas. Respecto al contenido del extractante ácido organofosforado PC-88A, se empleó el siguiente método de titulación potenciométrica: 1,0 gramo de microcápsulas se mezcló con 50 mL de metanol durante una semana, separándolas posteriormente del líquido orgánico mediante filtración al vacío. A continuación la solución alcohólica se dividió en porciones de 10 mL, las cuales fueron tituladas con una solución 0,052 M de NaOH empleando un medidor de pH Oakton, equipado con termómetro y electrodo de vidrio Ag/AgCl Oakton. Respecto al contenido del extractante intercambiador de aniones Aliquat 336, se utiliza un método convencional de argentometría basado en la presencia de un ion Cl⁻ por cada mol de extractante cuaternario, tal como se observa en la Figura 2, el cual ha sido descrito anteriormente [33]. Éste método ha logrado determinar en estudios previos un porcentaje de extractante en la matriz polimérica de 80%, y éste último valor se logra cuantificando las aguas madres.

Respecto a la caracterización física y morfológica de las microcápsulas, se empleó la metodología de microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un equipo modelo JEOL JSM-25SII, el cual nos entregó información sobre la forma de las microcápsulas y el estado de sus superficies. Las micrografías se obtuvieron siguiendo el procedimiento convencional el cual incluye un pre-recubrimiento con oro de las microcápsulas antes de su análisis para minimizar eventuales efectos de carga superficiales. El volumen de poro, el diámetro de poro y el área superficial se determinaron mediante porosimetría BET

utilizando un sorptómetro de N₂ a 77 K en un equipo Micrometrics ASAP 2010. Otro de los análisis efectuados fue el de tamaño de partícula y distribución de tamaños, el cual se llevó a cabo en un equipo Malvern Mastersizer Hydro 2000 MU.

3.4 Síntesis de Silicatos de Calcio Nano-estructurados

La preparación del silicato de calcio nano-estructurado es muy sencilla y se realiza mediante reacción de Na₂SiO₃ con Ca(OH)₂. En una primera etapa en un reactor dotado de agitación mecánica y control de velocidad (rpm), por cada 10 g Ca(OH)₂ se le agregan 100 mL de agua destilada, procediendo a continuación a agregar gradualmente 7,8 mL de una solución de HCl 33%, manteniendo siempre una intensa agitación y teniendo cuidado de lavar y arrastrar los sólidos acumulados en la pared y en el agitador con un mínimo de agua hacia el seno de la suspensión. A continuación se agrega muy rápidamente una solución de silicato de sodio preparada a partir de 13 g de esta sal y agua destilada suficiente hasta formar 200 mL de solución, provocándose la inmediata precipitación de los silicatos nano-estructurados cuyo contenido aproximado resultante es de aproximadamente 35 g SiO₂ disuelto/kg de mezcla. Posteriormente se reduce la velocidad de agitación y se agita suavemente la suspensión durante 4 a 6 horas, dejándola luego decantar por 12 hrs. Finalmente se filtra y lava el producto obtenido con agua hasta obtener una torta húmeda. El sólido se seca a 110 °C hasta alcanzar estado de polvo.

Opcionalmente y de forma de reforzar la integridad del silicato de calcio nano-estructurado, en algunos experimentos se procedió a lavar el sólido húmedo de la filtración con 2-etoxi-etanol o etanol, los cuales actúan como dispersantes de las partículas que se van produciendo [34].

3.5 Caracterización de los Silicatos de Calcio Nano-estructurados

Con el propósito de caracterizar los materiales nano-estructurados obtenidos, se procedió a analizarlos física y morfológicamente, empleando diferentes metodologías. Entre ellas, los silicatos de calcio nano-estructurados sintetizados fueron observados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), obteniéndose micrografías de ellos

empleando el equipo JEOL JSM-25SII, siguiendo el procedimiento habitual el cual incluye un recubrimiento previo con oro de las partículas a analizar con el propósito de evitar o minimizar eventuales efectos de carga de sus superficies. Se empleó también el equipo Malvern Mastersizer Hydro 2000 MU en la determinación del tamaño de partícula y se efectuaron los análisis de porosimetría con el sorptómetro N₂ Micromeritics ASAP 2010. También los silicatos de calcio obtenidos fueron analizados mediante difracción de rayos-X usando un Difractómetro Bruker D8 Advance, con detector lineal LynxEye en el Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. Esta técnica se basa en la observación de la intensidad de la dispersión de un haz de rayos X que golpea una determinada muestra, en función del ángulo incidente, la polarización y longitud de onda o energía. El patrón de intensidades se puede interpretar, según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg.

3.6. Experimentos de Adsorción de Iones Metálicos desde soluciones acuosas

Con el propósito de comprobar la capacidad adsorbente tanto de las microcápsulas preparadas como de los materiales nano-estructurados sintetizados, se procedió a efectuar diversas pruebas de adsorción de los iones metálicos en estudio desde las soluciones acuosas que los contienen.

Con respecto a los experimentos de adsorción realizados con las microcápsulas (MC) que retenían en su interior los extractantes Aliquat 336 y PC-88A, se efectuaron tanto pruebas en reactores en *batch* en un agitador orbital Polyscience con control de temperatura, como en columnas continuas empacadas con las microcápsulas. En los experimentos en *batch* se procedió a contactar a 30°C una cantidad variable de microcápsulas (100, 150 y 200 mg) en matraces Erlenmeyer con 25 mL de las soluciones acuosas de alimentación que simulaban el agua residual de origen industrial. Los experimentos se extendieron durante 12 horas, tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción. Se efectuaron diferentes experimentos variando la acidez de ellas en un rango de pH entre 1 y 5,5. Después de cada experimento, se procedió a separar las microcápsulas cargadas con los metales de las soluciones refinadas mediante filtración convencional. Todos los experimentos se realizaron en duplicado.

Se efectuaron también en este tipo de sistema de contacto discontinuos experimentos de selectividad y equilibrio de adsorción, empleando siempre la solución que simula el ril descrita en la sección 3.1.3. En un conjunto de experimentos con MC con el extractante Aliquat 336 realizados tanto a pH 2,5 como pH 5,0, se mantuvo la concentración de cadmio constante en 45 mg/L variando el contenido de Cr(VI) entre 15 y 500 mg/L. En otros experimentos realizados en las mismas condiciones de acidez, pero con microcápsulas con el extractante alquifosfónico, se mantuvo la concentración de Cr(VI) constante en 30 mg/L variando el contenido de Cd(II) en un rango entre 30 y 290 mg/L.

Respecto a los experimentos en columnas continuas, se realizaron de acuerdo a la experiencia de estudios anteriores de este grupo de investigación [35], de dos formas distintas. a) Por un lado las columnas operaron bajo la modalidad de “lecho fluidizado”, es decir, disponiendo una masa de microcápsulas que no llenaban toda la columna (*partial bed volumen*) [30,31] permitiendo así un eficiente contacto solución-microcápsula adsorbente. Esta forma de operar la columna está recomendada cuando la concentración del adsorbato en la solución que circula por la columna es baja y/o el volumen a tratar es alto. Se utilizó esta forma de operar las columnas en las pruebas de adsorción de Cr(VI) con microcápsulas con el compuesto básico Aliquat 336. En los experimentos se empleó una velocidad de flujo de 2 mL/min, en una columna de 8 cm de altura y 0,8 cm de diámetro interno. Las soluciones tratadas presentaban un pH inicial de 5,5 y una concentración de Cr(VI) de 50 mg/L y de 30 mg/L para Cd(II). Después de cada experimento de adsorción se realizaban los correspondientes experimentos de desorción de los metales desde las microcápsulas mediante contacto de ella con una solución de retroextracción (*stripping*) de NaOH/NaCl 0,1 N. El propósito de estos experimentos de desorción es, por una parte, la de recibir el metal adsorbido como una solución pura desde la cual su recuperación final es sencilla y por otra para permitir el reciclaje de las microcápsulas libres del metal a una nueva etapa de extracción.

b) Otro grupo de experimentos en columnas fue realizado empleando la modalidad “columnas empacadas”, en los cuales las columnas se llenan con las microesferas, permitiendo así una mayor capacidad de carga de éstas hacia los metales a adsorber, pero en las cuales suele ocurrir una mayor pérdida de carga al hacer circular en ellas las soluciones a tratar [36]. Esta modalidad se empleó en los experimentos de adsorción

selectiva de Cd(II) con las MC en las cuales se inmovilizaba el extractante ácido PC-88A. Se utilizaron columnas de 5 cm y 0,7 cm de diámetro interno con un empaquete de 2,1 cm, haciendo circular en ellas las soluciones del metal a velocidades de flujo de 2, 4 y 6 mL/min.

Con el objetivo de realizar pruebas exploratorias de tratamiento de remoción de metales pesados desde las soluciones acuosas mediante los silicatos nano-estructurados sintetizados, se procedió a realizar una serie **de experimentos de adsorción metalúrgica con los silicatos de calcio nano-estructurados**. Todas las pruebas se realizaron en reactores discontinuos en *batch*, contactando 100 mg de dichos compuestos con 25 mL de las soluciones que simulan el ril a un pH inicial de 7,0, haciendo pruebas a distintas concentraciones del metal en un rango amplio entre 50 y 10.000 mg/L, buscando obtener información respecto a la capacidad de remover metales de estos compuestos. Todos los experimentos se realizaron durante 12 horas a 30°C. La separación de los sólidos - silicatos de calcio con los metales adsorbidos – de las soluciones refinadas resultantes se efectuó muy fácilmente mediante filtración convencional.

En todos los experimentos de adsorción, tanto con las microcápsulas como con los silicatos de calcio nano-estructurados, la concentración de los metales en todas las soluciones se efectuó mediante espectrofotometría de absorción atómica en un equipo Perkin Elmer 3110. La cantidad del metal complejoado por el extractante y que quedaba adsorbido en la microesfera se calculó mediante balance de material a partir de la concentración del metal determinada en las soluciones iniciales de alimentación y en las soluciones refinadas resultantes. La determinación de la acidez de las soluciones acuosas utilizadas en esta parte del estudio se realizó con un medidor de pH OAKTON, provisto de un electrodo de vidrio Ag/AgCl con control de temperatura.

4 Resultados y Discusión

4.1 Síntesis de Microcápsulas

Se sintetizaron efectivamente dos tipos de microcápsulas, ambas en base a la misma matriz polimérica constituida por aproximadamente 40% de estireno y 60% del entrecruzante etilenglicol-dimeta-acrilato. Un tipo de microcápsulas se preparó inmovilizando en ellas el extractante alquilfosforado PC-88A y las otras incorporando en ellas el extractante intercambiador de aniones Aliquat 336. La síntesis fue eficientemente lograda empleando el método simple y de bajo costo explicado en la sección 3.2. de esta Memoria. La inmovilización de ambos extractantes usados en la reacción de polimerización en la estructura porosa de las microcápsulas resultó ser bastante efectiva, casi cuantitativa en algunos casos, siendo las microesferas resultantes fácilmente separadas del medio de reacción por decantación y filtración simple. Pruebas de hidrofobicidad mediante contacto de las microcápsulas con soluciones acuosas sin contener metales, nos han demostrado que en general los extractantes orgánicos se mantienen efectivamente retenidos en la matriz polimérica, incluso por un período de tiempo prolongado.

En lo concerniente a la preparación de las microcápsulas con PC-88A, se prepararon varios lotes de producción, los cuales se informan en la Tabla 1.

Tabla 1 Síntesis de microcápsulas con el extractante PC-88A.

Reactivos [g]		Matriz Polimérica P(S – EGDMA)			
		I	II	III	IV
Fase Continua	Agua	4.000	4.000	4.000	4.000
	Goma Arábica	48,03	48,00	48,03	48,00
Fase Dispersa	Tolueno	162,03	154,25	153,14	154,18
	Estireno	19,32	19,35	19,30	19,58
	Entrecruzante	62,35	62,49	62,38	62,48
	PC-88A	53,41	53,73	53,39	53,63
	Peróxido de Benzoílo	18,50	18,62	18,59	18,46
m _T [g]		153,58	154,19	153,66	154,15

Se observa en la Tabla 1 que la producción de microcápsulas fue constante y regular, obteniéndose una cantidad de microesferas bastante alta. De esta manera, el extractante alquilfosfónico queda inmovilizado en la estructura porosa de las microcápsulas convirtiéndose en el compuesto químicamente activo en el proceso de adsorción de los metales a extraer. En todos los experimentos se mantuvo constante la velocidad de agitación de las fases dispersa y continua, pues, tal como ha sido comprobado en estudios anteriores de este grupo de investigación, es la variable que controla el tamaño de MC a producir y sus características de porosidad, posibilitando la reproducibilidad de las microesferas a sintetizar. El rendimiento de síntesis (RS) de las microcápsulas con este extractante se determinó utilizando la siguiente ecuación:

$$RS = \frac{m_R}{m_T} \cdot 100 [\%] \quad (1)$$

donde m_R es la masa resultante de MC obtenidas y m_T representa la suma de todos los componentes que conforman la fase orgánica, a excepción del solvente tolueno que se evapora completamente durante la síntesis. Es decir, incluye la masa adicionada de los monómeros estireno y EGDMA, la del extractante PC-88A y la del iniciador peróxido de benzoílo. El valor de m_T corresponde por tanto a la masa total teórica de MC a obtener, considerando un 100% de rendimiento. El rendimiento de síntesis obtenido fue en general muy alto, lográndose valores superiores al 92%.

Respecto a la síntesis de las microcápsulas con la sal de amonio cuaternario Aliquat 336, el rendimiento resultó ser un poco más bajo, probablemente debido a las características de este extractante que opera por formación de pares iónicos y que es un tanto menos hidrofóbico que el compuesto alquilfosfónico. En la **Tabla 2** se presentan las condiciones experimentales empleadas en un lote de producción representativo, a partir de la cual se calcula un rendimiento de síntesis del 77%.

La matriz polimérica sintetizada para ambos tipos de microcápsulas empleadas en este estudio resultó ser lo suficientemente hidrofóbica como para ser capaz de inmovilizar los extractantes en su interior sin permitir la entrada de las soluciones acuosas a tratar durante los experimentos de adsorción metalúrgica. El empleo del monómero entrecruzante EGDMA posibilita la generación de una estructura polimérica ramificada, como una red tri-

dimensional porosa estable y flexible que permite encapsular el extractante, pero que permite también la necesaria difusión de las especies en o desde su interior.

Tabla 2 Síntesis de microcápsulas con el extractante Aliquat 336.

Reactivos [g]		Matriz Polimérica P(S – EGDMA)
Fase Continua	Agua	4.000
	Goma Arábica	44,82
Fase Dispersa	Tolueno	120,35
	Estireno	8,30
	Entrecruzante	58,10
	Aliquat 336	50,00
	Peróxido de Benzoilo	16,60
m_T [g]		133,0
m_R [g]		102,0

A su vez, el uso de estireno - aunque menos hidrofóbico que EGDMA y por tanto más factible de solubilizarse en la fase continua - imparte un conveniente equilibrio hidrofílico-hidrofóbico que asegura una buena humectabilidad de las microcápsulas, permitiendo así una buena adsorción de los metales a remover en todas las microcápsulas producidas. La cantidad del extractante Aliquat a microencapsular fue determinada en base a resultados de estudios anteriores, en los cuales se observó una inhibición de la reacción de síntesis al aumentar en exceso la masa de extractante a incluir [37] . Ocurriría una mayor probabilidad de la desactivación de los radicales libres del compuesto iniciador de la reacción de polimerización y de los productos intermedios al aumentar la probabilidad de colisiones con las moléculas extractantes. Además, un exceso de extractante durante la síntesis favorecería un aumento de la viscosidad de la fase orgánica, viéndose afectada la difusión de las especies en el medio de reacción, disminuyendo el rendimiento de síntesis.

4.2 Caracterización de Microcápsulas

Tan importante como sintetizar las microcápsulas es poder caracterizarlas tanto respecto a su contenido de extractante que se logró efectivamente inmovilizar como respecto a sus características físicas y morfológicas. Desde el punto de vista de su actividad química como adsorbentes de iones metálicos, el principal análisis que es necesario realizar para las microcápsulas es la cuantificación de los extractantes que retienen, es decir los compuestos PC-88A y Aliquat 336. La capacidad extractiva de las MC dependerá de la cantidad de extractante inmovilizado por unidad de masa de microesfera, asumiendo que el adsorbente ocupa toda la estructura porosa y el área superficial de ellas.

De acuerdo a lo indicado en la sección 3.3. de esta Memoria, la cuantificación del extractante alquilfosfónico PC-88A se efectuó mediante curvas de titulación potenciométrica. En la Figura 7 se presenta una curva típica de titulación lograda para microcápsulas que retienen este compuesto obtenida en uno de los lotes de producción en función de la cantidad de solución de NaOH empleada en la valoración de este extractante ácido débil.

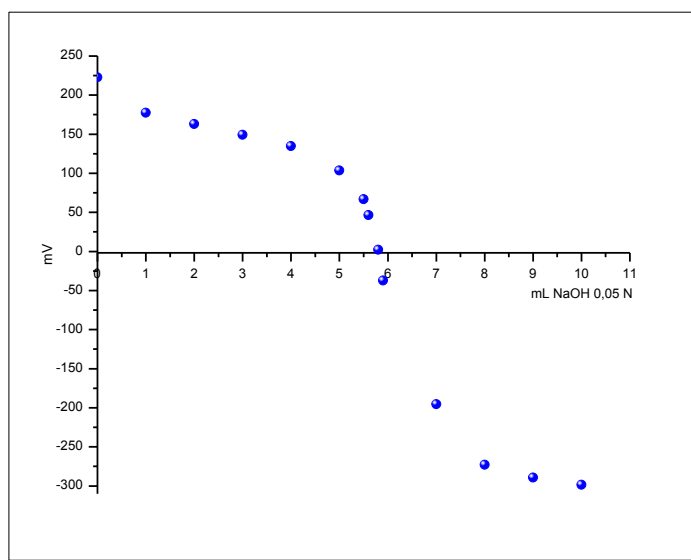


Figura 7 Curva de Titulación de PC-88A con NaOH 0,05 N.

El rendimiento de microencapsulación (RM) del extractante PC-88A se determinó utilizando la siguiente ecuación:

$$RM = \frac{X_{PC-88A} \cdot m_r}{m_{PC-88A}} \cdot 100[\%] \quad (2)$$

donde X_{PC-88A} corresponde al contenido de extractante por unidad de masa de MC expresado en [g PC-88A/g MC], m_r representa la masa total de MC resultante durante la síntesis expresada en gramos y m_{PC-88A} corresponde a la cantidad total del extractante que fue agregado durante la síntesis, también expresada en gramos. Por ser este extractante un ácido débil, su titulación potenciométrica representa el salto de potencial al desprotonarse el ion hidrógeno del grupo hidroxilo fosfónico, variando de un potencial positivo a uno negativo estableciendo el potencial cero el momento de equivalencia o de reacción total.

En la Tabla 3 se presentan a modo de ejemplo, los resultados alcanzados en dos lotes de producción. Se señala también, el volumen gastado de base en cada valoración, la masa molar de extractante encapsulado por unidad de masa de microcápsula y el rendimiento de microencapsulación %.

Tabla 3 Cuantificación del extractante PC-88A en las microcápsulas poliméricas.

Lote	Volumen Promedio gastado (mL)	mmol PC-88A/g MC	g PC-88A/g MC	PC-88A (g)	RM (%)
I	5,9	1,47	0,45	53,41	75,09
IV	6,2	1,54	0,47	53,63	87,69

Se observa una alta encapsulación del extractante, incluso bajo determinadas condiciones se han medido rendimientos de microencapsulación cercanos al 100 %. El extractante tiende a ocupar todo el volumen y el área que le ofrece la matriz polimérica, por tanto, asumiendo que se ha utilizado en la síntesis cantidades similares de extractantes a encapsular, es normal esperar que pequeños aumentos en la masa de microcápsulas obtenidas conduce a también menores contenido de PC-88A por masa de MC.

Los valores obtenidos están absolutamente en el mismo rango de determinaciones anteriores realizadas en este grupo de trabajo, confirmando la reproducibilidad de las microcápsulas obtenidas por el método explicado en esta Memoria. Pruebas de estabilidad

del extractante en la matriz polimérica realizadas para un grupo de estas microcápsulas que se guardaron a temperatura ambiente y en función del tiempo, indicaron que, efectivamente, no se observaron pérdidas del compuesto alquilfosfónico desde las microesferas, incluso después de varios meses. Es decir, la compatibilidad entre la hidrofobicidad de este compuesto y la matriz sólida polimérica sintetizada asegura su retención en ellas sin perder actividad química como adsorbente granular.

Respecto a la cuantificación del extractante Aliquat 336, su contenido se determinó en forma indirecta mediante un método analítico de argentometría, de la siguiente forma: conocida la cantidad de Aliquat empleada en la síntesis, una vez sintetizadas y filtradas las microcápsulas, se procedió a analizar la cantidad de sal de cloruro de amonio sin inmovilizar presente en el filtrado. Alícuotas de él se titulan con una solución 0,10 N de AgNO_3 y con indicador de cromo. Obviamente se titula el contenido de ion cloruro (1 por cada mol de extractante), observándose el punto de viraje mediante el color rojo ladrillo que indica el agotamiento de los iones Cl^- y el inicio de la precipitación del cromo. Los resultados obtenidos, variables en el rango entre 0,8 a 1,8 mmol Aliquat/g MC, confirman los observados en estudios anteriores [22], valores que representan un % de microencapsulación entre el 76 y el 89 % del extractante empleado durante la síntesis. Es claro que la cantidad de Aliquat 336 microencapsulado es proporcional a la masa de la amina usada en la síntesis, y que la retención del extractante en la matriz polimérica depende de la porosidad y tortuosidad de la matriz obtenida.

La morfología de las microcápsulas preparadas fue realizada mediante microscopía de barrido electrónico de alta resolución (SEM), en el equipo JEOL, JSM 6380LV. Las microcápsulas efectivamente resultaron ser de una forma esférica, presentando una estructura altamente porosa y de superficies rugosas, características que posibilitan la inmovilización del extractante en ellas, tal como se observa en las micrografías de la Figura 8, las cuales corresponden a imágenes SEM de microcápsulas en base a la matriz estireno/EGDMA preparadas sin extractante. Es claro que cada poro de las microesferas genera un sitio activo para la adsorción de los iones metálicos en ellas y el número y volumen de poros determina la cantidad de extractante retenido.

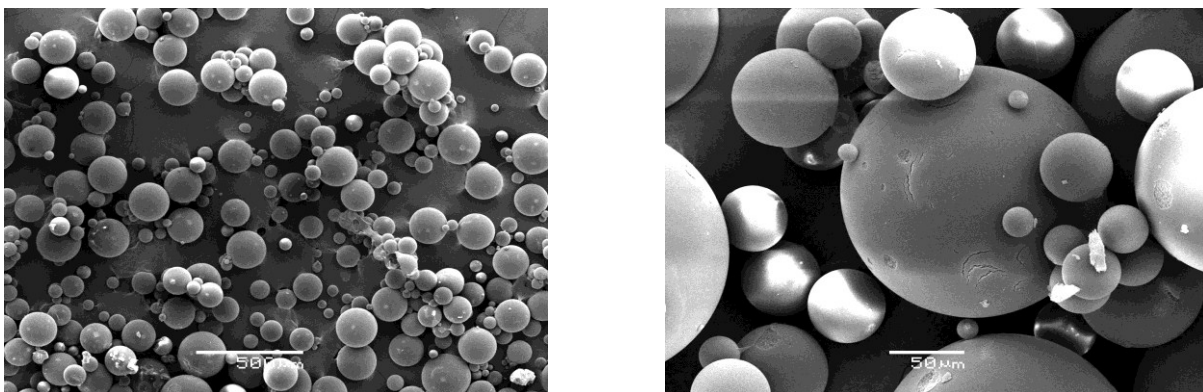


Figura 8 Micrografías de microcápsulas P(S-EGDMA), sintetizadas sin extractante.

Las micrografías muestran en primera instancia que la distribución de tamaño de las microesferas obtenidas varía entre 20 a 220 μm . En la Figura 9 se presentan imágenes SEM de las microcápsulas, pero conteniendo ahora al extractante alquilfosfónico PC-88A. Se observa en ellas un leve aumento en su tamaño al microencapsular el extractante, sin perder su esfericidad.

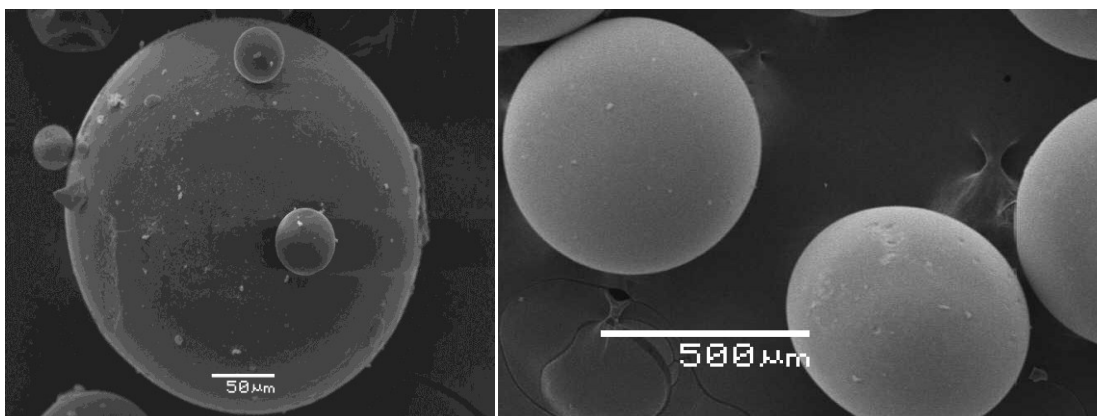


Figura 9 Microcápsulas de P(S-EGDMA) con el extractante PC-88A.

El uso de un exceso de extractante respecto a la masa de monómeros durante la síntesis de las microcápsulas facilita la adherencia de los compuestos a microencapsular en la superficie rugosa de las microesferas, bloqueando muchos de sus sitios de adsorción vacíos limitando de esta forma su actividad química como removedor de metales.

En la Figura 10 se observa el análisis mediante microscopía electrónica de barrido de microesferas poliméricas que retienen en su interior el extractante sal de amonio

cuaternario Aliquat 336. La imagen de la izquierda muestra la clara geometría esférica de ellas y en la de la derecha se observa un detalle de su superficie porosa y rugosa.

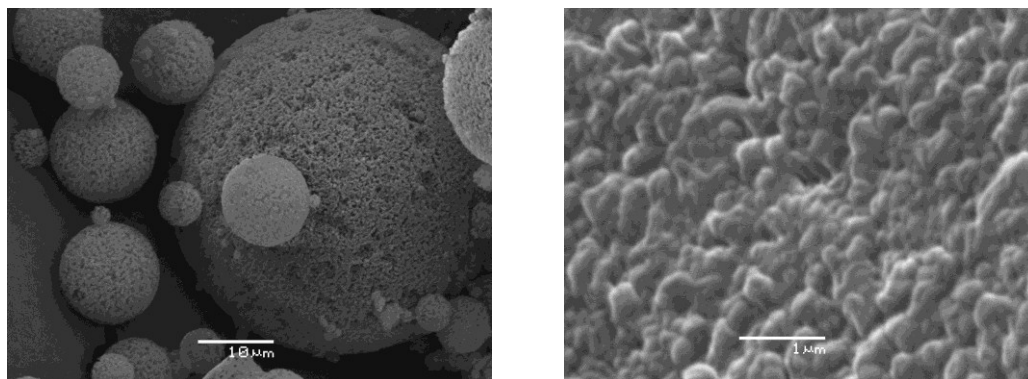


Figura 10 Microcápsulas de P(S-EGDMA) con el extractante Aliquat 336.

Estas microcápsulas presentaron en general un menor tamaño respecto a las obtenidas con el extractante alquilfosfónico, con tamaños de partículas incluso inferiores a $10\ \mu\text{m}$ y con tamaños máximos no superiores a $100\ \mu\text{m}$, hecho que también estaría limitando la encapsulación de un menor volumen de extractante al saturarse prontamente la menor estructura porosa de la microcápsula. Si bien podría pensarse que microcápsulas de menor tamaño generarían un mayor número de poros menores por masa de microcápsulas, el volumen de extractante encapsulado en la práctica es efectivamente menor. Es conocido que los compuestos extractantes presentan una alta actividad superficial debido a su cabeza polar y a su larga cadena alquílica. Sin embargo, este extractante básico presenta una menor actividad superficial que el compuesto fosfónico, generando durante la síntesis una disminución en la tensión interfacial alrededor de las gotas orgánicas de la emulsión de la reacción de polimerización, y, por tanto, menores tamaños de gotas [22].

En la **Tabla 1**Tabla 4 se presentan los resultados de los análisis de porosimetría realizados mediante isothermas BET en el equipo de sorptometría de N_2 a 77K . Se informan los valores de superficie BET, diámetro de poro y volumen total de poro. Se observan claramente en la Tabla 4 las diferencias entre las microcápsulas con PC-88A y las con Aliquat 336, ambas conformadas por la misma matriz polimérica.

Tabla 4 Análisis de porosimetría de las microcápsulas sintetizadas.

MC/Extractante Orgánico	S _{BET} (m ² /g)	D _p (nm)	V _{total poro} (cm ³ /g)
MC/PC-88A pre adsorción	35,02	45,03	0,427
MC/PC-88A post adsorción	17,11	28,25	0,122
MC ALIQUAT 336 pre adsorción	0,2085	26,20	0,004

El diámetro de poro de las primeras es casi el doble respecto a las que contienen el extractante del tipo sal de amonio cuaternario, determinando una gran diferencia en las áreas superficiales y en el volumen de poro. Estos valores permiten predecir que la microencapsulación del compuesto alquilfosfónico genera estructuras más favorables para utilizarlos como adsorbentes al ofrecer un área superficial mayor lo que beneficia el contacto con la solución acuosa de alimentación contenedora de los metales, y que permite la inmovilización de un mayor volumen de extractante posibilitando una mayor capacidad de carga de los iones metálicos. Sin embargo, y tal como se verá más adelante, las microcápsulas con el extractante Aliquat 336 presentaron de igual forma una suficiente actividad como adsorbentes. En la misma Tabla 3 se aprecia que en el caso de MC con PC-88A, los valores de área superficial, diámetro promedio y volumen total de poro disminuyen una vez que se encuentran complejadas con el metal. Es probable que la adsorción de los iones metálicos en la estructura porosa de las MC generen una reducción en el área superficial y el volumen de poro disponibles para la adsorción. Sin embargo, es posible también pensar que las microesferas recuperen sus características de porosidad una vez ocurrido el proceso inverso de desorción de los metales complejados con los extractantes mediante agentes de retro-extracción adecuados.

A continuación se procedió a efectuar mediante el sorptómetro de N₂ pruebas isotérmicas de variación de volumen adsorbido de las MC en función de la presión relativa aplicada. En la Figura 11 se observan las curvas de adsorción y desorción obtenidas para ambos extractantes microencapsulados. El propósito de estas determinaciones es poder analizar y caracterizar el comportamiento de los poros de las microcápsulas como sitios activos de adsorción durante las etapas de adsorción y de desorción.

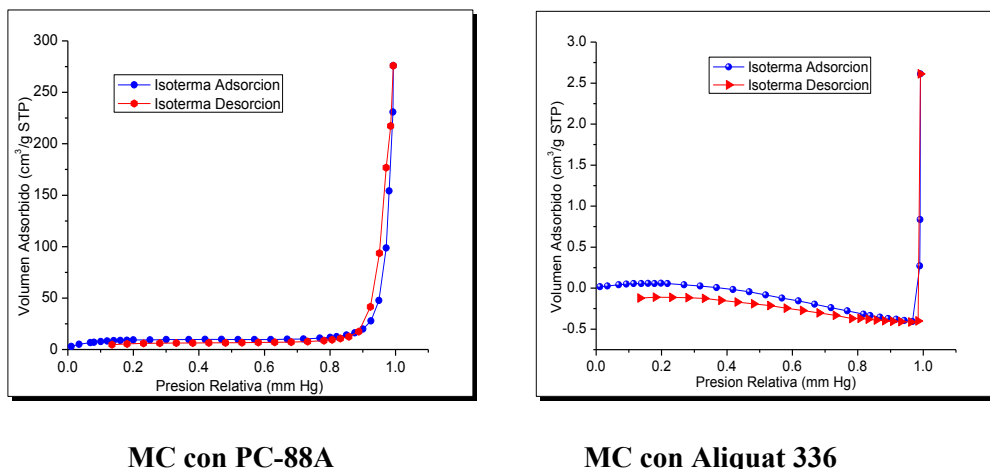


Figura 11 Isotermas de Adsorción/Desorción de microcápsulas mediante sorptometría de N₂.

Del análisis de estas isotermas se desprenden dos aspectos importantes. Por un lado, el comportamiento de adsorción de ambos tipos de microcápsulas es coherente con los resultados de los análisis de porosimetría, dado que las MC con mayor volumen adsorbido de gas (volumen de poro) son aquellas con el extractante PC 88-A, lo que confirmaría el gran potencial como adsorbente de este tipo de microcápsulas. Por otra parte, es notorio que en ambos tipos de microesferas el efecto de histéresis es muy reducido, fenómeno que afecta a los poros cuando van liberando el gas lentamente y en mayor grado en la medida que los poros formados son irregulares y poco uniformes. En ambos tipos de MC las curvas de adsorción como las de desorción siguen las mismas trayectoria, lo que indica que los poros de ambas microcápsulas son muy regulares y que no sufrirían variaciones estructurales después de su empleo en ciclos sucesivos como adsorbentes. Efectivamente, pruebas de empleo de las MC como adsorbentes de iones metálicos desde soluciones acuosas, nos han indicado en la gran mayoría de los casos, que es posible reutilizarlas como adsorbentes granulares en ciclos repetitivos de adsorción y desorción.

Complementariamente con los análisis hasta acá indicados, es también muy útil emplear estas pruebas de sorptometría de gases para poder obtener información respecto a la distribución del tamaño de poro en las microcápsulas sintetizadas. En la Figura 12 se aprecian los resultados obtenidos para ambos tipos de microesferas, graficándose volúmenes de adsorción en función del tamaño de poro. El volumen adsorbido representa la capacidad del poro de retener el gas en su interior, y predice la posibilidad de inmovilizar en ellos un mayor volumen de extractante, la especie activa durante la adsorción de los

iones metálicos. La Figura 12 confirma que son las microcápsulas con el extractante mono-2-etilhexil éster del ácido 2-etilhexil fosfónico, PC-88A, las que presentan un mayor volumen de gas adsorbido en los poros, alrededor de los 40 a 60 nm. También se aprecia que a medida que aumenta el diámetro de poro, la adsorción de N₂ decae, revelando que poros demasiados grandes también presentan inestabilidad de retener el gas y por lo tanto disminuiría también su capacidad de inmovilizar los extractantes en su interior. La máxima adsorción observada para estas microcápsulas en un rango relativamente estrecho indica también una distribución de tamaños estrecha y homogénea en su estructura. En la Figura 12 se observa también que las microcápsulas que retienen el extractante Aliquat 336 presentan adsorciones muy pequeñas, indicando, probablemente que en este caso el volumen de poro es más pequeño, hecho coherente con los resultados de la Tabla 4. Este resultado confirma que la estructura química y las características físicas del extractante a microencapsular juegan un papel preponderante en el tipo de microcápsulas a obtener y en el diferente comportamiento que estas tendrán como adsorbentes. Es claro que por sus características específicas las microesferas con el extractante alquifosfónico serían superiores a las sintetizadas con la sal de amonio cuaternario.

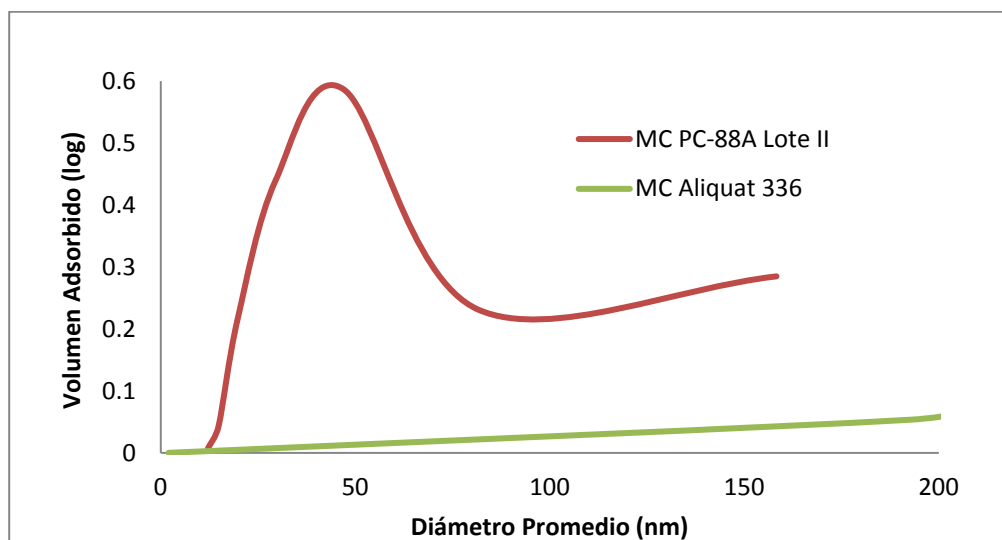


Figura 12 Estudio de distribución de tamaño de poros de las microcápsulas.

Finalmente, en forma complementaria a los análisis ya explicados, se procedió a efectuar determinaciones del tamaño de partículas de las microcápsulas en el equipo Malvern Mastersizer Hydro 2000 MU. Coherentemente con los observado en las

micrografías de ambas microcápsulas, las sintetizadas con el extractante ácido PC-88A presentaron un rango de diámetro entre 20 μm y 200 μm y menores para las microesferas con el compuesto Aliquat 336, las cuales variaron entre 10 y 100 μm .

4.3 Síntesis de Silicatos de Calcio Nano – estructurados

De acuerdo al método experimental señalado en la sección 3.4 de esta Memoria, se procedió a sintetizar tres lotes de producción de silicato de calcio, variando la velocidad de agitación de la primera etapa, es decir la de mezcla del hidróxido de calcio suspendido en agua y la solución de HCl al 33%, en un rango entre 425 a 915 rpm. La adición del Na_2SiO_3 a esta mezcla se realizó bajo una velocidad de agitación intensa entre 1000 y 1600 rpm. La Tabla 5 presenta los resultados alcanzados. Se observa que para el rango de velocidades de agitación estudiado no es posible colegir una relación entre este parámetro y la producción de silicato de calcio nano-estructurado. El efecto de la velocidad de agitación de los reactantes participantes tendría mayor influencia sobre el tamaño de partícula de los silicatos producidos, que sobre la masa de producto obtenida, la cual en todos los casos se aproxima al 95 % del valor teórico esperado. En general se ha observado que a mayor velocidad de mezclado de reactantes se obtienen silicatos de menor tamaño. Pruebas preliminares realizadas las últimas semanas y cuyos resultados no se alcanzan a incluir en esta Memoria, indican que cuando las velocidades aumentan en un rango mayor, es decir entre 1000 y 6000 rpm, logradas con agitadores mecánicos del tipo ultrasónicos, es posible obtener silicatos de menor tamaño a partir de una apropiada reacción e integración de la mezcla de hidróxido de calcio con la solución de silicato de sodio. En los tres lotes producidos, la mezcla se decantó por 12 h, procediendo después a filtrar los sólidos obtenidos, lavándolos permanentemente con agua. En algunos casos la torta húmeda se lavó con 2-etoxietanol o etanol, siendo secada finalmente a 110°C hasta lograr una consistencia de polvo.

Tabla 5 Producción de silicatos de calcio nano-estructurado.

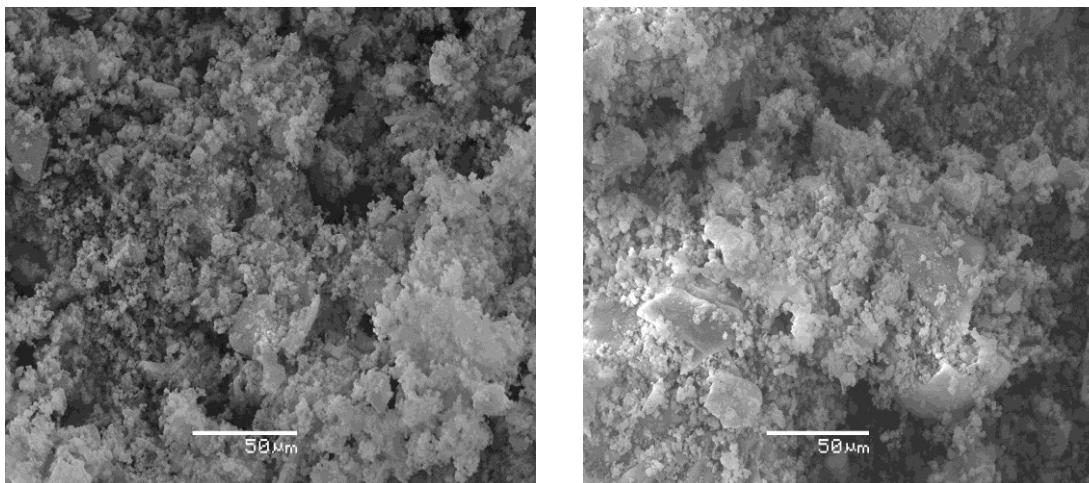
N° Experimento	Ca(OH) ₂ (mg)	Velocidad de agitación primera etapa (rpm)	HCl 33% (mL)	Silicato de Sodio (mg)	Velocidad por 5 min (rpm)	Masa CaSiO ₃ obtenida (mg)
1	10055,1	425	7,8	13238,7	1624	14313,8
2	10061,5	600	7,8	13213,0	1000	13874,5
3	10059,5	915	7,8	13486,5	1500	13347,2

Los silicatos nano-estructurados obtenidos se dividieron en dos fracciones para efectos de sus lavados con los reactivos etanol y 2-etoxietanol. Sin embargo no se observó mayor efecto entre el lavado con un compuesto o con el otro, facilitando ambos reactivos una buena dispersión entre las partículas obtenidas sin observarse mayor aglomeración de ellas.

4.4 Caracterización de Silicatos de Calcio Nano – estructurados

Varias son las alternativas analíticas para poder caracterizar los silicatos de calcio sintetizados, complementándose algunas de ellas para, en conjunto, poder dilucidar su estructura. Entre las más importantes, se dispone del análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) la cual permite obtener información respecto a la morfología de los silicatos nano-estructurados obtenidos y respecto a si corresponden a sólidos con mayor o menor porosidad. En la Figura 13 se aprecian micrografías logradas utilizando el microscopio de barrido electrónico modelo JEOL JSM-25SII, las cuales corresponden a muestras de silicato de calcio lavado con etanol y 2-etoxietanol, respectivamente. Se observa que corresponden a estructuras morfológicas más bien amorfas y de baja porosidad. Se complementó este resultado con análisis mediante resonancia magnética nuclear ²⁹Si NMR realizados en la Universidad de Victoria en Wellington, Nueva Zelanda, por el grupo del Dr. Thomas Borrmann, investigador extranjero participante del proyecto Fondecyt bajo cuyo marco se desarrolla esta Memoria, en los que se relacionó la estructura de los silicatos de calcio obtenidos con la del mineral wollastonita (CaSiO₃) de color blanco a gris y que cuando cristaliza lo hace en el sistema triclinico. Dichos análisis reflejaron una estructura en los silicatos de calcio obtenidos consistente en un esqueleto de platos de tetraedros de silicato con iones calcio y grupos silanoles, constituyéndose ambas especies

en sitios de enlace para las diversas especies iónicas a extraer que se encuentran presentes en las soluciones acuosas a tratar. Nano-capas de silicatos de espesor variable entre 10-20 nm y con diámetros observables también variables, alrededor de 80-100 nm, fueron identificadas, valores que confirman su condición de nano-estructura.



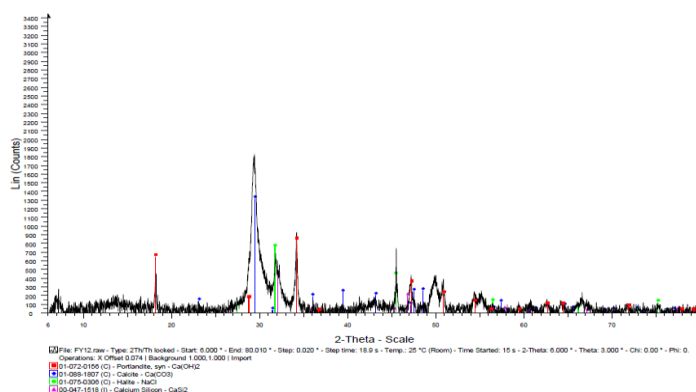
Micrografía: Silicato de Calcio Nano - estructurado (Lote III, Lavado EtOH)

Micrografías 1Silicato de Calcio Nano - estructurado (Lote IV, Lavado 2-etoxiEtOH)

Figura 13 Micrografías SEM de silicato de calcio nano-estructurado.

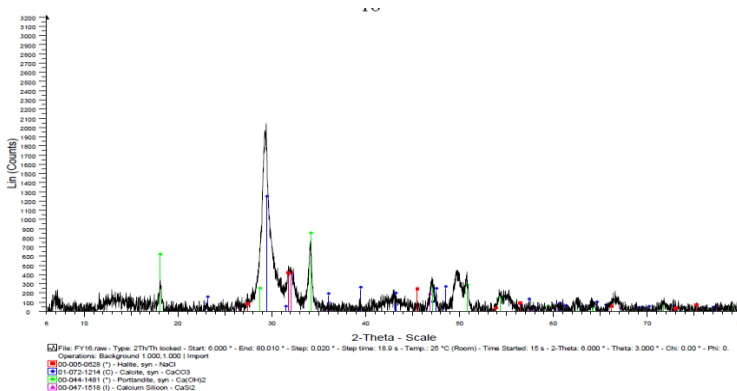
A continuación se procedió a determinar a través de difracción de rayos X los componentes cristalinos en las muestras de silicatos de calcio nano-estructurado. Se empleó el equipo difractómetro Bruker D8 Advance, provisto de detector lineal LynxEye empleando una longitud de onda, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ correspondiente a un ánodo de Cu, con una potencia de 40 KV/30mA, en un rango de medida de: $6^\circ - 80^\circ$ en 2θ , y un paso de $0,02^\circ$ por cada 0,1 segundo. El equipo consta de un *software* para análisis de datos y una base de datos PDF-2 para polvos cristalinos. Los difractogramas obtenidos indicaron que los silicatos de calcio son básicamente amorfos, sin embargo se detectó claramente este compuesto a partir del grado de cristalinidad. También los difractogramas indicaron claramente la presencia de reactivos utilizados durante su síntesis que quedaron sin reaccionar y de algunas impurezas presentes en ellos. En la Figura 14 y Figura 15 se presentan los difractogramas obtenidos en muestras de dos lotes distintos de síntesis de los silicatos de calcio, acompañados de cuadros donde se resumen estas señales asociadas a los difractogramas. En cada uno de los difractogramas presentados se observan e identifican cada uno de los *peaks* asociados a un color determinado. Así, por ejemplo, en la Figura 14

los de color verde representan las especie halita (NaCl), los de color violeta la especie CaSiO_3 , los de color rojo a portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y los de color azul a calcita (CaCO_3). Sin embargo, en la Figura 15 los de color verde representan $\text{Ca}(\text{OH})_2$, los de color violeta la especie CaSiO_3 , los de color rojo a halita y los de color azul a calcita. La intensidad de las señales de difracción no indica cuantificación de los compuestos analizados, como tampoco se pueden identificar compuestos amorfos.



Nombre Compuesto	Fórmula	Color
Portlandita	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Rojo
Calcita	CaCO_3	Azul
Halita	NaCl	Verde
Silicato Calcio	CaSiO_3	Violeta

Figura 14 Difractograma de Nano-silicato de calcio, Lote II lavado con 2-etoxietanol.

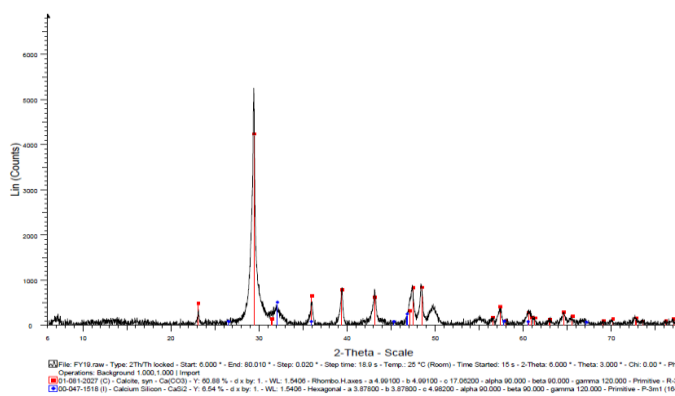


Nombre Compuesto	Fórmula	Color
Halita	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Rojo
Calcita	CaCO_3	Azul
Portlandita	NaCl	Verde
Silicato Calcio	CaSiO_3	Violeta

Figura 15 Difractograma de Nano-silicato de calcio, Lote III lavado con 2-etoxietanol.

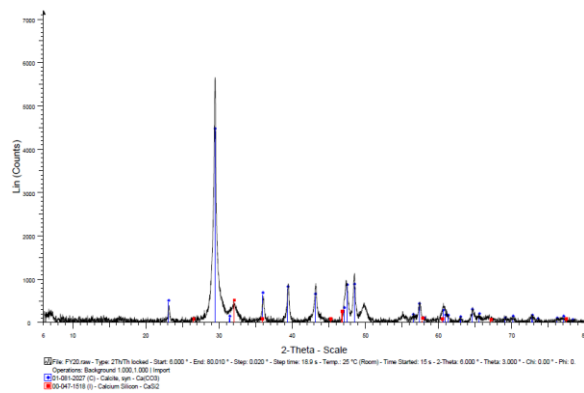
Ambos difractogramas indican la presencia de CaSiO_3 lo que confirma la síntesis de los compuestos deseados. Reiterando que la intensidad de la señal no se puede correlacionar con la abundancia de la especie en la muestra, es notoria la presencia en ambas figuras de hidróxido de calcio, lo que indica que hay una fracción de este reactivo

que quedó sin reaccionar durante la síntesis. Se observa también la presencia de calcita (CaCO_3) debido probablemente a su presencia como impureza habitual en las soluciones o en los reactivos de silicato de sodio. Finalmente, la señal correspondiente a halita (NaCl) puede también deberse a impurezas de las materias primas empleadas en síntesis de los silicatos de calcio, aunque también podría deberse a formación de esta sal en la primera etapa de la síntesis del nano-compuesto, durante la reacción entre HCl y el silicato de sodio. Con el propósito de minimizar la presencia de estas impurezas, en otros lotes de producción se controló de mejor forma el proceso de síntesis tratando de asegurar una reacción más cuantitativa del ácido. En la Figura 16 y Figura 17 se presentan dos difractogramas obtenidos en dos lotes de producción distintos, observándose efectivamente que desaparecen las bandas de la portlandita (Ca(OH)_2) y de la especie halita (NaCl), observándose la del CaSiO_3 y la calcita asociada al silicato de sodio empleado en la síntesis y normal de encontrar en muestras de silicatos y sílices.



Nombre Compuesto	Fórmula	Color
Calcita	CaCO_3	Rojo
Silicato Calcio	CaSiO_3	Azul

Figura 16 Difractograma de Nano-silicato de calcio, Lote III lavado con etanol.



Nombre Compuesto	Fórmula	Color
Calcita	CaCO_3	Rojo
Silicato Calcio	CaSiO_3	Azul

Figura 17 Difractograma de Nano-silicato de calcio, Lote IV lavado con etanol.

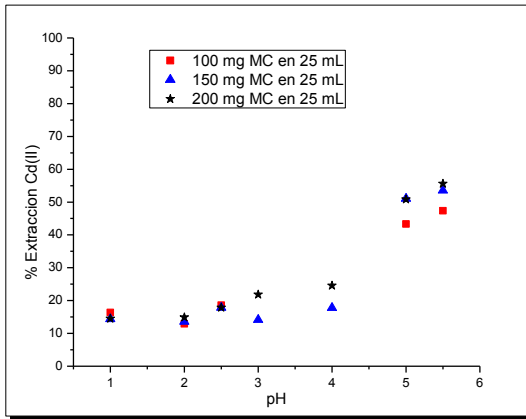
Complementariamente, los análisis de porosimetría de los silicatos de calcio nanoestructurados indicaron un área superficial promedio de 157,0 m²/g absolutamente mayor al área medida de las microesferas poliméricas, determinándose un diámetro promedio de poro de 106 nm y un volumen de poro de 0,2278 cm³/g.

4.5. Adsorción de metales desde soluciones acuosas

4.5.1 Adsorción mediante microcápsulas

Tal como se indicó en la parte experimental de este estudio, se sintetizaron dos tipos de microcápsulas, empleando en ambos casos una matriz polimérica conformado a partir de los monómeros estireno y etilenglicol-dimeta-acrilato en una proporción 40% y 60%, respectivamente. En uno de los tipos de microcápsulas se inmovilizó el extractante del tipo sal de amonio cuaternario Aliquat 336 y en el otro se inmovilizó el compuesto ácido débil PC-88A. Resultados de pruebas previas de extracción líquido-líquido con estos compuestos nos indicaban que la sal de cloruro de amonio que actúa mediante por un intercambio aniónico, de Cl⁻ por CrO₄²⁻, sería indicada para la adsorción de Cr(VI), ion metálico que se encuentra normalmente en soluciones acuosas, formando especies aniónicas del tipo cromatos. A su vez, el extractante alquilfosfónico sería más específico para Cd(II), en el cual predominan las especies catiónicas lábiles de ser extraídas por un intercambiador de cationes. Sin embargo, se requiere comprobar si estos compuestos extractantes mantienen su funcionalidad y actividad química al estar microencapsulados en las matrices poliméricas. Todos los experimentos de adsorción con las microcápsulas se realizaron contactando las microesferas con la solución acuosa de alimentación simulando el ril y de composición detallada en la sección 3.1.3 de esta memoria y cuyo contenido en Cd(II) y Cr(VI) se ajustó a 50 (mg/L) y 40 (mg/L), respectivamente.

En primer lugar se efectuaron experimentos de adsorción en reactores que operan en *batch* variando la acidez inicial de la solución acuosa a tratar en el rango ácido entre pH 1 y 6. Para el caso de las microcápsulas con el extractante PC-88A, se efectuaron experimentos con los diferentes lotes sintetizados, observándose en general resultados bastante reproducibles, lo que indica que el método de producción de estas microcápsulas no sólo es eficiente sino también bastante reproducible. En la



Figura

18

y

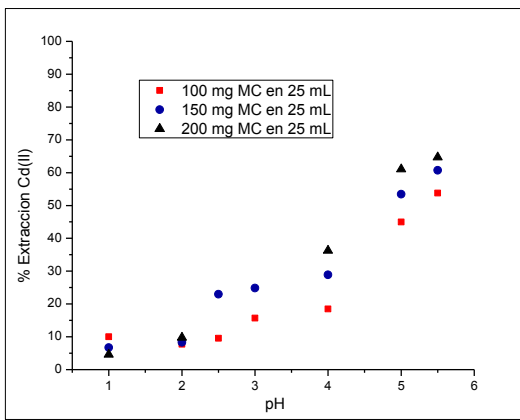


Figura 19 se presentan los resultados

alcanzados para la extracción de Cd(II) en dicho rango de acidez con microcápsulas obtenidas en dos lotes de síntesis diferentes y empleando cantidades variables de microesferas en las diversas pruebas experimentales.

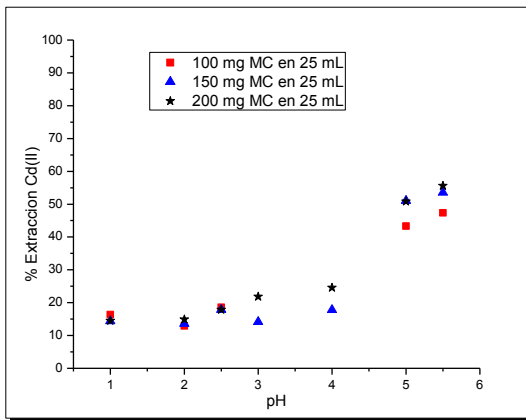


Figura 18 Adsorción de Cd(II) con MC con

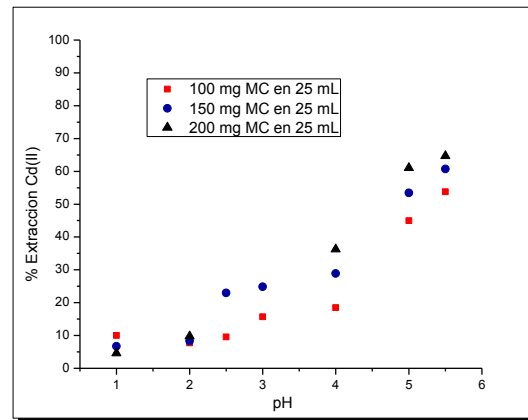


Figura 19 Adsorción de Cd(II) con MC con

PC-88A obtenidas en Lote II.

PC-88A obtenidas en Lote IV.

Se observa en ambos casos un aumento en la adsorción a medida que aumenta el pH de la solución acuosa lo cual es coherente con los resultados alcanzados en las pruebas de extracción líquido-líquido, en las cuales se había observado que la estabilidad de los complejos Cd(II)/PC-88A se alcanzaba alrededor de un pH de equilibrio entre 5 y 6. No se observó en todo caso una extracción cuantitativa de este ion metálico, incluso al aumentar la masa de microcápsulas empleadas en los experimentos, sin embargo su adsorción alcanzó cerca del 70%. Una de las razones es la probable co-extracción de Cu(II) y Zn(II) presentes en el ril empleado. También la presencia de un cierto contenido de iones Cl⁻ en la solución provocaría una menor extracción de Cd(II) al presentar este ion tendencia a formar especies complejas aniónicas cloradas del tipo CdCl₄²⁻, poco factibles de ser extraídas por un extractante ácido. En la Figura 20 y Figura 21 se presentan los resultados de co-extracción de Zn(II) desde la solución que simula el ril químico y en la cual su contenido inicial es variable entre 5 y 10 mg/L, comprobándose que por sobre pH 2,0 la adsorción de este metal es prácticamente completa. Desde un punto de vista de descontaminar los iones presentes en el ril, este resultado indicaría que probablemente con una cantidad suficiente de MC que inmovilizarán al compuesto alquilfosfónico sería posible remover por adsorción en ellas varios metales a la vez, entre ellos Cd(II), Zn(II) y Cu(II). Esto se explica por la formación de complejos de este extractante con al menos estos iones metálicos, todos ellos presentes en soluciones acuosas formando especies catiónicas M²⁺. No se observó co-adsorción de iones CrO₄²⁻ o Cr₂O₇²⁻.

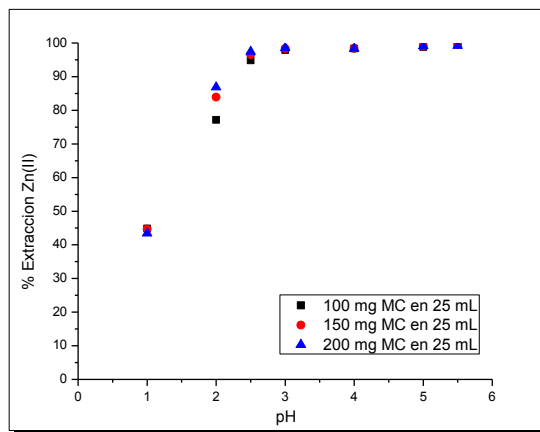
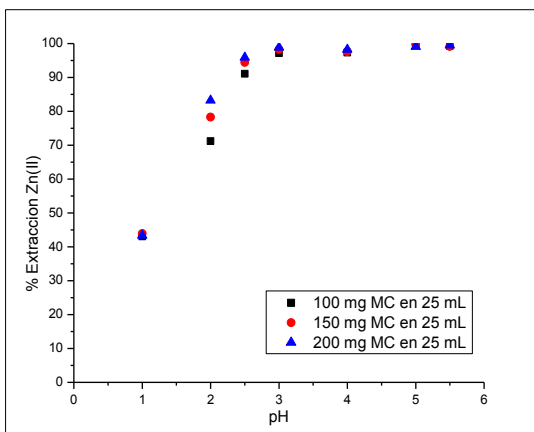
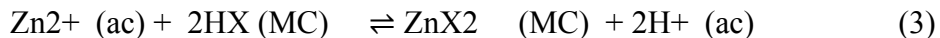


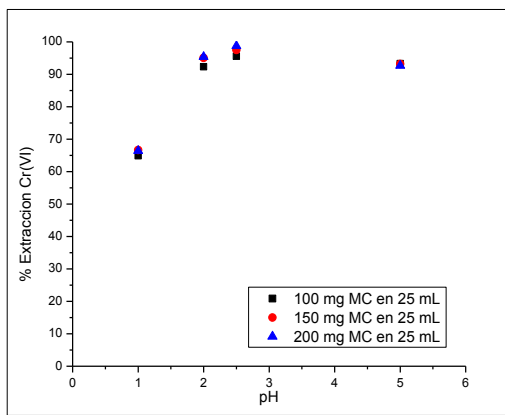
Figura 20 Adsorción de Zn(II) con MC con PC-88A obtenidas en Lote II. **Figura 21 Adsorción de Zn(II) con MC con PC-88A obtenidas en Lote IV.**

Es claro que PC-88A actúa mediante intercambio catiónico en base al hidrógeno ácido que posee en su estructura (ver Figura 1) asociado al grupo hidroxilo enlazado al átomo de fósforo, reaccionando con los iones Zn(II) formando un complejo del tipo ZnX2 de acuerdo a la siguiente reacción de intercambio iónico:



donde HX y ZnX2 representan al extractante y a su complejo con el ion Zn(II) y los sufijos (ac) y (MC) indican fase acuosa y en la microcápsula, respectivamente. Estudios anteriores nos han demostrado que este extractante tiende a dimerizar en varios solventes orgánicos, preferentemente en aquellos del tipo alifáticos, sin embargo durante la síntesis de las microcápsulas el solvente se evapora en su totalidad a partir de los 50° a 60°C, quedando inmovilizado el extractante en la estructura porosa en su forma monomérica.

Prácticamente un mismo rango de acidez fue revisado para los experimentos de adsorción de Cr(VI) con microcápsulas que contienen el extractante básico Aliquat 336. En estas experiencias, los contenidos de Cr(VI) y Cd(II) en la solución que simula el ril químico fue ajustada en 60 mg/L y 30 mg/L, respectivamente. Los mismos experimentos fueron repetidos empleando diferentes masas de microcápsulas respecto a un mismo



En la Figura 22 se presentan los resultados alcanzados para la adsorción de Cr(VI) y en la

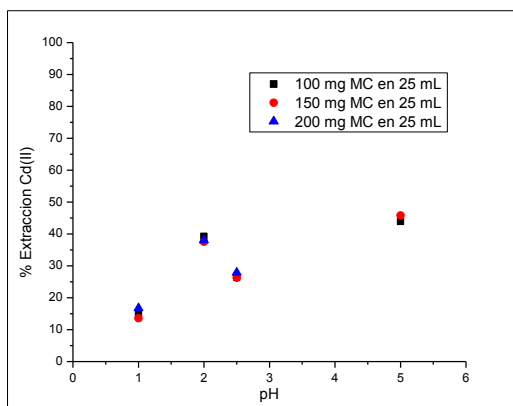


Figura 23 el grado de co-extracción de Cd(II), y a continuación se presenta en la Tabla 6 los valores de q promedio [mg(Cd(II)/g MC] según la ecuación (4).

$$q = \frac{V \cdot (C_a - C_e)}{m} \left[\frac{\text{mg metal extraído}}{\text{g MC}_{\text{utilizada}}} \right] \quad (4)$$

donde q es la masa de metal adsorbida en el sólido expresada en [mg metal extraído / g MC utilizada], V indica el volumen contactado en [L], C_a denota la concentración del metal en la fase acuosa de alimentación en [mg/L], C_e la concentración de metal en el equilibrio en el refino en [mg/L] y m la masa utilizada de MC en gramos.

Tabla 6 q [mg Metal/g MC] Lote II MC PC-88A.

pH	mg MC	q [mg Cd(II)/g MC]	q [mg Cr(VI)/g MC]	q [mg Zn(II)/g MC]
1,0	100,6	12,82	5,97	1,097
1,0	150,3	8,79	4,48	0,724
1,0	200,9	6,56	3,20	0,547
2,0	100,4	13,26	7,65	0,624
2,0	150,2	8,79	5,02	0,314
2,0	200,6	6,49	3,72	0,182
2,5	100,6	12,28	7,96	0,157
2,5	150,5	8,28	5,34	0,066
2,5	200,6	6,21	4,15	0,036
3,0	100,0	10,43	7,26	0,041
3,0	150,1	6,33	4,81	0,017
3,0	200,4	4,31	3,55	0,008
4,0	100,4	10,90	7,53	0,042
4,0	150,3	6,64	5,07	0,025

4,0	200,6	4,57	3,69	0,014
5,0	100,1	7,80	8,80	0,005
5,0	150,3	4,49	5,73	0,002
5,0	200,4	3,38	4,39	0,007
5,5	100,8	6,14	7,45	0,011
5,5	150,5	3,63	4,79	0,008
5,5	199,7	2,61	3,40	0,004

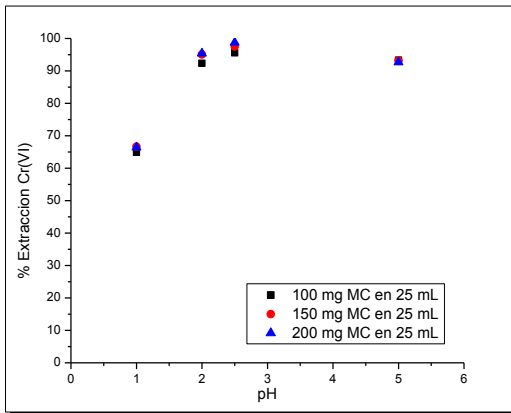


Figura 22 Adsorción de Cr(VI) con MC con Aliquat 336.

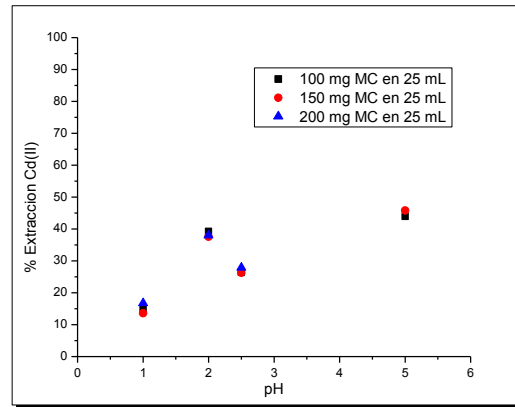
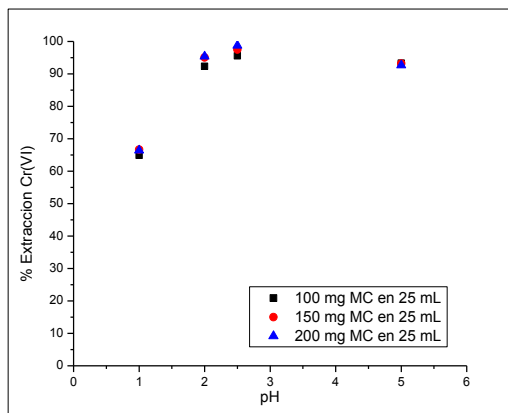


Figura 23 Adsorción de Cd(II) con MC con Aliquat 336.

Tabla 7 q[mg Metal/g MC] MC Aliquat 336.

pH	mg MC Aliquat 336	q [mg Cr(VI)/g MC]	q [mg Cd(II)/g MC]
1,0	100	2,35	9,27
1,0	150	1,48	8,85
1,0	200	1,12	6,38
2,0	100	0,56	11,71
2,0	150	0,24	8,01
2,0	200	0,17	5,96
2,5	100	0,26	10,99
2,5	150	0,10	7,37
2,5	200	0,04	5,40
5,0	100	0,48	9,52
5,0	150	0,33	6,13



Se observa en la Figura 22 que la adsorción de Cr(VI) es cuantitativa sobre pH 2,5, incluso cuando se empleó la menor cantidad de microcápsulas, resultando en ese caso una capacidad de carga de 7,5 mg de metal/g MC, valor comparable a los medidos para la adsorción de otros metales con otras microesferas y superior incluso al determinado para otros adsorbente [38]. Este resultado se explica por la predominancia de especies aniónicas de este metal en solución en este rango de acidez, tal como se observa en la Figura 24, obtenida en un trabajo anterior de este grupo de investigación, a partir de los equilibrios probables y sus respectivas constantes [39]. El mecanismo de adsorción se inicia con la difusión de las especies iónicas del metal en la solución acuosa que lo contiene hacia la superficie porosa de la microcápsula (etapa I), lugar donde ocurriría la reacción de extracción con el extractante (etapa II). Por tanto, la más probable reacción de adsorción en la superficie de la microcápsula es entre la sal de amonio ($R_3R'N^+Cl^-$) y la especie $HCrO_4^-$, de acuerdo a la siguiente ecuación de intercambio aniónico:

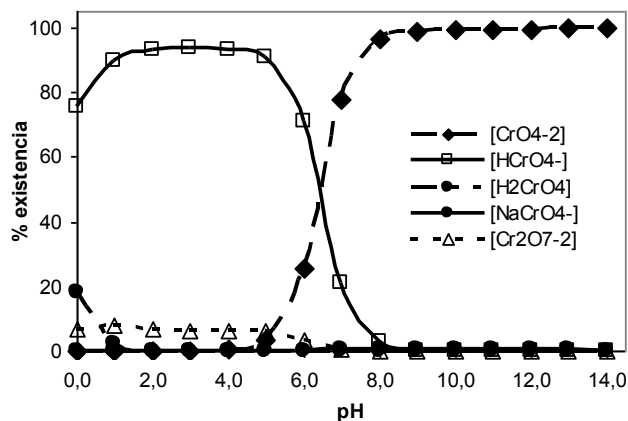
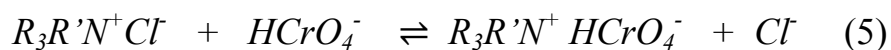
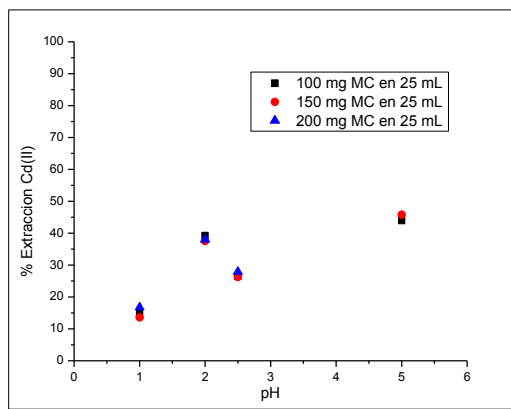


Figura 24 Abundancia de especies de Cr(VI) en función del pH.

El mecanismo de adsorción se complementa con la posterior difusión intraparticular del complejo metal-extractante hacia el interior de la estructura porosa de la microesfera (etapa III). La etapa más lenta del mecanismo es la que fija la cinética global del proceso, tal como se ha determinado en un estudio paralelo a esta Memoria [22].



Se observa en la Figura 23 que existe también un grado de co-adsorción de Cd(II) por este extractante, especialmente a campos más altos de pH, resultado explicado por la eventual presencia de especies aniónicas de este metal en solución, dado el contenido de iones Cl^- en el ril que posibilita la formación de complejos aniónicos del tipo CdCl_4^{2-} factibles de ser extraídos por Aliquat 336. Este resultado hace posible pensar que con una suficiente cantidad de microcápsulas a contactar, se podrían remover ambos iones tóxicos desde la solución acuosa, específicamente en riles en medio cloruro.

A continuación se realizaron una serie de experimentos de adsorción de ambos metales con las respectivas microcápsulas con el propósito de poder medir el efecto de aumentar el contenido del metal de interés a remover en la solución acuosa, pero manteniendo constante la concentración del otro metal interferente, como también la acidez del ril. En primer término se midió la adsorción de cadmio con el ácido alquifosfónico a pH inicial 5,5 y manteniendo el contenido de Cr(VI) en 33 mg/L. Los resultados se presentan en la Figura 25.

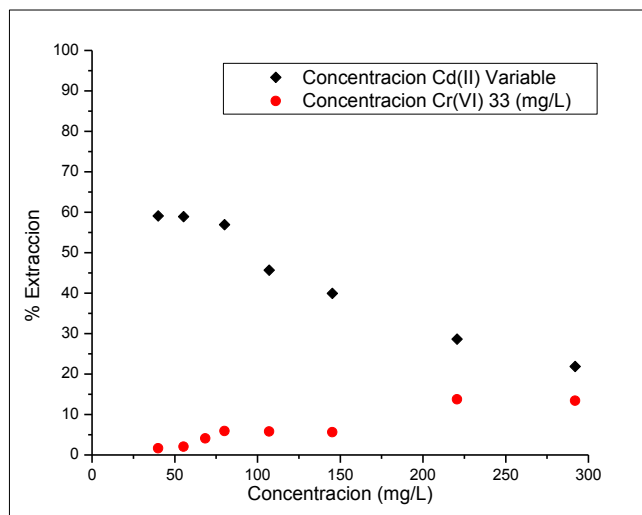
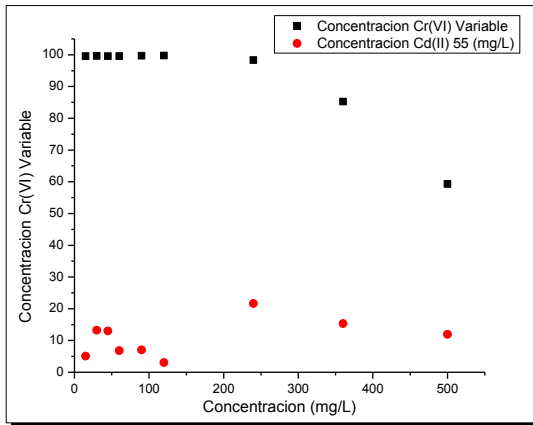


Figura 25 Efecto del contenido de Cd(II) sobre su adsorción con MC con PC-88A.

Es claro que la adsorción de este metal se mantiene en torno al 60% incluso para contenidos de cadmio en solución de 100 mg/L, punto a partir del cual su extracción decrece debido, probablemente, a que bajo esa condición experimental las MC alcanzarían su límite de capacidad de carga para este metal. La co-adsorción de Cr(VI) se mantiene baja dada la nula o escasa existencia de especies catiónicas de este metal en el ril factibles de ser extraídas por el ácido débil. El bajo grado de extracción observado podría deberse más bien a una adsorción superficial de tipo físico sobre la MC, más que a la reacción química correspondiente.

A su vez se realizó otro conjunto de experimentos para medir la adsorción selectiva de Cr(VI) con el extractante del tipo sal amonio cuaternario desde la solución que simula el ril en función del contenido de este metal en la solución acuosa. En las



Figura

26

y

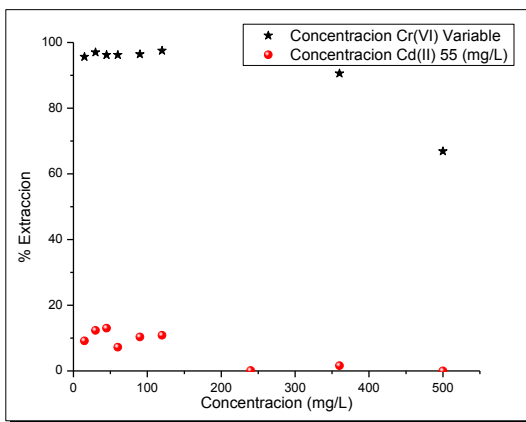


Figura 27 se presentan los resultados

obtenidos tanto a pH 2,5 como a pH 5,0 determinados. La concentración de Cd(II) en todos los experimentos se ajustó en 55 mg/L. Se observa claramente que la extracción de Cr(VI) respecto a cadmio es muy selectiva, mostrando estas microcápsulas con Aliquat 336 una gran capacidad de adsorber este ión metálico, midiéndose a pH 2,5 una capacidad máxima de 15-30 mg Cr(VI)/g MC y de 15-30 mg Cr(VI)/g MC también a un pH inicial de 5,0. Se observó también una pequeña co-adsorción de Cd(II) a pH 5,5, debido sin duda a la formación de la especie CdCl_4^{2-} , inobservable en la práctica a pH ácido de 2,5.

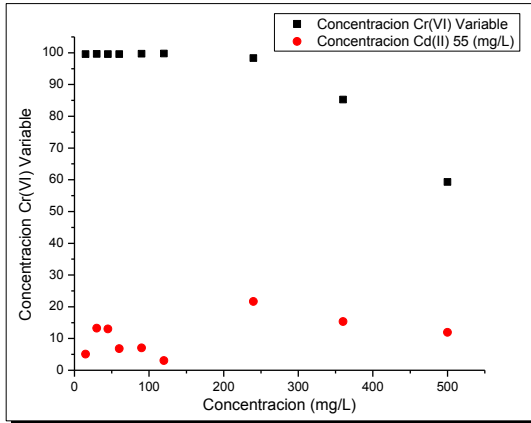


Figura 26 Adsorción de Cr(VI) con MC con PC-88A a pH 5,0.

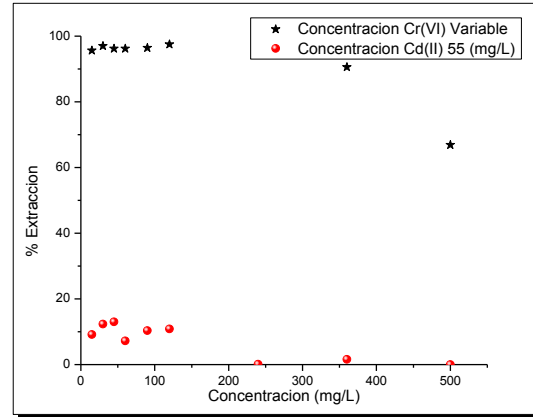


Figura 27 Adsorción de Cr(VI) con MC con PC-88A a pH 2,5.

Finalmente, y previo a la realización de pruebas de adsorción en columnas continuas, se definió una solución de alimentación base a emplear en dichos experimentos, la cual posee un pH inicial de 5,5, 33,0 mg/L de Cd(II) y 49,0 mg/L de Cr(VI). Se efectuaron pruebas de adsorción con ambos tipos de microcápsulas, y sus resultados, que confirman los obtenidos anteriormente, indican para las microcápsulas con PC-88A un 74,5 % adsorción de Cd(II) y sólo un 2,6 % de co-adsorción de cromo. A su vez, las microcápsulas que inmovilizan Aliquat 336 extrajeron el 99,3 % de Cr(VI) observándose 7,2 % de co-adsorción de cadmio.

Cualquier proyección de aplicación industrial del uso de estas microcápsulas como material adsorbente en tratamiento de aguas requiere necesariamente de poder diseñar reactores continuos. Por bajos que sean los caudales de ril a tratar, es impensado pensar en el empleo de reactores en *batch*. Específicamente, la morfología de las microesferas se asemeja mucho al uso de resinas sólidas de intercambio iónico, las cuales operan normalmente en columnas continuas de disposición vertical empacadas con ellas y hacia las cuales se bombean las soluciones acuosas a tratar. Con este propósito se procedió a realizar experimentos de adsorción de metales desde las soluciones acuosas mediante pequeñas columnas continuas, tanto con MC con PC-88A como con microesferas de Aliquat 336.

Los experimentos con microcápsulas con el extractante alquifosfónico PC-88A se realizaron en columnas empacadas de 2,1 cm de altura y 0,7 cm de diámetro interno, haciendo circular las soluciones acuosas a flujos constantes de 2, 4 y 6 mL/min. Dadas esas

dimensiones de la columna, el valor *Bed Volume (Bv)* que representa el volumen útil de columna ocupado por la camada de microcápsulas es de 0,8077 mL, valor de referencia empleado para medir la capacidad de tratamiento de solución acuosa a hacer circular antes de saturarse los adsorbentes activos dispuestos en ella. En la Figura 28 se presentan los resultados respecto al % de extracción de Cd(II) en función del tiempo y a las diferentes velocidades de flujo. A su vez en la Figura 29 se grafica la desaparición del metal desde la solución acuosa en función del volumen de solución hecha circular y expresada en unidades *Bv*. En esta figura, la ordenada C_t/C_o representa el contenido adimensional del metal a la salida de la columna, donde C_t y C_o representan el contenido del metal remanente en el refino a tiempo t y su concentración inicial en la solución acuosa de alimentación. Este tipo de curva es conocida en la práctica como “curvas de paso por la columna” (*breakthrough curve*).

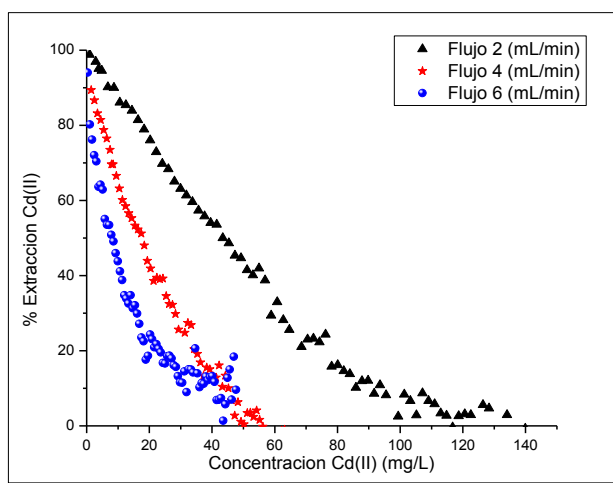


Figura 28 % Extracción de Cd con MC con PC-88A en columnas en función del tiempo.

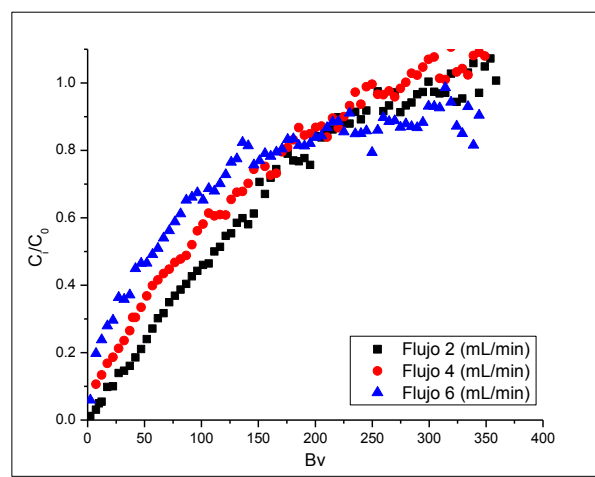
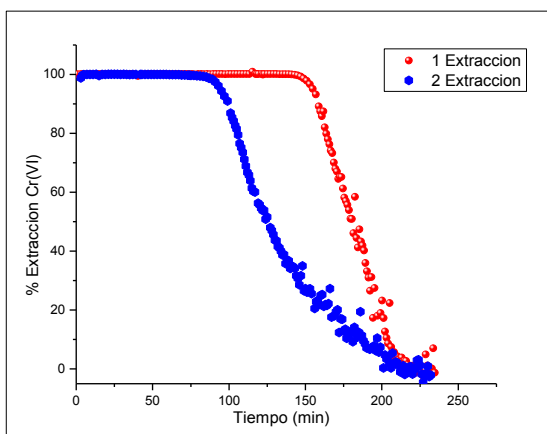


Figura 29 Adsorción de Cd en función del volumen de solución tratada.

Se observa en ambas figuras que la pequeña columna empacada con microcápsulas se satura muy pronto, más rápido mientras mayor es la velocidad de flujo con que es hecha circular la solución alimentadora del metal. Sin embargo, es claro que al comienzo de la operación la adsorción alcanza un valor cercano al 97 %. Sin duda que el diseño de una columna de mayor capacidad permitirá el tratamiento de mayores volúmenes de solución acuosa, previo a la regeneración de las microcápsulas cargadas con el metal a adsorber. Experimentos efectuados bajo el marco del mismo proyecto de investigación, revelan que

la extractabilidad del metal se beneficia cuando el ril a tratar se hace circular a bajas velocidades de flujo y cuando se emplean columnas de mayores dimensiones, probablemente debido a que un mayor tiempo de residencia de la solución en la columna mejora el contacto de la solución con las microcápsulas y también se aumenta el número de sitios activos para el proceso de adsorción [35].

Con respecto a los experimentos de adsorción en columnas con microcápsulas con el extractante Aliquat 336, dado su tamaño más pequeño y al riesgo que se compacten demasiado al interior de las columnas empacadas, se prefirió realizarlos en una columna de lecho fluidizado de 8 cm de altura y 0,8 cm de diámetro interno en la cual se dispuso 590 mg de microcápsulas, haciendo circular la solución acuosa con un flujo de 2 (mL/min). En



las

Figura 30 y

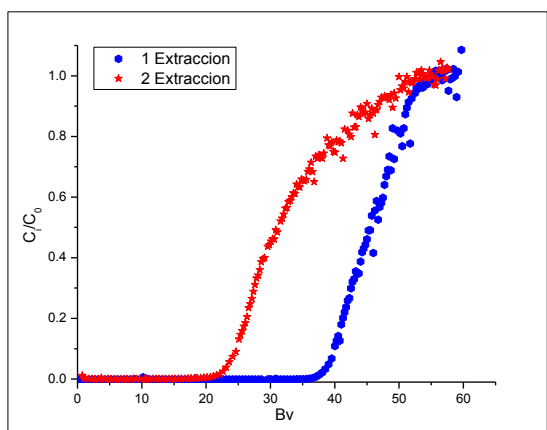


Figura 31 se presentan los resultados para la adsorción de Cr(VI) con estas microesferas en función del volumen de solución tratada y en función del tiempo y en dos ciclos de adsorción sucesivos. La desorción del metal desde las

microcápsulas fueron logradas contactando las microesferas cargadas con Cr(VI) con una solución de retroextracción o *stripping* constituida por 0,1 N NaCl/NaOH.

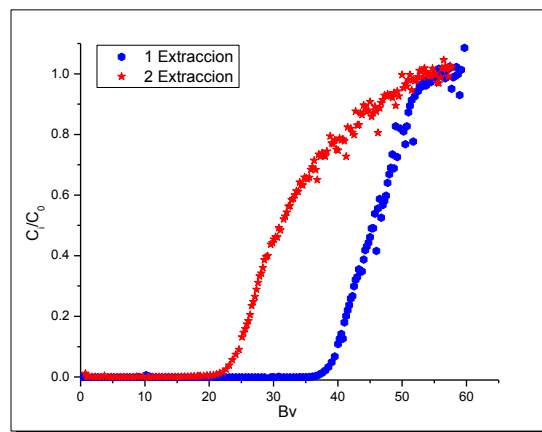
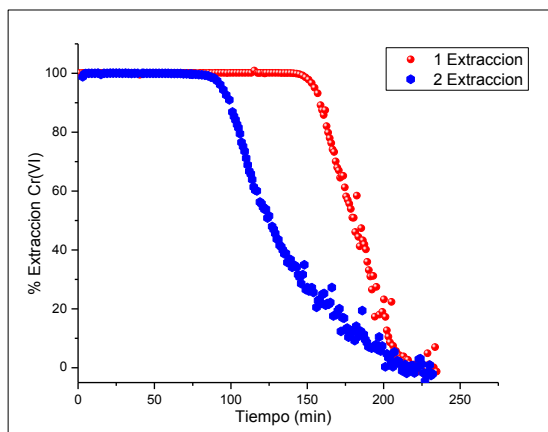


Figura 30 % Adsorción de Cr(VI) con MC Aliquat 336 en columnas en función del tiempo. **Figura 31 Adsorción de Cr(VI) en función del volumen de solución tratada.**

Se observa en las figuras que, efectivamente, la remoción de este metal desde la solución acuosa es cuantitativa, permitiendo por sus dimensiones una mayor capacidad de tratamiento respecto a la empleada con MC con el ácido débil. De hecho se observa que incluso siguen las microesferas extrayendo este metal después de 160 minutos (tiempo de agotamiento o saturación) durante el primer ciclo. Sin embargo, se observó una disminución durante el segundo ciclo de adsorción con las mismas microcápsulas, hecho que estaría indicando cierta pérdida de la actividad de ellas. Este hecho, que seguirá siendo estudiado con mayor detención, podría deberse, entre otras posibilidades, a la naturaleza del extractante menos hidrofóbico que el ácido alquilfosfónico, produciéndose por tanto una mayor inestabilidad de este compuesto en la matriz porosa de la microesfera o bien al agente de desorción o la forma experimental en que esta etapa se realizó, la cual repercutiría en una regeneración incompleta del extractante en la microcápsula o en la pérdida de algunos sitios de adsorción o bien en una pérdida de él hacia la fase acuosa tratada.

4.5.2 Adsorción mediante Silicatos de Calcio Nano-estructurado

Corresponde en esta etapa de la Memoria realizar pruebas preliminares de tratamiento de descontaminación de Cd(II), Zn(II) y Cr(VI) desde soluciones que simulan un ril químico, mediante los silicatos de calcio sintetizados en la etapa anterior. Básicamente se empleó como fase acuosa de alimentación la descrita en los experimentos anteriores empleadas en los experimentos con microcápsulas en las cuales se ajustó los contenidos de Cd(II) en 30 mg/L y los de Cr(VI) en 50 mg/L. Se realizaron experimentos de adsorción en diferentes condiciones de acidez, incluso algunos en medio básico pues existen varios riles que se generan en medio alcalino, condición en la cual muchas veces por sola alcalinización una buena parte de los iones metálicos precipitan por la formación de hidróxidos o carbonatos. Sin embargo, se detectó que en la práctica no todo precipita o parte de ellos se re-disuelven, procediéndose por tanto a realizar los contactos de dichas soluciones resultantes de la alcalinización con los silicatos de calcio nano-estructurado. Se contactaron en *batch* 100 mg de silicatos de calcio nano-estructurado con 25 mL de soluciones acuosas, tratando de comparar el comportamiento de dos tipos de silicatos cuyo lavado final se había realizado alternativamente con 2-etoxietanol o etanol.

En la Tabla 8 se presentan los resultados alcanzados en el rango de pH entre 1 y 5,5 observándose que a partir de pH 2,0, la adsorción de cadmio y cinc es muy alta, un tanto superior a la de Cd(II), no observándose diferencias significativas entre los silicatos de calcio nano-estructurados lavados con los agentes de-aglomerantes etanol o 2-etoxietanol. Se observa además en la Tabla 8 que la remoción de Cr(VI) es muy baja en el rango estudiado, debido muy probablemente a su especiación en soluciones acuosas como cromatos o cromatos ácidos, no formadoras de hidróxidos ni capaces de reaccionar con los iones Ca(II) como si lo hacen otros aniones. Se observó también que la adsorción de Cd(II) y Zn(II) es baja o nula a pH muy ácidos.

Es claro que en medio básico muchos metales precipitan, por ejemplo los iones Cu(II) precipitan por sobre pH 4,0 por contacto con cal o hidróxido de sodio, sin embargo las especies hidroxiladas formadas normalmente no decantan fácilmente dado su tamaño de partícula o su naturaleza más bien coloidal. Otros iones metálicos generan por alcalinización especies semi-solubilizadas, que obviamente no pueden ser descargadas a cuerpos de agua por no cumplir con los parámetros ambientales.

Tabla 8 Adsorción de iones metálicos con CaSiO₃ nano-estructurado en medio ácido.

pH inicial	Lavado	Adsorción Zn	Adsorción Cd	Adsorción Cr
1	Etanol	37,61%	0%	2,16%
1	2-etoxietanol	34,20%	0%	0%
2	Etanol	99,16%	99,45%	0%
2	2-etoxietanol	98,40%	99,15%	4,72%
3,5	Etanol	97,79%	99,67%	3,33%
3,5	2-etoxietanol	98,36%	99,81%	3,08%
5,5	Etanol	98,17%	100%	5,44%
5,5	2-etoxietanol	98,18%	100%	3,75%

Nota: Mediciones se realizaron por triplicado.

La adición de especies como los silicatos de calcio nano-estructurados sintetizados en este estudio, constituiría también una forma de asegurar la completa decantación de muchos iones metálicos en medio alcalino, al generar con ellos especies granulares de fácil y completa sedimentación. En la Tabla 9 se presentan los resultados logrados al intentar adsorber estos metales en medio neutro o alcalino, una vez alcalinizadas las soluciones y adicionado el silicato de calcio.

Tabla 9 Adsorción de metales con CaSiO₃ nano-estructurado en medio neutro.

pH inicial	Lavado	Adsorción Zn	Adsorción Cd	Adsorción Cr
7	Etanol	98,46%	100%	4,83%
7	2-etoxietanol	98,58%	100%	3,70%

Se observa en la Tabla 9 que la adición de los silicatos de calcio provocan efectivamente una precipitación cuantitativa de los contenidos de Cd(II) y también una alta remoción de cinc, generándose precipitados fácilmente separables de la solución que los contiene. Se mantiene también una baja adsorción de Cr(VI) en estas condiciones.

Con el propósito de verificar la máxima capacidad de adsorción de Cd(II) de los nano-silicatos de calcio, se procedió a efectuar una serie de experimentos con ellos a un pH

inicial 7,0 con la solución que simula el ril químico, pero variando la concentración del metal entre 50 y 10.000 mg/L, estando este disuelto en la solución. En la Figura 32 se presentan los resultados obtenidos, en experimentos realizados con muestras de lotes distintos de producción de silicatos de calcio y cuyo lavado final se realizó con etanol.

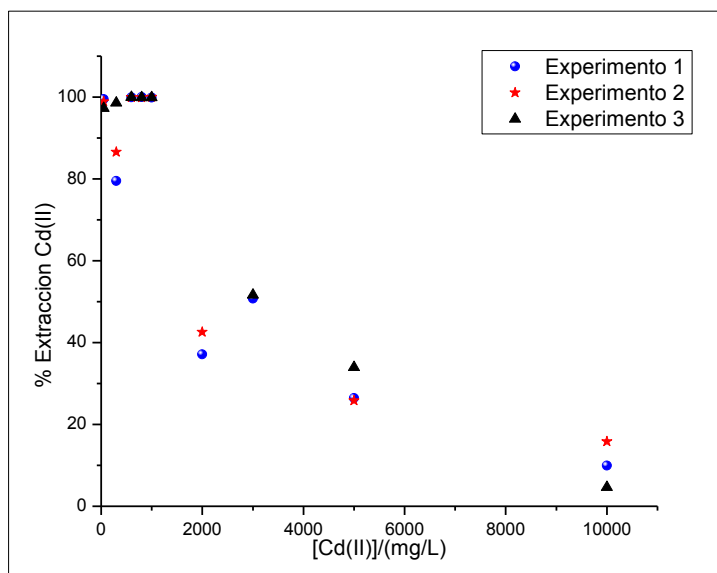


Figura 32 Efecto de la concentración del metal sobre la adsorción de Cd(II) con los nano-silicatos de calcio.

Se observa en primer lugar una alta similitud de los resultados obtenidos en los tres experimentos, confirmando que el método de preparación de los nano-silicatos es sencillo y reproducible. Se observa que es posible obtener remoción cuantitativa de este metal incluso para contenidos iniciales entre 1.000 y 1.300 mg/L, valores que considerando el volumen de solución empleado en los experimentos, representan una adsorción variable entre 0,25 a 0,33 mg Cd(II)/mg de n-CaSiO₃, es decir capacidades de adsorción mucho más alta que la observada con otros adsorbentes sintéticos o naturales, lo que confirma lo promisorio del empleo de estos materiales en la descontaminación de soluciones residuales de origen industrial. La explicación a estos resultados se podría entender analizando la estructura de los silicatos nano-estructurados, compuesta de un esqueleto de platos superficiales consistentes en silicatos tetraédricos con iones calcio (II) y grupos hidróxilos y silanoles presentes como potenciales sitios de enlace con los diferentes polutantes a tratar. Estos grupos favorecerían la formación de enlaces tipo puentes de hidrógeno que permitirían la

remoción de variadas especies catiónicas como hidróxidos. Por otra parte, la presencia de iones Ca(II) que cargan positivamente la superficie de los silicatos, permitiría la remoción de especies aniónicas, por la correspondiente formación de las sales cálcicas, tales como fosfatos, sulfatos y molibdatos, materia de estudio en una próxima etapa de este proyecto. El mecanismo de adsorción de los iones metálicos ocurriría mediante intercambio catiónico entre el metal adsorbido que pasa a formar parte de la estructura del silicato, liberándose ion Ca(II) a la solución a tratar. La adsorción de los metales resultó ser muy rápida, generándose precipitados de tipo cristalinos y de gran tamaño, fáciles de separar mediante filtración o decantación. Los resultados obtenidos demuestran también que la remoción de iones metálicos desde soluciones acuosas mediante contacto con estos silicatos nanoestructurados son muy superiores a sólo hacerlo mediante alcalinización, la cual genera además normalmente precipitados de tipo coloidal e inestables que requieren para su separación del uso de costosos coagulantes. Los silicatos de calcio preparados mantendrían el pH en la región básica, actuando casi como *buffers*, presentando una gran cantidad de sitios activos vacantes para la adsorción de los metales, lo que favorecería aún más la alta remoción de cationes metálicos.

5 Conclusiones

A partir de los resultados expuestos y su correspondiente discusión es posible concluir lo siguiente:

1. Se logró efectivamente empleando, un método sencillo, preparar microcápsulas poliméricas utilizando los monómeros estireno y etilenglicol-dimeta-acrilato y los extractantes PC-88A y Aliquat 336, obteniéndose rendimientos de síntesis de microencapsulación promedios superiores al 92% para el compuesto ácido y del 80 % para la sal de amonio cuaternaria.
2. Las microcápsulas fueron caracterizadas empleando diferentes metodologías, determinando los análisis mediante microscopía electrónica de barrido que poseen una clara forma esférica y una superficie rugosa. La cuantificación de los extractantes en las microesferas se realizó mediante titulación potenciométrica para el ácido alquifosfónico PC-88A y en forma indirecta empleando un método de argentometría para Aliquat 336, midiéndose valores variables entre 0,8 y 1,8 mmol de extractante/g MC.
3. Los resultados de los análisis de porosimetría BET mostraron que las microcápsulas que retienen en su estructura el extractante alquifosfónico presentan una mayor área superficial y un mayor diámetro y volumen de poro que las sintetizadas con Aliquat 336, valores que indicarían una mejor capacidad adsorbente de las MC con el extractante ácido, tal como se comprobó posteriormente con las pruebas isotérmicas de sorptometría de variación de volumen de poro en función de la presión a las que se les somete. Los mismos análisis indicaron que la estructura porosa de las MC son bastante regulares y que no sufren variaciones estructurales tras su empleo como adsorbentes de iones metálicos. Coherentemente con lo anterior, análisis de tamaño de partícula indicaron que las MC con PC-88A varían entre 20 y 200 μm y las con Aliquat 336 entre 10 y 100 μm .
4. La síntesis de los silicatos de calcio nano-estructurados realizada a partir de la reacción de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y silicato de sodio líquido, resultó ser muy simple y eficiente, no observándose en el rango de velocidad de agitación observada, una relación entre esta variable y la producción de silicato de calcio. Los compuestos obtenidos fueron analizados mediante análisis SEM y mediante Difracción de Rayos X, observándose que

en general presentan una estructura amorfa, con nano-capas de platos de tetraedros de silicato con iones calcio y grupos silanoles de espesor de 10-20 nm y diámetros entre 80-100 nm. Sin embargo, los análisis mediante DRX mostraron claramente en todas las muestras la presencia de silicato de calcio con ciertas características de cristalinidad, superiores a las detectadas para silicatos de magnesio sintetizados mediante una vía análoga. Resultados de porosimetría confirmaron el gran área superficial que poseen, midiéndose valores promedios de 157,0 m²/g.

5. Las pruebas de adsorción metalúrgica con las microcápsulas poliméricas indicaron que las microesferas con el extractante básico Aliquat 336 extrajeron en forma cuantitativa Cr(VI) en el rango ácido estudiado (pH 2,5 - 5,5), midiéndose capacidades de carga del orden de 15-30 mg de Cr(VI)/g MC, observándose un grado menor de co-extracción de Cd(II) a pH 5,5, debido sin duda a la presencia de especies aniónicas CdCl₄²⁻. Las microcápsulas que retenían en su interior el extractante ácido PC-88A adsorbieron alrededor del 70% de los iones Cd(II) presentes en la solución, valor que siendo bueno, no es del todo suficiente, debido probablemente a co-adsorción de Cu(II) y Zn(II) o la presencia de especies aniónicas de cadmio en medio cloruro, no extraíbles por el ácido organofosfórico.
6. Ambos tipos de microcápsulas mantuvieron su actividad como adsorbentes en los experimentos en columnas continuas, lográndose una alta extracción para Cd(II) con microesferas con PC-88A y para Cr(VI) con microcápsulas con Aliquat 336, saturándose las microesferas con los respectivos metales en función de los flujos de paso de las soluciones por las columnas y el contenido de los metales en la alimentación. Su empleo en aplicaciones industriales requiere que las MC puedan ser reutilizadas durante muchos ciclos de adsorción-desorción, sin perder actividad química, punto que se sigue estudiando en este proyecto de investigación.
7. La remoción de Cd(II) y Zn(II) desde la solución que simula el ril con los silicatos de calcio nano-estructurados fue bastante eficiente, en particular sobre pH 2,0, observándose a su vez una muy baja adsorción de Cr(VI) debido a que en estas condiciones de acidez este ion formaría especies aniónicas incapaces de reaccionar con los grupos hidroxilos y polisilanoles del compuesto nano-estructurado. Se estudió la capacidad de adsorción de Cd(II) a pH 7,0 variando la concentración del metal en la

solución que simula el ril industrial, midiéndose adsorciones promedios del orden de 0,32 mg Cd(II)/mg silicato nano-estructurado, valores mucho más altos que los observados con otros adsorbentes naturales o sintéticos. El mecanismo de adsorción de metales estaría basado en la formación de los respectivos hidróxidos a partir de los grupo hidroxilos y silanoles del nano-compuesto y mediante intercambio catiónico de los metales a remover con los átomos de Ca presentes en la estructura de los nano-silicatos. El tratamiento de cualquier solución acuosa por ácida que fuese, con estos silicatos nano-estructurados, permitiría alcanzar y mantener el pH en la región alcalina, permitiendo así una remoción mucho mayor de iones metálicos que si sólo se hiciese mediante precipitación alcalina.

6 Bibliografía

- [1] Comisión Nacional del Medio Ambiente, D.S.Nº 90/2000, Ministerio Secretaria general de la Presidencia de la República, Chile (2000). SINIA-Sistema Nacional de Información Ambiental, <http://www.sinia.cl/1292/article-27153.html> [consulta: 12/01/2011].
- [2] ATSDR – Agency for Toxic Substances & Disease Registry, <http://www.atsdr.cdc.gov/cercla/07list.html> [consulta: 12/01/2011].
- [3] Gheju M., Balcu I., *Journal of Hazardous Materials*, **196**, 131-138 (2011).
- [4] Meunier N., Drogui P., Montané C., Hausler R., Mercier G., *J. Hazard. Mater.*, **137**, 581-590 (2006).
- [5] Chi K. Ahn, Donghee Park, Seung H. Woo, Jong M. Park, *Journal of Hazardous Materials*, **164**, 1130-1136 (2009).
- [6] Momčilović M., Purenović M., Bojić A., Zarubica A., Randelović M., *Desalination*, **276**, 53-59 (2011).
- [7] Valenzuela F., Andrade J., Sapag J., Tapia. C., Basualto C., *Miner. Eng.* **8**, 893-904 (1995).
- [8] Blanchard G., Maunaye M., Martin G., *Water Res.*, **18**, 1501 – 1507 (1984).
- [9] Hamdaoui O., *J.Hazard. Mater.*, **161**, 737-746 (2009).
- [10] Ju-Liang Hsieh, Ching-Yi Chen, Meng-Hsuen Chiu, Mei-fang Chein, Jo-Shu Chang, Ginro Endo, Chieh-Chen Huang, *Journal of Hazardous Materials*, **161**, 920-925 (2009).

- [11] Singh S., Eapen S., Thorat V., Kaushik C.P., Raj K., D'Souza S.F., *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **69**, 306-311 (2008).
- [12] Valenzuela F., Basualto C., Tapia C., Sapag J., *J. Membr. Sci.*, **155**, 163-168 (1999).
- [13] Valdés H., Romero J., Sánchez J., Bocquet S., Rios G., Valenzuela F., *Chemical Engineering Journal*, **151**, 333-341 (2009).
- [14] Estay H., Bouquet S., Romero J., Sánchez J., Rios G., Valenzuela F., *Separation Science and Technology*, **42**, 363-377 (2007).
- [15] Marchese J., Valenzuela F., Basualto C., Acosta A., *Hydrometallurgy*, **72**, 309-317 (2004).
- [16] Valenzuela F., Cabrera J., Basualto C., Sapag J., *Sep. Sci. Technol.*, **42**, 363-377 (2007).
- [17] Basualto C., Poblete M., Marchese J., Ochoa A., Acosta A., Sapag J., Valenzuela F., *J. Braz. Chem. Soc.*, **17**, 1347-1354 (2006).
- [18] Valenzuela F., Basualto C., Sapag J., Romero J., Höll W., Fonseca C., Araneda C., *Desalination and Water Treatment*, **24**, 327-335 (2010).
- [19] Valenzuela F., Araneda C., Vargas F., Basualto C., Sapag J., *Chemical Engineering Research and Design*, **87**, 102-108 (2009).
- [20] Valenzuela F., Auspont J., Basualto C., Tapia C., Sapag J., *Chemical Engineering Research and Design*, **83**, 247-255 (2005).
- [21] Cotorás D., Valenzuela F., Zarzar M., Viedma P., United State Patent (USA Pat. US 7.326.344 B2), (2008).
- [22] Barassi G., Valdés A., Araneda C.; Basualto C., Sapag J., Tapia C., Valenzuela F., *J. Hazard. Mater.*, **172**, 262-268 (2009).
- [23] Araneda C., Fonseca C., Sapag J., Basualto C., Yazdani-Pedram M., Kondo K., Kamio E., Valenzuela F., *Sep. Purif. Technol.*, **63**, 517-523 (2008).
- [24] Ochoa A., Illanes C., Marchese J., Basualto C., Valenzuela F., *Separation and Purification*, **52**, 39-45 (2006).
- [25] Fonseca C., Araneda C., Yazdani-Pedram M., Borrmann T., Basualto C., Sapag J., Valenzuela F., *J. Chil. Chem. Soc.*, **53**, 283-289 (2010).

- [26] Kamio E., Fujiwara Y., Matsumoto M., Valenzuela F., Kondo K., *Chemical Engineering Journal*, **139**, 93-105 (2008).
- [27] Cairns M., Borrmann T., Johnston J., Hoell, W., *Microporous Mesoporous Mater.*, **95**, 126–134 (2006).
- [28] Borrmann T., McFarlane A., Johnston J., Markwitz A., Dytlewski N., *Surf. Interface Anal.*, **37** 695-701 (2005).
- [29] Klapiszewska B., Krysztafkiewicz T., Jesionowski T., *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 4811 (2003).
- [30] Borrmann T., Cairns M., Klimsa M., Barassi G., Johnston J., Valenzuela F., J. Kinkel, *6th Int. Sem. Copper Hydrometallurgy*, **2**, 26 (2011).
- [31] Valdes Llanca, Andrea, “*Estudio de equilibrio y cinética de extracción de cobre, cinc y cadmio desde soluciones acuosas ácidas empleando extractantes microencapsulados*”, Memoria para optar al título de Químico, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas (2008).
- [32] Barassi Infante, Giancarlo Mario, “*Estudio Cinético y de Equilibrio de Extracción de cromo (VI) desde soluciones acuosas en batch y en columnas rellenas con micro – cápsulas que contienen Aliquat 336 como extractante*”, Memoria para optar al título de Químico, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas (2009).
- [33] Luis Cruz, Nicolas, “*Aplicación Integrada de Silicato de Magnesio nano-estructurado y extractantes microencapsulados para el tratamiento de aguas ácidas de minas*”, Memoria para optar al título de Químico, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas (2011).
- [34] Morales Ortega, Andrés Patricio, “*Estudio e Implementación de un sistema de extracción de Cr(VI) en continuo en columnas empacadas con microcápsulas con Aliquat 336*”, Memoria para optar al título de Químico, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas (2009).
- [35] Araneda C., Basualto C., Sapag J., Tapia C., Cotorás D., Valenzuela F., *Chemical Engineering Research and Design*, doi:10.1016/j.cherd.2011.05.008 (2011).
- [36] Baran A., Bicak E., Baysal S.H., Önal A., *Bioresour. Technol.*, **98**, 661-665 (2006).
- [37] Pozo Gutiérrez, Felipe, “*Adsorción de cromo mediante el empleo de microcápsulas que contienen extractantes aniónicos comerciales*”, Memoria para optar al Título de Químico, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas (2008).