



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACEUTICAS
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LOS ALIMENTOS
Y TECNOLOGIA QUIMICA
LABORATORIO DE OPERACIONES UNITARIAS E HIDROMETALURGIA

Memoria para optar al Título de Químico

NICOLÁS HERMÓGENES LUIS CRUZ

Aplicación integrada de silicato de magnesio nano-estructurado
y extractantes microencapsulados para el tratamiento de
aguas ácidas de mina

DIRECTORES DE TESIS:

FERNANDO VALENZUELA LOZANO

Prof. Titular, Ms. Ing. Química

JAIME SAPAG-HAGAR

Prof. Asociado, Químico Farmacéutico

PROFESOR PATROCINANTE:

CARLOS BASUALTO FLORES

Doctor en Química

Santiago, Chile

2011

*Este trabajo y esfuerzo va dirigido
a mi madre María Cristina,
quién a través de los años
ha sabido entregarme las palabras
y las herramientas necesarias
para poder crecer,
madurar y decidir.*

Los autores de esta Memoria de Título agradecen cordialmente a FONDECYT por el apoyo económico brindado a través del proyecto N° 1100151.

AGRADECIMIENTOS

Quiero comenzar agradeciendo a mi profesor guía Fernando Valenzuela por toda la ayuda prestada en estos ya 3 años que trabajé en el laboratorio de Operaciones Unitarias, por todas aquellas charlas, ya sea de fútbol, moléculas o simplemente del día a día. Sin duda me ha motivado a seguir perfeccionando mis conocimientos e interesarme cada día más en lo que quiero y opté años atrás como es la Química. Agradecer enormemente a todos mis profesores, en especial a aquellos con los cuales conviví en los laboratorios, como el profe Carlos Basualto, el profe Jaime Sapag-Hagar y el profe Cristián Tapia, como también al profesor Claudio Saitz, quienes me abrieron las puertas de sus laboratorios con total amabilidad y calidez.

Recordar y agradecer también a todas aquellas personas que de una u otra forma me hicieron sentir más a gusto en esta Facultad y Universidad, ya sea por conversaciones de pasillo o preocupación por mi persona: a las Asistentes Sociales, a Julito, las señoras de la biblioteca, pero especialmente a dos amigos muy queridos, a don Eduardo, quien me enseñó que nunca es tarde para querer aprender y que siempre hay que enfrentar la vida con una simple pero poderosa sonrisa, y también a “León” (Luis Sáez), quien en todos estos años, ya sea por un cobro en la cancha, una ayuda en el laboratorio o mediante una de las innumerables conversaciones que tuvimos fuera del horario de clases, me enseñó a esperar, escuchar, reír y a querer siempre ser una mejor persona.

A mis amigos, aquellos que me han “soportado” todos estos años, ya sea estudiando, haciendo algún evento en la “casa-club” o en cualquier lugar donde nos juntemos, quienes me enseñan día a día lo valiosos que son para mí: Vivi, Lillo, JP, Viejo, Pato, Silvainilla, Pau, Guardián, Mono, Cata, Kenna, Facó, Hanson, Coto, Tex, Tomás, Max, Chino, profe Raúl, etc. Junto con ellos agradecer a todos mis amigos de colegio, con quienes todavía tengo el agrado de seguir compartiendo, además de los diversos amigos que he ido formando en mi vida, como Químicos, Qf’s, Ing. en alimentos y Bioquímicos.

Terminar agradeciendo a toda mi gran familia, aquella que siempre se ha preocupado de mí, en especial a mi madrina Lolo, quien siempre ha tenido el tiempo para escucharme, quererme, aconsejarme y tratarme como un hijo más.

A mi propia familia: la Caro, que aunque peleemos o discutamos más de lo que nos abrazamos, sabemos que siempre estaremos para el otro, que frente a las dificultades que hemos tenido y tendremos, siempre estaremos unidos tratando siempre de ayudarnos de la mejor manera. A mi papá, que si bien estos años en la Universidad no hemos tenido el mayor y mejor de los contactos, ha tratado siempre de ser un buen padre y un ejemplo para mí, que aunque muchas veces fallara en el intento, me inculcó el siempre saber levantarme y mirar el futuro con la cara al frente. A mi madre, la razón por la cual estoy donde estoy, a quién muchas veces no escuché por mi simple ignorancia, con quien muchas veces discutí por niñerías mías, pero que finalmente comprendí que lo hacía siempre por mi propio bien, por sus infinitos “regaloneos”, por esas palabras de ánimo cuando estaba cansado o a veces frustrado y por hacerme entender todos los días que madre hay una sola.

A mi polola Missy (Militza) que en estos casi 2 años me ha apoyado incondicionalmente en todos mis proyectos, por su compañía, su cariño y amor, y por todas las experiencias que en el futuro tendremos como pareja.

Si por alguna razón he olvidado nombrar a alguien, por favor no piensen que lo hago de mala manera, solo pedir disculpas debido a lo impulsivo y acelerado que puedo y de seguro seguiré siendo en mi vida.

INDICE GENERAL

Dedicatoria, Agradecimientos

Resumen

Summary

1	INTRODUCCIÓN.....	1
2	OBJETIVOS.....	5
2.1	Objetivos Generales	5
2.2	Objetivos Específicos.....	5
3	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	6
3.1	Materiales y Equipos.....	6
3.1.1	Reactivos.....	6
3.1.1.1	Reactivos Inorgánicos.....	6
3.1.1.2	Reactivos Orgánicos.....	7
3.1.1.3	Soluciones Acuosas.....	9
3.1.2	Equipos e Instrumental Analítico utilizado.....	10
3.2	Síntesis de las Microcápsulas.....	11
3.3	Caracterización de las Microcápsulas.....	12
3.4	Síntesis de Silicato de Magnesio Nano-estructurado.....	14
3.5	Caracterización de los Silicatos de Magnesio Nano-estructurados.....	14
3.6	3.6 Prueba de extracción de metales desde las soluciones acuosas a tratar.....	15
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	16
4.1	Síntesis de Microcápsulas	16
4.2	Caracterización de Microcápsulas.....	19
4.3	Síntesis de Silicato de Magnesio Nano-estructurado	26
4.4	Caracterización de los Silicatos de Magnesio Nano-estructurado.....	27
4.5	Adsorción de metales desde soluciones acuosas.....	31
4.5.1	Adsorción mediante Microcápsulas	31
4.5.2	Adsorción mediante Silicatos de Magnesio Nano-estructurados	43
5	CONCLUSIONES.....	47
6	BIBLIOGRAFÍA.....	49

RESUMEN

En esta Memoria de Título se estudiaron y aplicaron dos metodologías de extracción y/o remoción de metales pesados, específicamente Cu(II) y Zn(II) a partir de soluciones acuosas ácidas que simulan riles de mina. Las metodologías empleadas fueron a) las de microencapsulación de extractantes no-específicos en matrices poliméricas y b) el uso de silicatos de magnesio nano-estructurados. Respecto al uso de las microcápsulas, se requirió sintetizar una matriz sólida porosa mediante un proceso de polimerización radicalaria *in situ*, empleando los monómeros estireno y etilenglicol-dimetacrilato y los extractantes comerciales LIX 860 N-IC (una hidroxima quelante para Cu) y PC-88A (compuesto alquilfosfónico para Zn). En el caso de la oxima, se sintetizó primero la matriz polimérica y se impregnó posteriormente en ella el extractante. En el caso del compuesto alquilfosforado, el extractante se adicionó directamente durante la síntesis. Ambos tipos de microcápsulas permitieron extraer eficientemente los iones metálicos desde las soluciones acuosas, mediante un proceso de adsorción química basado en la reacción de intercambio iónico entre los cationes a extraer y los hidrógenos ácidos de ambos extractantes. Respecto al empleo de los silicatos de magnesio nano-estructurados, estos fueron preparados mediante un método simple y de bajo costo a partir de Na_2SiO_3 y $\text{Mg}(\text{OH})_2$, generando una nano-estructura de carácter básico que permite remover los iones metálicos mediante los grupos hidróxilos y poli-silanoles generados en su síntesis. Se procedió a caracterizar física y químicamente ambos tipos de compuestos (las microcápsulas y los nano-silicatos) mediante diferentes metodologías analíticas, procediéndose posteriormente a realizar con ellos pruebas de adsorción metalúrgicas, contactándolos con soluciones acuosas contenedoras de los iones metálicos a adsorber, bajo diferentes condiciones experimentales. Las pruebas con las microcápsulas se realizaron tanto en reactores discontinuos en *batch*, como mediante el empleo de columnas continuas empacadas con las microesferas. En este caso, se efectuaron también pruebas de desorción (*stripping*) de los metales desde ellas, mediante contacto con soluciones concentradas de H_2SO_4 . Las pruebas de extracción con los compuestos nano-estructurados se efectuaron solamente en reactores discontinuos. Como resultado global se puede indicar que ambas metodologías resultaron ser muy eficientes, presentando particularidades cada una de ellas, que las tornan alternativas promisorias en el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados.

SUMMARY

Integrated application of nano-structured magnesium silicate and microencapsulated- extractants for treatment of an acid mine water

Two methodologies of extraction or removal of heavy metals (namely Cu(II) and Zn(II)) from aqueous acid solutions that simulate a mine wastewater were studied. The employed methodologies were a) microencapsulation of non-specific extractants in polymeric matrices and b) the use of magnesium silicate nano-structured. With respect to the use of microcapsules, it was necessary to synthesize a porous solid matrix by using an in situ radicalary polymerization process using commercial monomers styrene and ethylene glycol dimethacrylate and the extractants LIX 860 N-IC (a chelating hydroxioxime for Cu) and PC-88A (an alkylphosphonic compound for Zn). In the case of the oxime, the first step was synthesize the polymeric matrix being the extractant impregnated later. In the case of the alkylphosphonic compound, the extractant was added directly during the synthesis. With both types of microcapsules was possible to extract efficiently the metallic ions from the aqueous solutions by means of a chemical adsorption process (chemisorption) based on the ion exchange reaction between the cations to remove and the protons of both extractants.

With respect to the use of nano-structured magnesium silicate, these were prepared by means of a simple and low cost method by reaction of sodium silicate and magnesium hydroxide generating a basic nano-structure that permit to remove metallic ions by means of the hydroxyl and poly-silanols groups generated in their synthesis. Both type of compounds - the microcapsules and the silicates - were characterized from a physical and a chemical point of view using different analytical methodologies. Afterwards, it were conducted several metallurgical sorption tests of microcapsules and nano-structured magnesium silicates by contacting them with aqueous solutions containing the metallic ions, under different experimental conditions. The tests with microcapsules were carried out using reactors *in batch* and employing continuous columns packed with microspheres. In this case, it were also conducted metal-desorption (stripping) experiments from the microcapsules by contacting the metal-loaded microcapsules with concentrated solutions of H₂SO₄. As global result can be indicated that both methodologies turned out to be efficient, presenting each of them certain particularities that make them as real promissory alternatives for treating of industrial wastewaters polluted with heavy metals.

1. INTRODUCCION

Dentro de todas las actividades industriales chilenas, la minería es quizás el rubro más importante y beneficioso para el sustento del país, pero asimismo a partir de los múltiples aspectos positivos que conlleva, también genera inmensas fuentes de contaminación como son a) los residuos líquidos generados entre otros, en procesos de lixiviación, extracción por solventes y de flotación, b) la acumulación de desechos sólidos a partir de muchos procesos electro y piro-metalúrgicos c) y también los originados por la generación natural de aguas o drenajes ácidos de mina (DAM) [1,2]. En general, las aguas residuales líquidas de procesos mineros y de cualquier proceso químico industrial presentan al menos dos grandes tipos de problemas ambientales, siendo uno de ellos su fuerte acidez como también la presencia de muchos metales pesados disueltos o suspendidos, varios de ellos tóxicos y peligrosos que aunque en muchos casos se encuentran relativamente diluidos, suelen sobrepasar las normas ambientales de descarga a cuerpos de agua, los cuales pueden llegar incluso a contaminar napas subterráneas por simple difusión y percolación.

Este tipo de soluciones acuosas residuales de procesos industriales son el objeto de estudio de esta Memoria de Título y del Proyecto de Investigación, bajo el marco en el cual se desarrolla, de hecho en Chile todas las industrias y compañías mineras deben regirse por la Norma de Emisión para la Regulación de Contaminantes asociados a las Descargas de Residuos Líquidos a Aguas Marinas y Continentales Superficiales, conocido como Decreto Supremo N° 90 del Ministerio de la Secretaría General de la Presidencia [3]. Dicha norma dicta la cantidad máxima de metales, aniones y otras especies contaminantes posibles a eliminar a los cuerpos de aguas continentales y marinos, en concentraciones en las cuales no causen perjuicios a la población ni al ecosistema. A causa de esta norma, ha sido relevante encontrar métodos para poder disminuir y mitigar todos los problemas generados por este tipo de industrias y faenas mineras, muchas de las cuales sobrepasan habitualmente las normas permitidas. Esta búsqueda progresiva incluye métodos químicos, físicos y biológicos o la combinación de algunos de ellos, cuyo fin último es la eliminación de los polutantes tóxicos y/o el aprovechamiento de aquéllos que presenten valor económico.

Dentro de los métodos utilizados específicamente para eliminar concentraciones variables de metales o también para separarlos selectivamente cuando presentan valor económico, podemos encontrar entre otros, diversos métodos químicos usados ampliamente a nivel práctico industrial como son la extracción por solvente (SX)[4], el intercambio iónico mediante resinas sólidas (IX) [5,6], el empleo de la metodología de membranas líquidas soportadas en fase sólida [7] o las membranas líquidas emulsionadas o surfactantes [8, 9] y el uso de resinas impregnadas con solventes con grupos funcionalizados [10]. Otros métodos convencionales de remoción de iones metálicos desde riles industriales son la precipitación química [11], los procesos de coagulación diseñados básicamente para remover sólidos coloidales, y los de adsorción con sustancias naturales o sintéticas mediante mecanismos de sorción física y/o quimisorción como también de biosorción [12-20]. Sin embargo todas ellas presentan ventajas en su empleo, pero también presentan algunas desventajas y/o limitaciones. En la Figura 1 se presenta un esquema de aplicación de algunos de los procesos señalados, en función del rango de concentración de los metales en solución donde serían aplicables. Por ejemplo, el intercambio iónico (IX) y los procesos de adsorción serían los métodos más comunes y efectivos para la extracción de metales desde soluciones muy diluidas a soluciones medianamente concentradas [21].

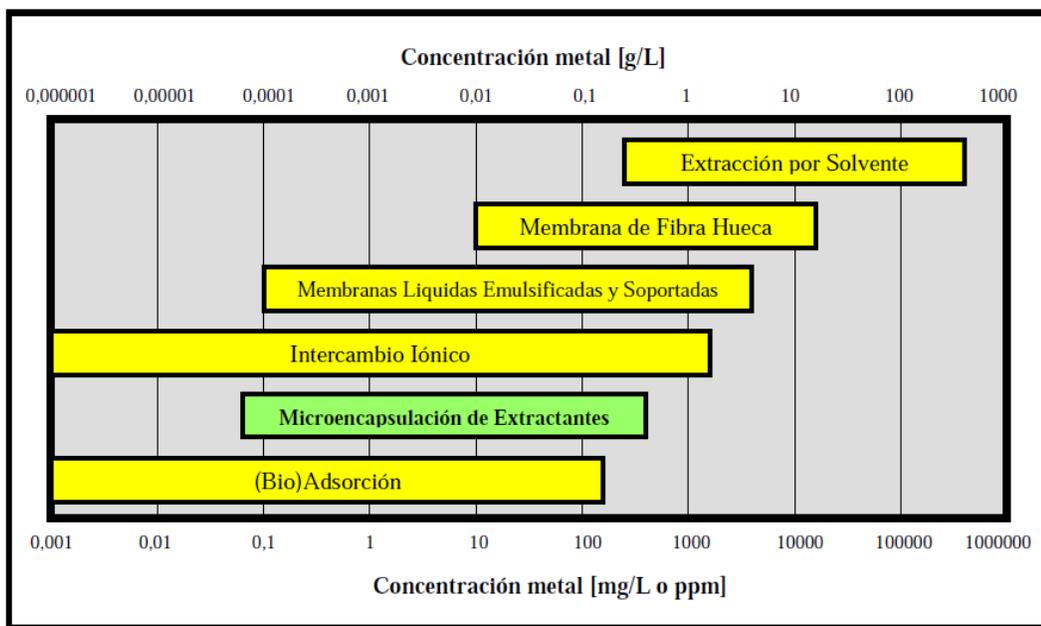


Figura 1. Rangos operacionales de extracción de metales con diferentes metodologías

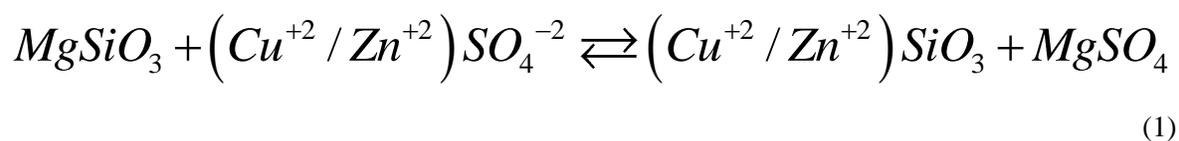
En particular, los métodos de biosorción que se basan en el empleo de biopolímeros naturales o microorganismos que actúan mediante mecanismo del tipo intercambio iónico, serían altamente elegibles, por no introducir contaminantes secundarios [22], sin embargo sólo serían idealmente aplicables a soluciones muy diluidas, en el rango bajo 20-40 mg/L de metal, lo cual obliga a efectuar etapas de pretratamiento mediante procesos convencionales de tipo específicos.

En esta Memoria de Título desarrollada en el Laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia de esta Facultad, en el marco del Proyecto Fondecyt N°1100151, se propone estudiar dos metodologías nuevas de remoción y/o recuperación de metales pesados disueltos en soluciones acuosas, la de **microencapsulación de extractantes** y la del empleo de **materiales nano-estructurados** con propiedades extractivas.

La microencapsulación de extractantes corresponde a la síntesis de matrices poliméricas de alta porosidad que retienen en su interior extractantes líquidos comerciales de uso habitual en la minería. La preparación de las microcápsulas (MC) se realiza siguiendo un método sencillo y a partir de monómeros de bajo costo [23, 24]. La extracción de los iones metálicos desde las soluciones acuosas mediante MC sería gobernada por un mecanismo de adsorción y desorción química (quimisorción), que incluiría etapas de transferencia de masa mediante difusión de los metales en la solución acuosa y/o al interior de las microesferas y la etapa de reacción química entre los iones metálicos y el extractante embebido en la matriz polimérica [25]. Seguida a la etapa de adsorción de los metales en la microcápsulas, procede el mecanismo de desorción de los metales mediante su retroextracción o *stripping* con soluciones acuosas apropiadas.

Alternativamente al empleo de MC, en esta Memoria se considera el estudio de la síntesis y aplicación de **silicatos de magnesio nano-estructurados**, preparados mediante un método simple y de bajo costo, a partir de silicato de sodio e hidróxido de magnesio, generando una estructura de tipo nano-compuesto de carácter básico que permite por un lado remover los iones metálicos mediante los grupos hidróxilos y poli-silanoles generados en su síntesis, y que además permitirían la remoción de varios aniones, tales como sulfatos, cloruros, molibdatos, carbonatos, incluso fosfatos, mediante su reacción con los iones Mg^{2+} generados durante su preparación [26-28]. Esta etapa del estudio está considerada para el segundo año de desarrollo de este proyecto de investigación. El mecanismo de extracción

de los iones (cationes y aniones) desde las soluciones acuosas a tratar mediante los silicatos nano-estructurados, estaría basado por un lado, en el gran área superficial que ofrecerían al proceso extractivo, dado sus tamaños de partícula. Sin embargo, también ocurriría mediante mecanismos de adsorción física a través de esferas de hidratación como también mediante mecanismos de adsorción química, entre otros, mediante intercambio iónico (IX), basado en el reemplazo de los iones a extraer de la solución a tratar por aquellos de los nano-silicatos de Mg(II), de acuerdo a la siguiente reacción para la extracción de los iones Cu(II) y Zn(II):



Se incluye en esta Memoria además de la síntesis, también el estudio de caracterización física y química de ambos tipos de compuestos (las microcápsulas y los silicatos nano-estructurados) mediante diversas metodologías, procediéndose posteriormente a realizar con ellos, pruebas exploratorias de adsorción metalúrgica por contacto con soluciones acuosas contenedoras de ellos, en diferentes concentraciones y condiciones de acidez.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo General

Estudiar la aplicación de las metodologías de microencapsulación de extractantes y el empleo de silicato de magnesio nano-estructurado, para la remoción de los iones Cu(II) y Zn(II) desde soluciones acuosas complejas que simulan un agua residual de mina.

2.2. Objetivos Específicos

- Estudiar la síntesis de microcápsulas poliméricas en base a los monómeros estireno/etilenglicol-dimetacrilato y los extractantes LIX 860 N-IC (una β -hidroxioxima) y PC-88A (compuesto organofosfónico).
- Caracterizar química, física y morfológicamente las microcápsulas preparadas.
- Sintetizar mediante un método simple silicato de magnesio nano-estructurado, a partir de silicato de sodio e hidróxido de magnesio.
- Caracterización química, física y morfológica del silicato de magnesio nano-estructurado.
- Realizar pruebas de extracción de los iones Cu(II) y Zn(II) desde soluciones acuosas mediante silicato de magnesio nano-estructurado y las microcápsulas sintetizadas y analizar el efecto de las diferentes variables químicas y físicas que afectan el proceso.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Materiales y Equipos

3.1.1. Reactivos

3.1.1.1. Reactivos Inorgánicos

- **Acido sulfúrico:** reactivo de concentración 96% y densidad 1,84 g/mL, Merck, utilizado para ajustes de acidez de las soluciones polimetálicas de alimentación.
- **Acido clorhídrico:** reactivo Merck concentrado al 37% de densidad 1,19 g/mL, usado para preparación y síntesis de nano-compuestos junto a los respectivos hidróxidos.
- **N_{2(g)}:** gas de alta pureza, 99,999%, suministrado por AGA a emplear durante la síntesis de las microcápsulas.
- **Sales Merck para la preparación de las soluciones polimetálicas:**
 - CuSO₄·5H₂O
 - ZnSO₄·7H₂O
 - FeSO₄·5H₂O
 - Fe₂(SO₄)₃
 - MgSO₄
 - MnSO₄·4H₂O
 - Na₂SO₄
 - NiSO₄·6H₂O
 - CaSO₄·2H₂O
 - NH₄NO₃
 - NaCl
 - Na₂MoO₄·2H₂O
- **Silicato de Sodio (Na₂SiO₃):** usado en forma de solución para la preparación del silicato de magnesio nano-estructurado. Su composición es 26,5% SiO₂, 10,6% Na₂O y el resto es agua para conformar la sal soluble.
- **Mg(OH)₂:** sólido blanco de peso molecular 58,3 g/mol usado para la conformación del silicato de magnesio nano-estructurado en conjunto con acido clorhídrico.

3.1.1.2. Reactivos Orgánicos

- **Estireno (S):** reactivo tóxico e irritante, elaborado por ALDRICH con una pureza del 99%. Monómero cuyo peso molecular es de 104,41 g/mol. Su estructura química se presenta en la Figura 2.

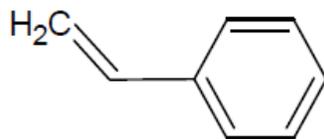


Figura 2. Estructura química del monómero estireno

- **Etilenglicol-dimeta-acrilato (EGDMA):** reactivo tóxico e irritante, elaborado por ALDRICH con una pureza del 98% e inhibido con 100 mg/L MEHQ. 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 mm Hg. Su estructura química se presenta en la Figura 3.

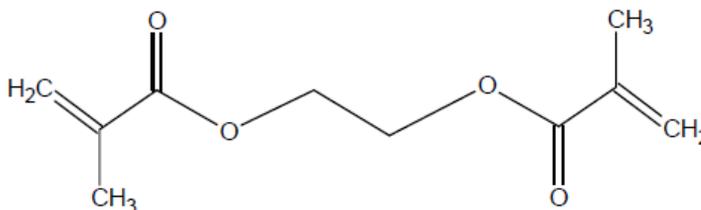


Figura 3. Estructura química del monómero etilenglicol-dimeta-acrilato

- **LIX 860 N-IC:** 5-nonilsalicilaldoxima [C₁₆H₂₅O₂N], tiene un peso molecular igual a 305,2 g/mol y una viscosidad de 130 cp a 30 °C. En el presente estudio se ocupa como extractante orgánico del tipo ácido quelante selectivo del ion metálico Cu(II). Su estructura se puede ver en la Figura 4.

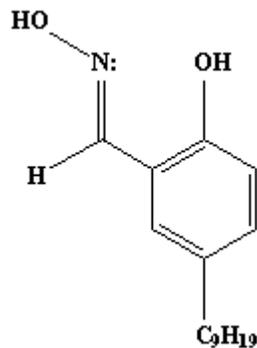


Figura 4. Estructura química del LIX 860 N-IC

- **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 $Zn(II)$. Su estructura se aprecia en la Figura 5.

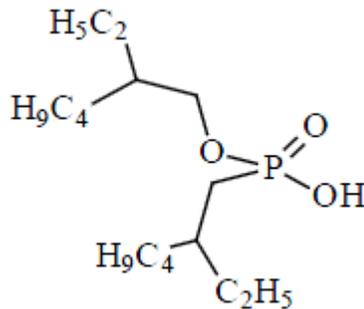


Figura 5. Estructura química del PC-88A

- **Goma Arábiga:** suministrada por SUDELAB, usada como dispersante polisacárido en la polimerización de las microcápsulas.
- **Peróxido de Benzoilo:** reactivo tóxico e irritante, elaborado por ALDRICH grado USP con una pureza del 75% (25% agua). Su peso molecular es de 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 6.

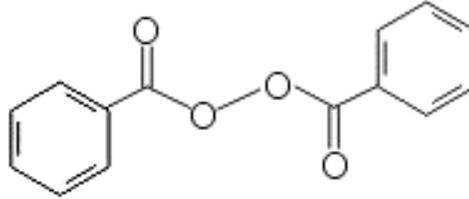


Figura 6. Estructura química del peróxido de benzoílo.

- **Diclorometano (CH₂Cl₂):** reactivo elaborado por Merck de grado de laboratorio con un 99,5% de pureza, empleado en este estudio como solvente durante la síntesis de algunas matrices poliméricas. Su peso molecular es de 93 g/mol y posee una densidad de 1,33 g/L. Se encuentra estabilizado con 2-metil-2-buteno.
- **Tolueno (C₆H₅CH₃):** este reactivo es elaborado por J.T. Baker de grado para análisis en HPLC con densidad 0,87 g/L, peso molecular de 92,14 g/mol y un punto de ebullición de 110 °C. Utilizado como solvente durante la síntesis de las microcápsulas.
- **Acetileno (C₂H₂):** gas de combustión mezclado con aire, usado en las determinaciones mediante absorción atómica.

3.1.1.3. Soluciones Acuosas

Durante el desarrollo del trabajo se prepararon distintas soluciones de acuerdo a la naturaleza del estudio. Los valores de pH que se indican corresponden a valores iniciales de las respectivas soluciones:

- **Soluciones Monometálicas:**
 - [Cu(II)] = 90 mg/L pH= 4,00
 - [Zn(II)] = 80 mg/L pH= 2,00 y pH= 5,00
- **Soluciones Bimetálicas:**
 - [Cu(II)] = 90 mg/L / [Zn(II)] = 80 mg/L a pH = 3,50

- **Tabla 1: Soluciones Polimetálicas:**

Especie	Concentración [mg/L]
Cu(II)	90
Zn(II)	80
Fe(II)	50
Fe(III)	50
Mg(II)	100
Mn(II)	105
Na(I)	220
Ni(II)	2,5
Ca(II)	320
NO ₃ ⁻	6
Cl ⁻	35
MoO ₄ ²⁻	2
SO ₄ ²⁻	7 [g/L]

Tabla 2: pH inicial de soluciones acuosas	
Al usar MC/LIX 860 N-IC	Al usar MC/PC-88A
2,00	0,40
3,50	1,30
5,50	2,00
	3,50
	5,50

Tabla 3: pH inicial de soluciones acuosas al emplear silicatos de magnesio
1,50
3,50
5,50
7,00
9,00
11,00

3.1.2. Equipos e instrumental analítico utilizado

Balanza Analítica: Precisa 125 A, modelo 300-9251/F, Swiss Quality

Balanza granataria: AND EK-1200 A.

Agitador Mecánico (*shaker*): agitador de tipo orbital provisto con baño termostático Polyscience, el cual se presenta en la Figura 7.

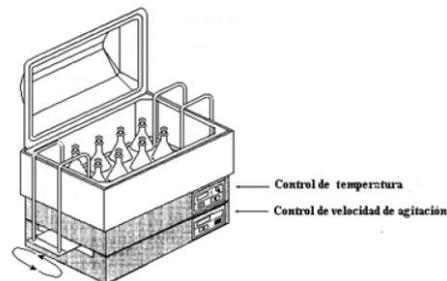


Figura 7. *Shaker* de agitación para estudios en batch

- **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 en una proporción aproximada 5 / 2, a una longitud de onda específica para cada metal a cuantificar ($\lambda_{\text{Cu}} = 324,8 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Zn}} = 213,9 \text{ nm}$)
- **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 Porosimetría (Tamaño de partícula, 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.

3.2. Síntesis de las Microcápsulas

La preparación de las microcápsulas se realizó mediante polimerización en suspensión vía radicales libres de los monómeros estireno y el monómero entrecruzante etilenglicol-dimeta-acrilato, en una proporción 25/75 en peso observada como apropiada en estudios anteriores [24]. Una fase acuosa compuesta de 4.000 g de agua y 45 g de goma arábiga se dispuso en un reactor de vidrio, el cual se burbujea en forma permanente con gas N_2 de forma de lograr una atmósfera inerte y se calienta hasta 50°C aproximadamente, manteniendo además una agitación constante de alrededor de 40 rpm. Esta fase acuosa constituye la fase continua, sobre la cual se agrega una fase orgánica (fase dispersa)

conformada por 8,33 g de estireno, 58,30 g de etilenglicol-dimeta-acrilato y 16,66 g de peróxido de benzofl, el iniciador de la reacción de polimerización, todos disueltos en 120,8 g de tolueno. En el caso de la síntesis de las microcápsulas contenedoras del extractante alquilfosfónico PC-88A, este compuesto también se incluye en la fase orgánica (53,41 g), quedando inmovilizado en ellas como resultado de la reacción *in situ*. A continuación, se procede a aumentar la temperatura de reacción hasta alcanzar aproximadamente los 70°C y a aumentar la velocidad de agitación a 400 rpm, de forma de asegurar un buen contacto entre ambas fases participantes. La reacción se mantiene durante 3 h bajo estas condiciones, tras lo cual se detiene y se deja enfriar hasta 40°C, momento en el cual se filtran al vacío las microcápsulas resultantes mediante un embudo Buchner, colectándolas en papel filtro N° 2 Whatmman, dejándolas secar durante un periodo de 1 a 2 días a temperatura ambiente.

Sin embargo cuando se prepararon las microcápsulas con el extractante quelante LIX-860 N-IC, dado el riesgo de degradación de la β -hidroxioxima por efecto de la temperatura al poseer dos grupos hidroxilos vecinales que pueden sufrir deshidratación, la matriz polimérica de las microcápsulas se sintetizó en ausencia de este extractante, procediendo a impregnarlo posteriormente. Con tal propósito, se contactan una determinada cantidad de microcápsulas con el extractante quelante usando CH_2Cl_2 (diclorometano) como solvente, procediendo luego a aumentar la temperatura y manteniendo una agitación mecánica de forma de conseguir la total evaporación del solvente utilizado. De esta forma se logra la incorporación del extractante en la estructura porosa de las microcápsulas dada la hidrofobicidad de éstas. Finalmente el calor permite que el diclorometano escape de las cavidades porosas por evaporación, quedando el extractante puro ocluido y adherido a la matriz polimérica.

3.3. Caracterización de las Microcápsulas

Uno de los análisis más necesarios en la caracterización de las microcápsulas es la **determinación cuantitativa de la cantidad de extractante inmovilizado en las microcápsulas**. Respecto al compuesto quelante LIX-860 N-IC, se determinó mediante balance de material durante el proceso de impregnación, conociendo la masa inicial de microcápsulas a impregnar, la masa de extractante a incorporar en la matriz polimérica y la

masa seca de microcápsulas y extractante retenido en ellas medido después de la impregnación.

Respecto al contenido del extractante ácido organofosforado PC-88A, se empleó el siguiente método de titulación potenciométrica: 1,0 gramo de microcápsulas se mezclaron 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.

El rendimiento de microencapsulación (RM) del extractante PC-88A se determinó utilizando la siguiente ecuación (2),

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

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 obtenida experimentalmente en gramos y m_{PC-88A} corresponde a la cantidad total del extractante que fue agregado durante la síntesis expresada en gramos. Dichas titulaciones se basan en el salto de potencial al estar protonado/deprotonado el grupo fosfónico, pasando de un potencial positivo a uno negativo indicando que en el punto de inflexión es el momento de equivalencia o de total reacción.

Respecto a la caracterización física de las microcápsulas, se efectuó por un lado, análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), con el propósito de tener una imagen de su morfología y de la apariencia de su superficie.

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. Por último, se hicieron estudios de porosimetría BET en un sorptómetro de N₂ en un equipo Micromeritics ASAP 2010, con el fin de determinar parámetros físicos que caracterizan los poros de un determinado tipo de MC.

3.4. Síntesis de Silicato de Magnesio Nano-estructurado

El procedimiento es bastante sencillo y se basa en la mezcla de hidróxido de magnesio suspendido en agua destilada y una solución de HCl al 33%, en un reactor grande que permita altas velocidades de agitación sin provocar derramamientos por formación de vórtice [26]. La mezcla se mantiene intensamente agitada mediante un agitador mecánico de hélice y con control de velocidad en rpm. Permanentemente se lava y se arrastran los sólidos acumulados en la pared y en el agitador con un mínimo de agua hacia la suspensión. A continuación se adiciona rápidamente la solución de silicato de sodio y una cantidad adicional de agua destilada, resultando en la inmediata precipitación de los silicatos nano-estructurados cuyo contenido es de aproximadamente de 35 g SiO₂ disuelto/kg de mezcla. Se sigue mezclando fuertemente por 5 minutos para lograr una buena mezcla, procediendo luego a reducir la velocidad de agitación manteniendo la suspensión resultante agitada suavemente por 4 a 6 horas. Luego la mezcla se deja decantar por 12 h. Antes de filtrar, se agita suavemente la suspensión. Durante la filtración se lava con agua hasta obtener una torta húmeda, la cual es lavada con una solución dispersante de 2-etoxietanol (o alternativamente etanol) de forma que las nano-partículas se refuercen y dispersen. Finalmente se secan los sólidos obtenidos a 110°C hasta estado de polvo.

3.5. Caracterización de los Silicatos de Magnesio Nano-estructurados

Análisis físicos y morfológicos similares a los realizados a las microcápsulas se efectuaron con los silicatos de magnesio nano-estructurados obtenidos. Es decir, se obtuvieron micrografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) 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. Adicionalmente, y considerando la naturaleza de estos compuestos, se sometieron a análisis por 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.

3.6. Prueba de extracción de metales desde las soluciones acuosas a tratar

Para probar su actividad como extractantes adsorbentes de los iones metálicos Cu(II) y Zn(II) presentes en soluciones acuosas, se realizaron pruebas de adsorción metalúrgica tanto con las microcápsulas obtenidas como con los silicatos de magnesio sintetizados. Las pruebas se realizaron en un agitador de tipo orbital Polyscience con control de temperatura que opera en *batch*.

En el caso de las microcápsulas con los extractantes LIX-860 N-IC y PC-88A, en cada experimento se contactaron 0,2 g de microcápsulas con 25 mL de las respectivas soluciones acuosas en estudio (mono, bi y polimetálica) a 30°C y durante el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. Posteriormente y con el propósito de determinar el contenido de los iones metálicos en las soluciones acuosas residuales, denominadas comúnmente refino de extracción, se procedió a separar de ellas las microcápsulas supuestamente cargadas con los metales mediante filtración convencional. La concentración de los metales en estas soluciones se efectuó mediante espectrofotometría de absorción atómica en un equipo Perkin Elmer 3110. Por balance de material, se determinó también la cantidad de metal complejado por el extractante y que quedaba retenido en la microesfera. La determinación de la acidez de las soluciones acuosas utilizadas en este parte del estudio se realizó con un medidor de pH OAKTON, provisto de un electrodo de vidrio Ag/AgCl con control de temperatura. Las variables estudiadas en esta parte del estudio fueron básicamente la concentración de los metales en las soluciones y su acidez inicial. La cantidad de metal extraído se determinó mediante la ecuación (3):

$$q = \frac{V \cdot (C_a - C_e)}{M} \quad (3)$$

donde q representa precisamente la masa de metal adsorbida en el sólido y expresada en $[\text{mg}_{\text{metal extraído}} / \text{g}_{\text{MC utilizada}}]$, V corresponde al 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.

Igualmente es posible calcular el % de extracción de cada metal (%Ex) desde las soluciones acuosas de alimentación mediante la ecuación (4),

$$\%EX = \frac{(C_a - C_e)}{C_a} \cdot 100 \quad [\%] \quad (4)$$

Otros experimentos de extracción de los iones metálicos se efectuaron empleando columnas continuas de vidrio empacadas con las diferentes microcápsulas, experimentos que permiten conocer información respecto al comportamiento hidrodinámico y de tipo cinético de las MC en este tipo de reactor, el cual es el que debe utilizarse en aplicaciones a mayor escala.

En los experimentos de adsorción metalúrgica con los silicatos de magnesio nanoestructurados, todas las pruebas se realizaron en reactores discontinuo en *batch*, contactando 100 mg de dichos compuestos con las soluciones polimetálicas bajo diferentes condiciones experimentales, en particular haciendo pruebas a distintos pH, buscando determinar el pH óptimo de extracción. En estos experimentos se emplearon las mismas ecuaciones (3) y (4) antes explicadas, para calcular la masa de metal adsorbido y el % de extracción, representando en este caso M, la masa de nano-compuesto utilizado.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1. Síntesis de Microcápsulas

De acuerdo a lo indicado en la sección 3.2, se procedió a sintetizar dos tipos de microcápsulas en base a la misma matriz polimérica, unas conteniendo el extractante alquifosforado PC-88A en las cuales el extractante se inmovilizó durante la síntesis, y las otras con el extractante LIX-860 N-IC el cual fue incorporado posterior a la síntesis de la matriz, mediante un método de impregnación física con ayuda del solvente diclorometano.

Respecto a estas últimas, se obtuvieron dos lotes de producción de MC, produciendo mediante síntesis 77,1 y 79,4 gramos de la matriz polimérica, que significan rendimientos de síntesis del orden de 92,5% y 95,3%, respectivamente. En la Tabla 4 se señalan los reactivos empleados en cada fase y los resultados obtenidos durante la síntesis.

Tabla 4: Síntesis de matrices poliméricas para la encapsulación de LIX-860 N-IC

Reactivos [g]		MC LIX-860 N-IC Lote 1	MC LIX-860 N-IC Lote 2
Fase Continua	Agua	4000	4000
	Goma Arábica	45,00	45,10
Fase Dispersa	Tolueno	120,8	129,97
	Estireno	8,33	8,58
	EGDMA	58,3	58,83
	Peróxido de benzoilo	16,67	16,68
Microcápsulas obtenidas, m _T [g]		77,1	79,4

A continuación se tomaron aproximadamente 26 g de cada lote producido para proceder a impregnarlas con el extractante LIX 860 N-IC y se calculó el porcentaje de impregnación en las MC de acuerdo a sus pesos experimentales y teóricos (ecuación 5), indicado en la Tabla 5.

$$\%MC_{\text{impregnadas}} = \frac{m_{\text{real, MC impregnadas}}}{m_{\text{teórica, MC impregnada}}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (5)$$

Tabla 5: Impregnación de matrices poliméricas con LIX-860 N-IC

	Impregnación Lote 1 (g)	Impregnación Lote 2 (g)
Cantidad de MC sin extractante	25,10	27,70
Masa LIX 860 N-IC	28,95	27,30
Masa MC con extractante	52,06	47,43
Masa teórica MC a producir	54,05	55,00
% MC con extractante impregnado	96,3%	86,2%

Durante la síntesis de la matriz polimérica, un parámetro importante es el control de la velocidad de agitación de las fases dispersa y continua, pues entre otros aspectos regula y controla el rango de tamaños de MC a producir y las características internas, como el grado de porosidad y el diámetro de poro a obtener y en general la reproducibilidad de las microcápsulas a obtener. Sin este control, sería muy difícil analizar y concluir los

resultados posteriores de adsorción de los iones a adsorber en ellas. Efectivamente, en este estudio se controló la velocidad de agitación de la mezcla de los componentes en el reactor de síntesis, en un valor adecuado determinado previamente. El rendimiento de síntesis (RS) informado en la Tabla 5 y en otras de este estudio, se determinó mediante la ecuación (6):

$$RS = \frac{m_R}{m_T} \cdot 100 \quad [\%] \quad (6)$$

donde m_R es la masa medida experimentalmente de las MC obtenidas, m_T representa la suma de todos los componentes de la fase dispersa (fase orgánica), exceptuando al solvente que asumimos que se evapora completamente, correspondiendo al valor de masa total teórico de MC que debería lograrse para obtener un rendimiento de síntesis del 100%. Respecto a la preparación de las microcápsulas con PC-88A, se prepararon varios lotes siguiendo el procedimiento señalado en la sección 3.2, los cuales se informan en la Tabla 6. Se empleó en la conformación de la matriz polimérica una composición de monómeros de 33,3 % de estireno y 66,7 % de EGDMA. De esta forma el extractante alquilfosfónico queda retenido en el interior de las microcápsulas, convirtiéndose en el compuesto químicamente activo en el proceso de adsorción de los metales a extraer, afectando un mayor contenido de él en forma positiva la posibilidad de complejar el ion metálico presente en la solución acuosa de alimentación.

Tabla 6: Síntesis de microcápsulas con el extractante PC-88A.

Reactivos [g]		MC PC-88A Lote I	MC PC-88A Lote II	MC PC-88A Lote III	MC PC-88A Lote IV
Fase Continua	Agua	4000	4000	4000	4000
	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
	EGDMA	62,35	62,49	62,38	62,48
	PC-88A	53,41	53,73	53,39	53,63
	Peróxido de benzoilo	18,50	18,62	18,59	18,46

El procedimiento de microencapsulación del extractante resultó ser muy simple y de alta eficiencia, alcanzándose en todos los casos rendimientos de síntesis superiores al 95%. Si bien es posible variar la proporción estireno/EGDMA en la preparación de la matriz polimérica, la empleada está en el rango recomendado. Una mayor proporción de estireno –

más hidrofóbico que EGDMA - redundando en una pérdida de él o de su polímero que se va formando durante la reacción de polimerización, dado cierto grado de solubilidad que presenta en el solvente orgánico utilizado durante la reacción del proceso. Por otra parte, EGDMA favorece la producción de una estructura polimérica ramificada, como una red tri-dimensional porosa, actuando así como un eficiente agente entrecruzante. Se asegura así la formación de una matriz polimérica suficientemente hidrofóbica que retiene los extractantes en su interior, sin permitir la entrada de las soluciones acuosas a tratar durante la etapa de adsorción metalúrgica, pero que es suficientemente flexible que permite la necesaria difusión de las especies en o desde su interior. Además, este monómero presenta también una mayor reactividad con otros monómeros - como estireno utilizado en esta Memoria -, comparada con otros compuestos entrecruzantes, como por ejemplo divinilbenceno utilizado en estudios anteriores [25], produciendo una estructura polimérica sólida estable y adecuada para encapsular el extractante.

4.2. Caracterización de Microcápsulas

En esta parte del estudio, se procedió a caracterizar química y morfológicamente las microcápsulas obtenidas. El primer análisis que es necesario realizar es la cuantificación de los extractantes PC-88A y LIX 860N-IC que han sido microencapsulados. Este valor permitirá establecer una relación entre la cantidad de extractante disponible en la MC para el proceso de adsorción de los iones metálicos a extraer y la máxima capacidad extractiva de cada tipo de MC. Respecto a la cuantificación del extractante LIX 860N-IC, considerando que este compuesto fue impregnado después de la síntesis de las MC, se asume que la mayor parte del extractante agregada a las microesferas queda retenida en ellas, determinándose la cantidad efectivamente retenida mediante balance de material. Los resultados logrados se observan en la Tabla 5. Se aprecia que en ambos casos la impregnación fue muy eficiente, quedando la hidroxioxima efectivamente retenida en forma muy estable en la matriz polimérica.

Respecto a la cuantificación del extractante PC-88A, esta se realizó mediante curvas de titulación potenciométrica, de acuerdo a lo expresado en el punto 3.3 de esta Memoria. En las Figuras 8 y 9 se muestran las curvas de titulación logradas para las microcápsulas obtenidas en dos lotes de producción, en función de la cantidad de solución de NaOH

empleada en la valoración del extractante ácido. Se observa una muy buena reproducibilidad en las distintas valoraciones.

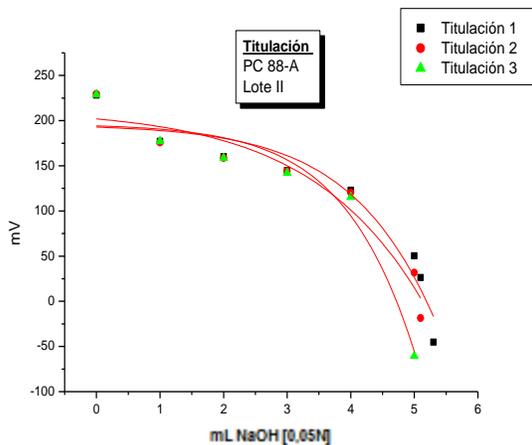


Figura 8

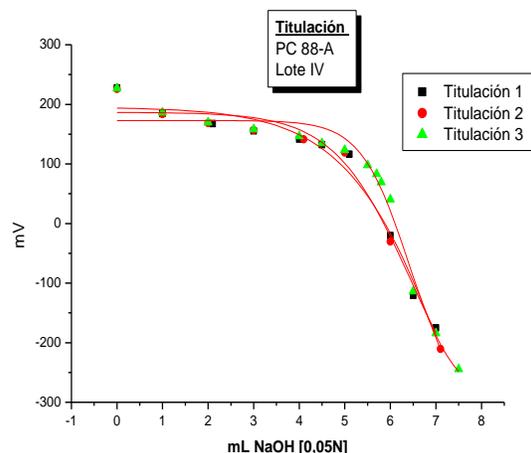


Figura 9

**Curvas de Titulación de PC 88-A con NaOH 0,05 N.
Figura 8: Lote II; Figura 9: Lote IV**

En la Tabla 7 se muestra el volumen gastado de base en cada valoración y el % de extractante encapsulado en cada uno de los lotes de microesferas sintetizados. Es claro que a medida que se aumenta la cantidad de microcápsulas obtenidas, una misma cantidad de extractante utilizada en la síntesis se distribuye en una mayor masa de microesferas, obteniéndose un contenido menor del compuesto alquilfosfónico por unidad de masa de la matriz polimérica. Sin embargo, es posible pensar que si una cantidad mínima suficiente de extractante es empleada en la síntesis, este compuesto quedará inmovilizado en una alta proporción de la estructura porosa de las microcápsulas obtenidas.

Tabla 7: Cuantificación del extractante PC-88A en las microcápsulas poliméricas

Lote	Vol _{Promedio} mL	g PC 88-A usado	MC _{Obtenida} g	mol NaOH=mol PC 88-A	$\frac{\text{mol PC}}{\text{g MC}}$	$\frac{\text{g PC 88-A}}{\text{g MC}}$	%RM
I	5,80	53,41	88,82	1,45E-03	1,446E-03	4,430E-01	73,66
IV	5,94	53,63	99,61	1,485E-03	1,478E-03	4,527E-01	84,09

Donde %RM representa el % de extractante efectivamente microencapsulado.

Respecto a la morfología de las microcápsulas sintetizadas, para cada una de las obtenidas se procedió a analizarlas mediante microscopía de barrido electrónico de alta resolución (SEM), realizada en el equipo JEOL, JSM 6380LV. En general todas las microcápsulas resultaron ser de una clara forma esférica, altamente porosas y de superficies rugosas, lo que facilita la inmovilización del extractante en ellas y beneficia el número de sitios de adsorción para la reacción entre el extractante embebido en la matriz polimérica y el metal que difunde desde la solución acuosa. En la Figura 10 se presentan micrografías de microcápsulas P(S-EGDMC), es decir preparadas en base al copolímero estireno/etilenglicol-dimeta-acrilato pero sin extractante, previas al proceso de impregnación del compuesto quelante LIX-860 N-IC.

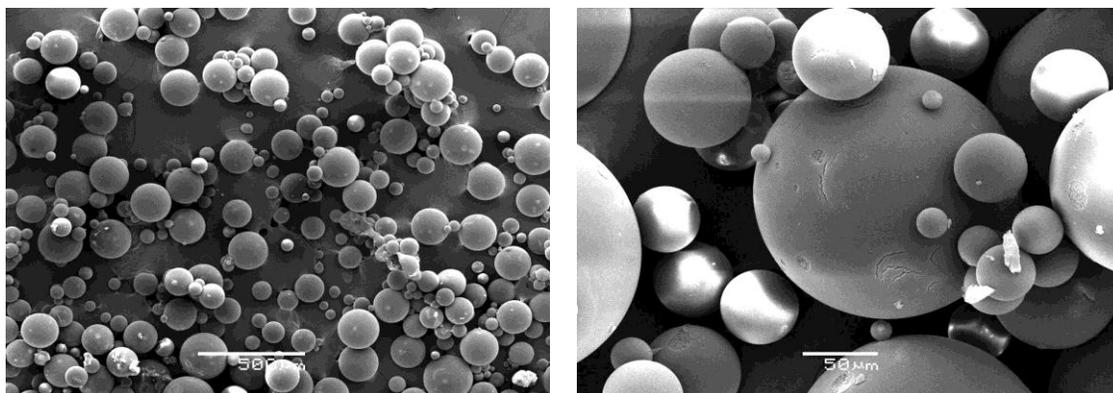


Figura 10: micrografías de microcápsulas P(S-EGDMA), sintetizadas sin extractante

Se observa, además de su clara esfericidad, una distribución estrecha de tamaños, en un rango variable entre 20 a 200 micrones. A su vez, en la Figura 11 se observan micrografías SEM de las mismas microcápsulas con el extractante impregnado y una sección transversal interior de una de ellas en la cual se aprecia su porosidad.

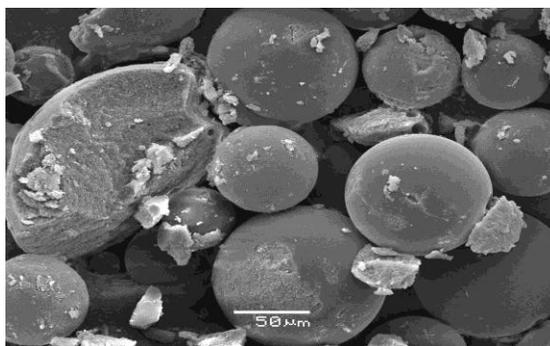


Figura 11: Microcápsulas de P(S-EGDMA) con el extractante quelante impregnado.

También es importante indicar la necesidad de impregnar con una cantidad adecuada de extractante por masa de microcápsula sintetizada, pues un exceso de la oxima puede quedar adherida en la superficie de las microesferas, obstruyendo parte de su superficie rugosa, perdiendo así parte de la actividad como adsorbentes de estas estructuras.

En la Figura 12 se presenta el análisis mediante microscopía electrónica de barrido, de microesferas poliméricas que retienen en su interior el extractante ácido alquilfosfónico PC-88A. La imagen de la izquierda muestra la clara geometría esférica de ellas y la de la derecha se observa un detalle de su superficie porosa y rugosa.

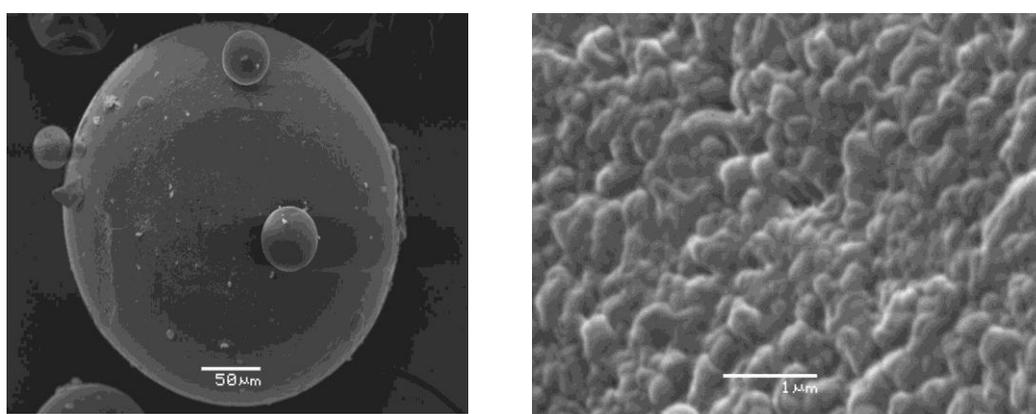


Figura 12: Microcápsulas de P(S-EGDMA) con el extractante PC-88A

Los resultados de los análisis de porosimetría mediante isothermas BET efectuadas en el equipo de sorptometría de N_2 a 77K se presentan en la Tabla 8, en la cual se presentan valores de superficies BET, diámetro de poro y volumen total de poro.

Tabla 8: Análisis de porosimetría de las microcápsulas

MC _(S-EGDMA) / Extractante Orgánico	S_{BET} (m^2/g)	D_p (nm)	$V_{total\ poro}$ (cm^3/g)
MC/PC 88-A	35,02	45,02	0,426
MC/ PC 88-A _{post extracción}	17,11	28,25	0,122
MC/LIX 860 N-IC	6,36	43,14	0,014

De la tabla se puede determinar que las microcápsulas con el extractante fosfónico incorporado durante la síntesis, resultaron ser de mayor superficie y mayor volumen de

poro, que las obtenidas con el extractante hidroxímico en base a la misma matriz polimérica, pero impregnado a las MC posterior a su preparación. Esto permite predecir por un lado que las primeras debieran poseer un mejor comportamiento como adsorbentes al ofrecer una mayor área al contacto con la solución contenedora de los metales, y que además, como podrían contener un mayor volumen de extractante en su interior, su capacidad de carga de los iones metálicos debiera también resultar ser superior. También se puede observar que en el caso de MC con PC-88A, antes y después de un proceso de extracción, los valores de área superficial, diámetro promedio y volumen total de poro disminuyen una vez que se encuentran cargadas con el metal, hecho explicable probablemente a que la efectiva adsorción de los átomos metálicos en sus poros, reducen el área superficial y el volumen de poro disponibles a la adsorción, situación que se debiera revertir una vez ocurrida el proceso inverso de desorción de los metales complejados con los extractantes mediante agentes retro-extractores apropiados.

Adicionalmente a estas determinaciones, y como una forma de poder analizar y caracterizar el comportamiento de los poros de las microcápsulas y las eventuales variaciones que estos podrían sufrir tras haber actuado como sitios activos durante la adsorción de los iones metálicos pesados considerados en este estudio, se realizaron pruebas isotérmicas de variación de volumen adsorbido de las MC en función de la presión relativa aplicada. En la Figura 13 se presentan las respectivas curvas de adsorción y desorción generadas. Las isothermas observadas son coherentes con los resultados de los análisis de porosimetría, dado que las MC con mayor volumen adsorbido de gas (volumen de poro) son aquéllas con el extractante PC 88-A. Es relevante notar que las isothermas de adsorción siguen una forma definida aumentando constantemente el volumen de gas adsorbido alrededor de una presión relativa igual a 1, después de lo cual y al momento de la desorción del fluido empleado desde los poros de las microesferas, éstas no regresan necesariamente siguiendo la misma curva respecto a la inicial, sino que lo hacen siguiendo una curva diferente. Este fenómeno se denomina histéresis y la sufren los poros cuando van liberando muy lentamente el volumen del gas adsorbido. En general altos niveles de histéresis son característicos de poros irregulares y no uniformes, acentuándose la diferencia entre ambas curvas (adsorción-desorción). Sin embargo en la Figura 13 se observa curvas muy similares para las diferentes microcápsulas, lo que corresponde a los

grados de histéresis mínimas, lo que indica que los poros de nuestras microcápsulas son muy regulares y que no sufrirían variaciones estructurales después de su empleo en ciclos sucesivos como adsorbentes. De hecho, pruebas realizadas con las mismas microcápsulas en repetidos ciclos de adsorción-desorción de metales desde las soluciones acuosas estudiadas, demuestran que las microcápsulas no pierden actividad como adsorbentes, hecho que permitiría su empleo en aplicaciones industriales.

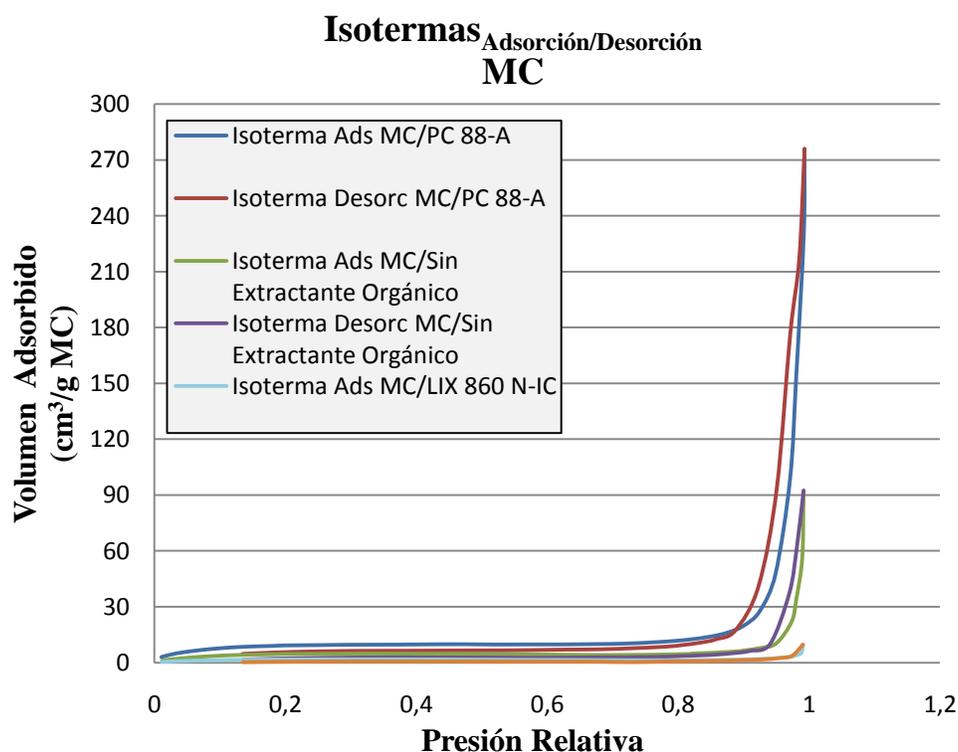


Figura 13: Isotermas de Adsorción/Desorción de microcápsulas mediante sorptometría de N₂

Se realizó además un estudio de distribución del tamaño de poro de las microcápsulas sintetizadas, de forma de comprobar la homogeneidad o no de su estructura. En la Figura 14 se presentan los resultados observados para microcápsulas con y sin extractante,

graficándose volúmenes de adsorción, parámetro que refleja la capacidad del poro de retener el gas en su interior, en función del tamaño de poro.

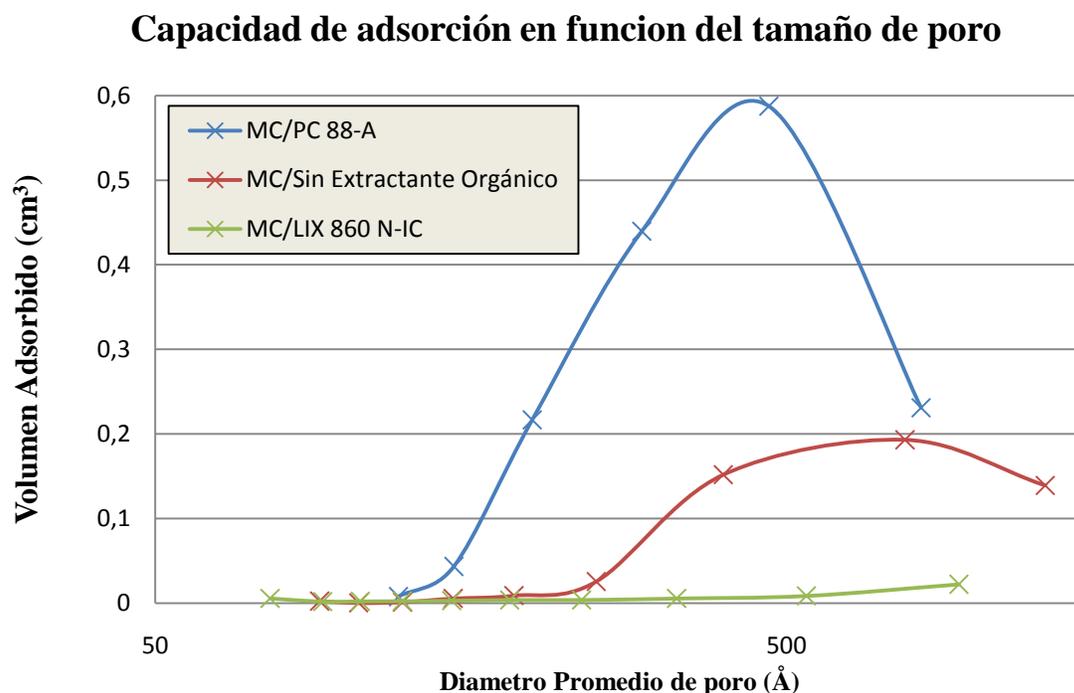


Figura 14: Estudio de distribución de tamaño de poros de las microcápsulas

De la Figura 14 se desprende la siguiente información: correlacionadamente con los resultados indicados anteriormente, son las microcápsulas con el extractante alquilfosfónico (PC-88A) las que presentan un mayor volumen de gas adsorbido en los poros, alrededor de los 400 a 500 Å. Es notoria también la diferencia respecto a la misma matriz polimérica sin extractante, las cuales también adsorben prácticamente en el mismo rango. Se observa además que a medida que aumenta el diámetro de poro, la adsorción de N_2 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. Se aprecia también que las microcápsulas obtenidas mediante impregnación del extractante quelante LIX-860 N-IC presentan adsorciones muy pequeñas, indicando probablemente que en este caso que el volumen de poro es más pequeño, consistente con los resultados de la Tabla 8, resultando el extractante más bien adherido sobre la superficie de la matriz polimérica que embebido en la estructura porosa de las MC. Es probable que durante la impregnación del extractante en las MC mediante el empleo del solvente diclorometano a

40 °C, se provoque una alteración de la estructura de las microcápsulas obtenidas. Este hecho demostraría la conveniencia o ventaja de poder sintetizar las microesferas mediante polimerización radicalaria con el extractante *in situ*, proceso en el cual el solvente de la reacción se va eliminando a medida que las MC se van sintetizando.

Complementariamente, pruebas realizadas relativas al análisis del tamaño de partículas de las microesferas en un equipo Malvern Mastersizer Hydro 2000 MU, indicaron que tanto las microcápsulas sintetizadas con el compuesto PC-88A como las impregnadas con la oxima, presentan un rango de diámetros de partícula que va entre los 20 µm a los 200 µm, muy similares y con una distribución de diámetro de partícula razonablemente estrecha. Estudios anteriores realizados en este laboratorio, demuestran que el tamaño de microesferas producidos resultan ser inversamente proporcionales a la velocidad de agitación de las fases participantes durante la síntesis [29].

4.3. Síntesis de Silicato de Magnesio Nano-estructurado

Siguiendo el procedimiento experimental indicado en detalle en la sección 3.4 de esta memoria, se procedió a preparar tres lotes de producción de silicato de magnesio, variando la velocidad de agitación de la primera etapa, es decir la de mezcla del hidróxido de magnesio suspendido en agua y la solución de HCl al 33%, en un rango entre 425 a 1000 min⁻¹ (rpm). En los tres casos, la velocidad de agitación de esta mezcla con el silicato de sodio se mantuvo prácticamente constante alrededor de un valor de 1000 rpm. En la Tabla 9 se presentan los resultados alcanzados. Se observa que a una mayor velocidad de agitación en la etapa de disolución ácida del Mg(OH)₂, la producción de silicato de magnesio nano-estructurado aumenta en un cierto grado, indicando lo importante que es asegurar una agitación en esta etapa para asegurar una buena disolución de la base en ácido, permitiendo así una apropiada reacción e integración 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 9: Producción de silicatos de magnesio nano-estructurado

	Síntesis I		Síntesis II		Síntesis III	
	agitación primera etapa [rpm]	agitación segunda etapa [rpm]	agitación primera etapa [rpm]	agitación segunda etapa [rpm]	agitación primera etapa [rpm]	agitación segunda etapa [rpm]
	425	1000	650	925	1000	1100
Reactivo						
Mg(OH) ₂ [mg]	10623,3		10612,2		10598,1	
HCl 33% [mL]	7,8		7,8		7,8	
Na ₂ SiO ₃ [mg]	13217,0		13242,8		13214,6	
Masa Obtenida [mg]	13630,8		14211,9		14562,7	

4.4. Caracterización de los silicatos de magnesio nano-estructurado

La caracterización de los silicatos de magnesio obtenidos se realizó combinando diferentes metodologías disponibles en Chile y en Nueva Zelanda. Entre las más importantes está el análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), la cual nos permitió obtener información respecto a la forma de ellos, su estructura y su eventual porosidad. Un ejemplo de las micrografías obtenidas utilizando el microscopio de barrido electrónico modelo JEOL JSM-25SII se presentan en la Figura 15. Corresponde a una muestra de silicato de magnesio lavado con 2-etoxietanol. Se observa una estructura que refleja una morfología más bien amorfa, de relativa porosidad. Análisis hechos en la Universidad de Victoria en Wellington, Nueva Zelanda, por el investigador extranjero participante del proyecto Fondecyt bajo cuyo marco se desarrolla esta memoria, mediante resonancia magnética nuclear ²⁹Si NMR, demuestran que la estructura de los nano-silicatos se pueden relacionar con la del mineral wollastonita, con un esqueleto de platos de tetraedros de silicato con iones magnesio y grupos silanoles, los que actuarían como potenciales sitios de enlace para las diferentes especies iónicas a remover desde las soluciones acuosas a tratar [28]. Se identificarían en él nano-capas de silicatos de espesor variable entre 10-20 nm y con diámetros observables también variables, alrededor de 80-

100 nm, valor que confirma su condición de nano-estructura. Se aprecia una unión intensa entre las partículas, de tipo mineral de mediana cristalinidad.

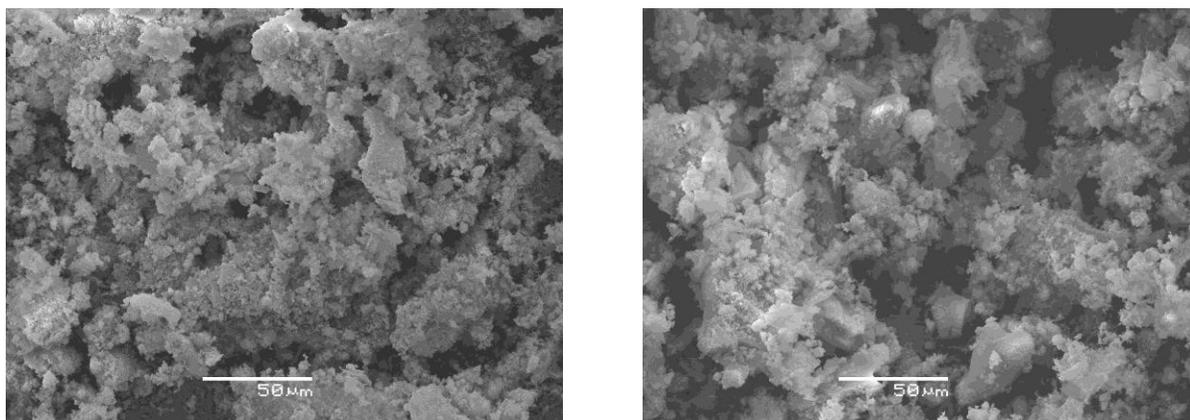


Figura 15: Micrografías SEM de silicato de magnesio nano-estructurado

El otro análisis que puede resultar ser útil para caracterizar los nano-compuestos es el realizado mediante difracción de rayos-X (DRX). Sin embargo los difractogramas obtenidos con el equipo Bruker D8 Advance mostraron que los productos obtenidos, es decir los silicatos de magnesio, son básicamente amorfos, detectándose sólo por su cristalinidad algunos de los reactivos utilizados durante su síntesis. En los difractogramas presentados se observan e identifican cada uno de los *peaks* asociados a un color determinado. Así por ejemplo, los de color verde representan las especie brucita ($Mg(OH)_2$) y los de color rojo a halita ($NaCl$). La intensidad de los *peaks* no representan necesariamente el contenido de las especies en la muestra analizada. En las Figuras 16 y 17 se presentan los difractogramas obtenidos con muestras de dos lotes distintos preparados. A su vez, en la Tabla 10 se resumen las principales señales asociadas a los difractogramas. Es claro en ambos análisis la presencia predominante de brucita, $Mg(OH)_2$, correspondiente a la señal en color verde. Llama la atención la presencia de hidróxido de calcio en la síntesis de silicatos de magnesio, que aunque débil (color azul) se debería principalmente a cantidades traza de ésta sustancia en el reactivo $Mg(OH)_2$ empleado en la síntesis. A su vez, la presencia de halita ($NaCl$) también en una señal muy tenue y podría entenderse también como una impureza de las materias primas empleadas en la

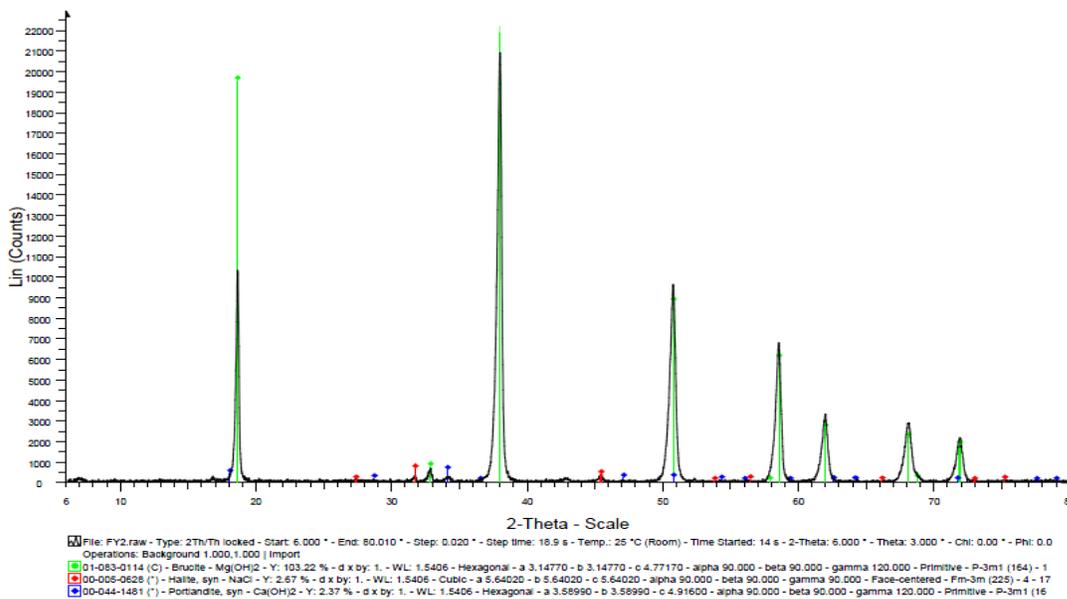


Figura 16: Difractograma de Nano-silicato de magnesio, Lote I lavado con 2-etoxietanol

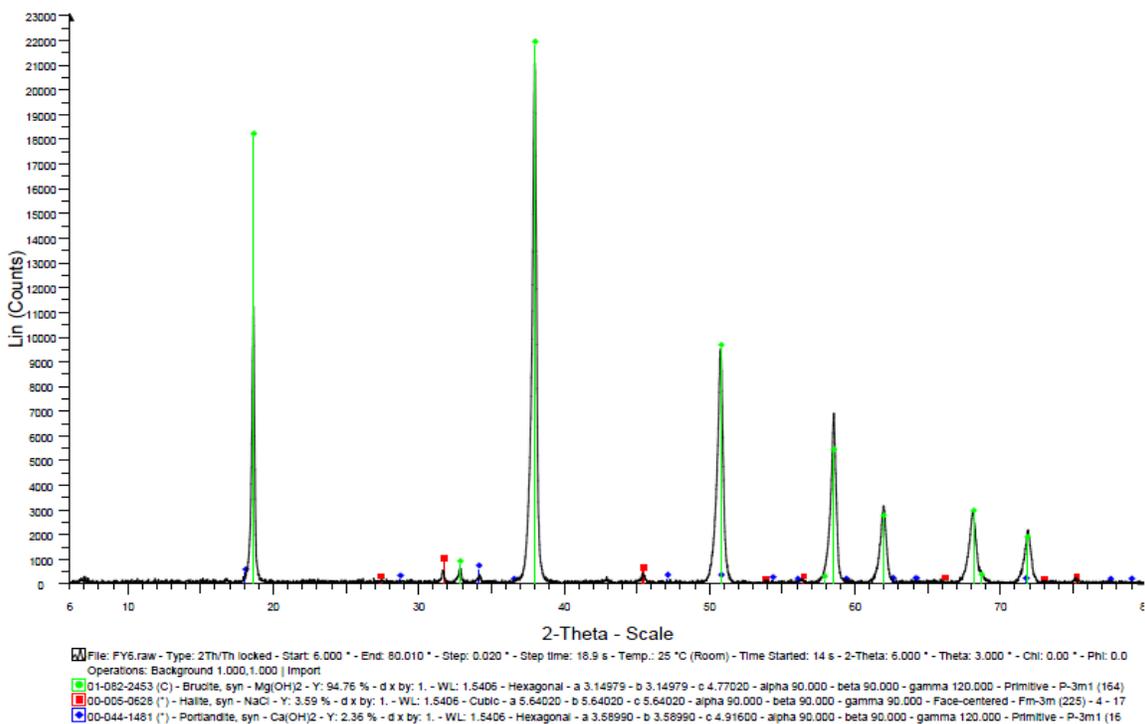


Figura 17: Difractograma de Nano-silicato de magnesio, Lote II lavado con 2-etoxietanol

Tabla 10: Especies químicas observadas mediante análisis por DRX.

Lote	Nombre	Formula
Lote N°1	Brucita	Mg(OH) ₂
	Halita, syn	NaCl
	Portlandita, syn	Ca(OH) ₂
Lote N°2	Brucita	Mg(OH) ₂
	Halita, syn	NaCl
	Portlandita, syn	Ca(OH) ₂

síntesis de los silicatos de magnesio, aunque también podría deberse a formación de este compuesto durante la preparación del nano-compuesto, dada la presencia en el medio de HCl y silicato de sodio. Dado estos resultados, se procedió a realizar nuevas síntesis, controlando de mejor forma los parámetros de reacción y aumentando la cantidad de ácido clorhídrico para favorecer la reacción con el hidróxido de magnesio. En la Figura 18 se muestra uno de los difractogramas obtenidos, observándose que sólo aparece la banda de la brucita (color azul), desapareciendo la de las impurezas. Estos resultados se reprodujeron en forma habitual posteriormente. De todas formas, es claro que el hidróxido de magnesio presenta una mayor solubilidad y movilidad en solución acuosa que el respectivo hidróxido de calcio. Sin embargo el silicato de magnesio obtenido sería más amorfo que el silicato de calcio obtenido en otra Memoria de este proyecto de investigación, el cual si aparece como señal individual en los difractogramas respectivos.

Respecto a los análisis de porosimetría de los silicatos nano-estructurados, estos indicaron un área superficial promedio de 101,2 m²/g claramente mayor al área medida de las microcápsulas. A su vez, se determinó un diámetro promedio de poro de 20,8 nm y un volumen de poro de 0,2588 cm³/g.

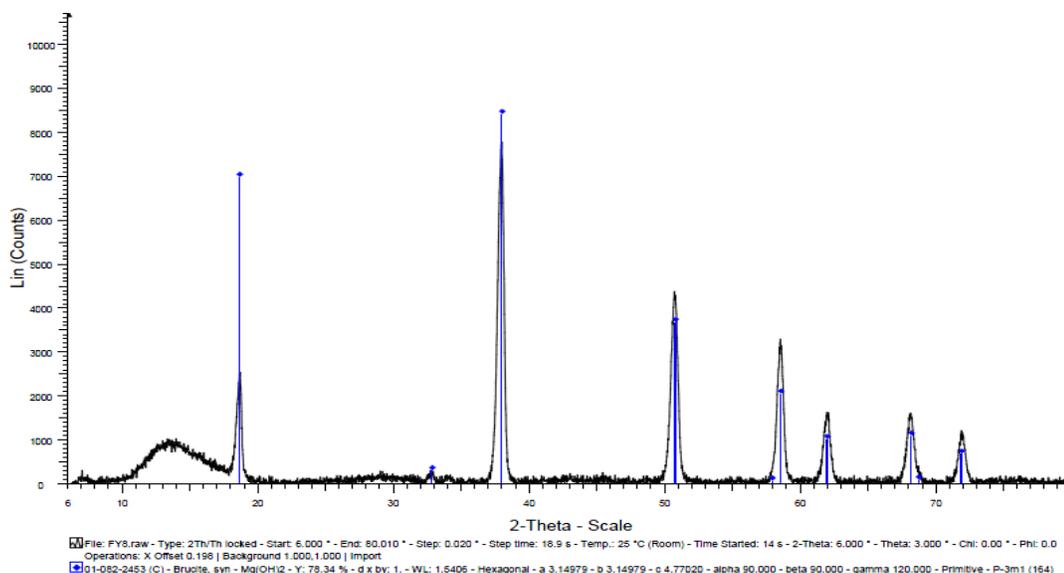


Figura 18: Difractograma de Nano-silicato de magnesio, Lote II lavado con 2-etoxietanol.

4.5. Adsorción de metales desde soluciones acuosas

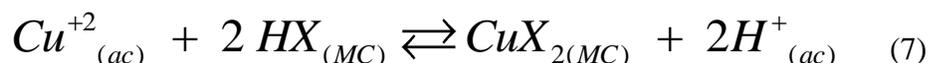
4.5.1. Adsorción mediante Microcápsulas

De acuerdo a lo indicado en la parte experimental de esta memoria, se prepararon básicamente dos tipos de microcápsulas en base a la misma matriz polimérica de estireno y etilenglicol-dimeta-acrilato, correspondiendo una de ellas a las que se inmovilizó el extractante quelante LIX-860 N-IC y otras en las que se encapsuló el compuesto ácido débil PC-88A. Se realizaron algunas pruebas con soluciones puras de cada uno de los metales, otras con soluciones con cobre y cinc y otras con soluciones polimetálicas. En la Tabla 11 se presentan los resultados de varias pruebas de adsorción de Cu(II) con las MC contenedoras de la β -hidroxioxima.

Tabla 11: Adsorción de Cu(II) desde soluciones acuosas con MC con LIX-860 N-IC

	pH _{inic}	Peso MC [g]	Volumen Solución [L]	Cu _{inicial} [mg/L]	Cu _{equilibrio} [mg/L]	q [mg/g]	%Ex
Muestra 1	3,94	0,2001	0,025	89,3	2,00	10,93	97,76
Muestra 2	3,94	0,2016	0,025	89,3	0,94	10,95	98,95
Muestra 3	3,94	0,2003	0,025	89,3	1,23	10,99	98,62
Muestra 4	3,94	0,2019	0,025	89,3	1,01	10,93	98,87
Muestra 5	3,94	0,2014	0,025	89,3	0,83	10,98	99,07

Prácticamente en todos los casos se aprecia un porcentaje muy alto de extracción de Cu(II), alcanzándose valores de adsorción del orden de 10 mg de metal por gramo de microcápsula, valor absolutamente comparable y superior en muchos casos a otros adsorbentes, tanto naturales como sintéticos para este metal [30]. Este extractante quelante embebido en la matriz polimérica de la MC actúa mediante intercambio catiónico con el metal, en base al protón fenólico que posee en su estructura mostrada en la Figura 4 y siguiendo la reacción química:



Donde HX y CuX₂ representan al extractante ácido y a su complejo con cobre, respectivamente. A su vez, los sufijos (ac) y (MC) denotan fase acuosa y la superficie de la microcápsula respectivamente. El complejo formado corresponde a una estructura tipo quelato, en la cual el metal se une a dos moléculas de extractante mediante enlaces covalentes y enlaces covalentes coordinados, tal como se muestra en la Figura 19.

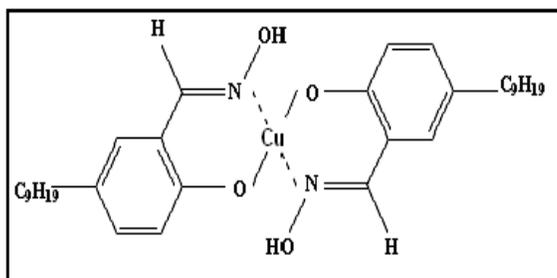


Figura 19: Estructura del complejo LIX 860 N-IC / Cu(II)

Por su parte, en la Tabla 12 se presentan los resultados de adsorción de Zn(II) alcanzados al contactar diferentes muestras de microcápsulas contenedoras del extractante alquilfosónico PC-88A, desde soluciones acuosas cuyo pH inicial era de 2,0 y 5,0, respectivamente. Se observa en general también excelentes rendimientos, particularmente en aquellos experimentos efectuados a pH 5,0, alcanzándose en todos los casos quimisorciones de Zn(II) variables en un rango entre 9,2 y 10,4 mg de metal por g de MC, es decir bastante similares a los alcanzados para Cu(II) con el compuesto quelante.

Tabla 12: Adsorción de Zn(II) desde soluciones acuosas con MC con PC-88A

Lote	pH _{inic}	Peso MC [g]	Volumen Solución [L]	Zn inicial [mg/L]	Zn equilibrio [mg/L]	q [mg/g]	% Ex
Muestra 1	2,00	0,2003	0,025	88,4	5,29	10,37	94,02
Muestra 2	2,00	0,2001	0,025	88,4	5,29	10,38	94,02
Muestra 3	2,00	0,2004	0,025	88,4	5,71	10,32	93,54
Muestra 4	2,00	0,2007	0,025	88,4	13,41	9,34	84,83
Muestra 5	2,00	0,1998	0,025	88,4	14,24	9,28	83,89
Muestra 1	5,00	0,2003	0,025	82,7	0,82	10,22	99,01
Muestra 2	5,00	0,2004	0,025	82,7	1,29	10,16	98,44
Muestra 3	5,00	0,2020	0,025	82,7	2,94	9,87	96,44
Muestra 4	5,00	0,2008	0,025	82,7	0,29	10,26	99,65
Muestra 5	5,00	0,2009	0,025	82,7	0,59	10,22	99,29

Este extractante ácido alquilfosfónico también actúa mediante intercambio catiónico, en base al hidrógeno ácido que posee en su estructura (ver Figura 5) asociado al grupo hidroxilo enlazado al átomo de fósforo. Estudios realizados en investigaciones anteriores en por el grupo de investigación en Hidrometalurgia del Laboratorio de Operaciones Unitarias de nuestra Facultad, han comprobado que este extractante tiende a dimerizar en solventes alifáticos. Sin embargo, en la síntesis de las MC se empleó tolueno como medio de la reacción de polimerización, en el cual también este extractante presentaría un grado de dimerización. Durante la preparación de las microcápsulas, el solvente se evapora completamente por sobre los 60°C, por tanto el extractante quedaría ocluido en la estructura porosa de las microesferas donde reaccionaría 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).

Como una forma de verificar la selectividad de los compuestos LIX-860 N-IC y PC-88A, se realizaron también diferentes pruebas de adsorción con microcápsulas con ambos extractantes desde soluciones que contenían ambos iones metálicos. Los experimentos se realizaron a un pH inicial de 3,53 y concentraciones iniciales de Cu(II) y Zn(II) de 87,4

mg/L y 66,8 mg/L, respectivamente. En la Tabla 13 se presentan los resultados observados para Cu(II) con la hidroxioxima y para Zn(II) con el compuesto alquilfosfónico.

Tabla 13: Adsorción selectiva de Cu(II) y Zn(II) desde soluciones bimetálicas

Cu(II)	Lote	pH	V [L]	Peso MC [g]	Cu inicial [mg/L]	Cu equilibrio [mg/L]	q [mg/g]	Ex (%)
LIX-860 N-IC	Muestra 1	3,53	0,025	0,2038	87,4	3,21	10,33	96,33
	Muestra 2	3,53	0,025	0,2009	87,4	3,05	10,50	96,51
	Muestra 3	3,53	0,025	0,2013	87,4	0,34	10,81	99,61
Zn(II)	Lote	pH	V [L]	Peso MC [g]	Zn inicial [mg/L]	Zn equilibrio [mg/L]	q [mg/g]	Ex (%)
PC-88A	Muestra 1	3,53	0,025	0,2018	66,8	2,02	8,03	96,98
	Muestra 2	3,53	0,025	0,2007	66,8	0,78	8,22	98,83
	Muestra 3	3,53	0,025	0,2019	66,8	0,44	8,22	99,34

Los resultados confirman efectivamente que LIX 860 N-IC es un extractante muy selectivo hacia Cu(II), no observándose prácticamente co-adsorción de cinc y que el extractante alquilfosfónico extrae preferentemente Zn(II) al pH en que se efectuó el experimento. Sin embargo, comparando los valores de “q” [metal adsorbido/masa MC] se observa que la capacidad de adsorción de estas microcápsulas con PC-88A disminuye en un cierto grado al coexistir Cu(II) en solución. Estos resultados muestran también que los extractantes retenidos en la matriz polimérica mantienen en ellas su elevada actividad extractiva, observada originalmente en pruebas de extracción líquido-líquido. A continuación se realizaron pruebas de remoción de Cu(II) con LIX-860 N-IC, con la solución polimetálica descrita en la sección 3.1.1.3 y que simula un agua de mina residual asociada a faenas de minería de cobre. Se realizaron pruebas de adsorción en el rango de pH variable entre 0,4 y 5,5, variando el contenido de Cu(II) de ella en un rango amplio, pero manteniendo constante la concentración de Zn(II). Junto con detectar el rango óptimo de acidez para la extracción de cobre con la oxima quelante, se requiere también conocer el límite de carga o saturación de este metal en las MC con LIX-860 N-IC. Los resultados se presentan en la Figura 20. Se observa por un lado que la adsorción del ion Cu(II) se beneficia en condiciones de acidez por sobre pH 1,2 y que es cuantitativa para contenidos de Cu(II) iguales o inferiores a 250 mg/L. A concentraciones mayores de cobre se observa una menor adsorción de este metal, independiente del contenido de Zn(II) en solución.

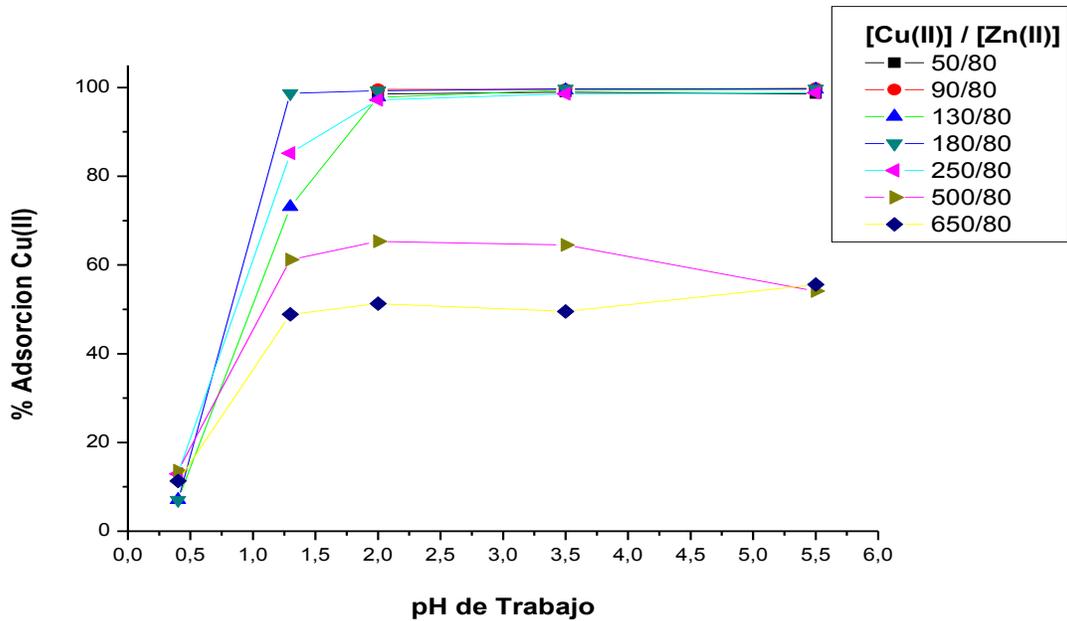


Figura 20: Adsorción de Cu(II) con MC con LIX-860 N-IC desde soluciones polimetálicas en función del pH y del contenido de Zn(II)

Este resultado dice relación con la capacidad de carga de los extractantes inmovilizados en la microcápsulas, relacionadas directamente con la estequiometría de la ecuación química involucrada en el proceso de quimiosorción. A su vez se realizó otro conjunto de experimentos para medir la adsorción selectiva de Zn(II) con el extractante alquilfosfónico desde la solución polimetálica, en función de su acidez y del contenido de Cu(II) presente en ella. En la Figura 21 se presentan estos resultados. Se desprende de esta figura que a diferencia de la selectividad mostrada por el compuesto quelante para cobre, la adsorción de cinc con microcápsulas que retienen en su estructura el extractante PC-88A, alcanza un máximo por sobre pH 3,5. Sin embargo decrece por sobre este valor de pH cuando el contenido de Zn(II) en la solución aumenta por sobre los 80 mg/L, hecho que confirma por la menor capacidad de carga del extractante hacia este ion metálico respecto a lo medido para el par Cu/LIX-860 N-IC. Se confirma también que el compuesto alquilfosfónico presenta también algún grado de co-extracción de otros iones a pH superiores a 3,0, tal como se ha observado en estudios anteriores [31].

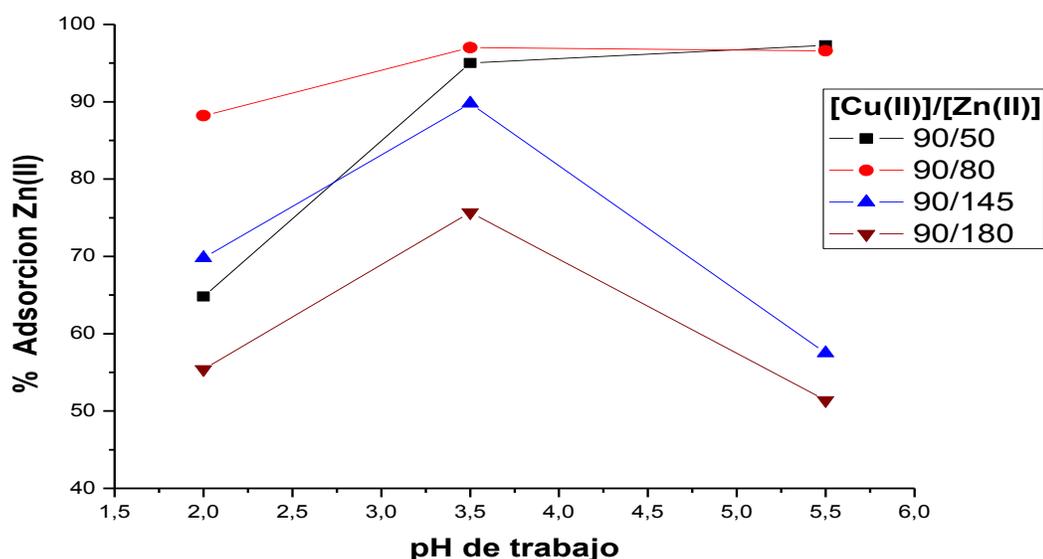
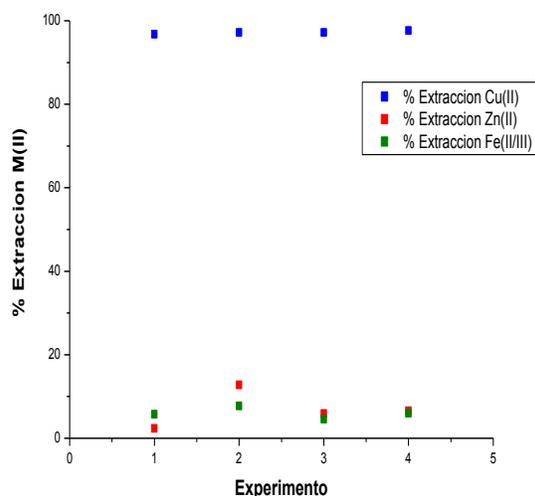
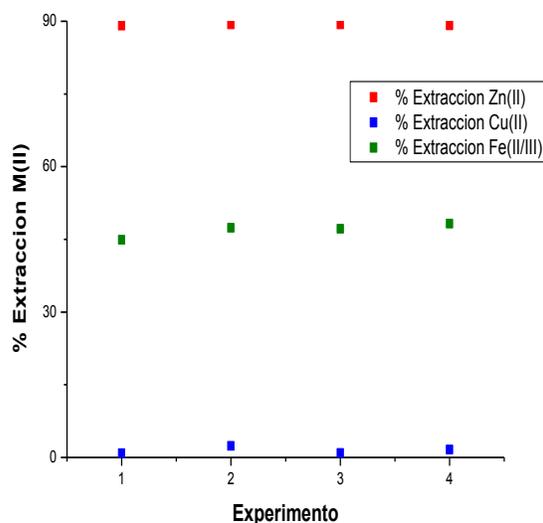


Figura 21: Adsorción de Zn(II) con MC con PC-88A desde soluciones polimetálicas en función del pH y del contenido de Cu(II).

En base a estos resultados, se procedió a realizar experimentos de remoción de estos iones metálicos con ambos extractantes a un pH inicial de 3,5, el cual corresponde a una acidez representativa de muchas soluciones residuales de mina, midiendo la adsorción de Cu(II), Zn(II) y hierro total, es decir la suma de Fe(II) y Fe(III). Al emplear el extractante quelante, las concentraciones de los metales en la solución eran 300 mg/L para Cu, 140 mg/L para Zn y 100 mg/L para hierro. Cuando se emplearon MC con el compuesto alquilfosfónico, los contenidos de los iones metálicos en las soluciones acuosas eran 140 mg/L para Cu, 300 mg/L para Zn y 100 mg/L para hierro, ambos rangos similares a los habituales encontrados en este tipo de soluciones residuales de mina. En la Figura 22 se muestran los resultados alcanzados, en particular a la izquierda con el extractante oxímico y a la derecha con el ácido débil alquilfosfónico. De la Figura 22 se desprende la alta reproducibilidad de los resultados en todos los experimentos. Es claro además que el extractante oxímico presenta una gran selectividad hacia Cu(II), la extracción de este ion es prácticamente cuantitativa observándose una adsorción muy limitada hacia cinc y hierro. Es decir estas microcápsulas podrían ser usadas en forma muy eficaz para remover y recuperar en forma selectiva este metal desde soluciones acuosas.

LIX 860 N-IC, pH= 3,50**PC-88A, pH= 3,50****Figura 22: Adsorción de iones metálicos desde soluciones acuosas con microcápsulas poliméricas, pH inicial =3,50.**

Por otra parte, y confirmando resultados ya señalados en este estudio, en el caso del extractante alquilfosfónico la selectividad fue menos marcada, si bien se logra una muy alta remoción de Zn(II) pero también una importante co-adsorción de hierro. Sin embargo es posible la separación Zn/Cu en las condiciones en que se efectuaron los experimentos. Dependiendo del contenido de los metales y de la acidez de la solución a tratar y de la cantidad de microcápsulas a emplear, es posible remover dos o más metales con estas microesferas, lo que las tornaría interesantes en su empleo de descontaminación desde soluciones polimetálicas. A su vez, otros experimentos en los cuales se han reciclado las MC después de repetidos ciclos de adsorción y desorción de los metales con soluciones apropiadas, reflejan la posibilidad de utilizar las mismas microcápsulas repetidas veces sin que pierdan actividad como adsorbentes.

No hay duda que el empleo de microcápsulas como material adsorbente en tratamiento de aguas obliga a pensar en disponer de reactores continuos. Normalmente los volúmenes de agua a tratar son grandes, independientes del contenido de los metales en solución, lo que hace imposible diseñar reactores-extractores en *batch*. En este sentido, la mejor opción técnica es emplear columnas continuas empacadas con las microcápsulas apropiadas,

normalmente de disposición vertical, con flujos ascendentes de las soluciones a tratar, impulsadas hacia las columnas mediante bombas apropiadas. Es decir, es la misma opción de cómo operan columnas de ablandamiento y/o desmineralización de agua para calderas o las columnas de carbón activado empleadas en el tratamiento de aguas residuales de origen industrial, contaminadas con polutantes orgánicos no biodegradables o trazas de metales pesados tóxicos. Por tanto se procedió a realizar experimentos de adsorción de metales desde las soluciones acuosas mediante columnas empacadas, tanto con MC con LIX 860 N-IC como con microesferas con PC 88-A inmovilizado en sus estructura polimérica porosa. Los experimentos se condujeron a un flujo constante de 2 mL/min, con soluciones acuosas a pH 3,5 y con los siguientes contenidos de metales: $[Cu(II)] = 300 \text{ mg/L}$ y $[Zn(II)] = 140 \text{ mg/L}$. En la Figura 23 se presentan los resultados observados con una columna empacada con microcápsulas contenedoras de LIX-860 N-IC, graficándose en función del tiempo la desaparición del metal desde la solución acuosa, expresada como la razón C_t/C_o , 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. Es lo que se denomina las curvas de paso por la columna (*breakthrough curve*).

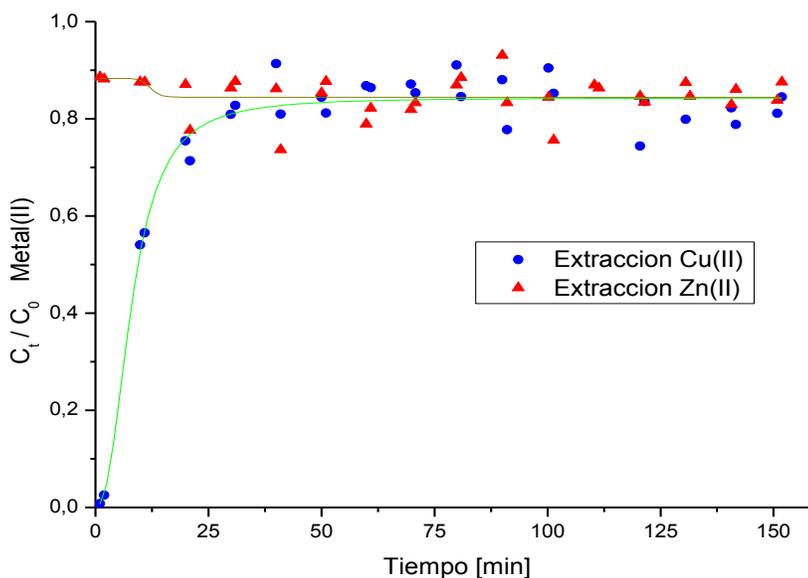


Figura 23: Adsorción de Cu y Zn en columnas continuas empacadas con microcápsulas con el extractante LIX 860 N-IC

Se observa en la Figura 23 que la adsorción de Cu(II) es muy efectiva mientras no se saturan las microcápsulas dispuestas en la columna, prácticamente durante los primeros 25 minutos. A su vez, y coherentemente con los resultados expuestos anteriormente, la extracción de Zn(II) se mantiene permanentemente baja. Sin embargo, tan importante como verificar la capacidad extractiva de estas MC hacia Cu(II), es poder determinar la posibilidad de reutilizar repetidas veces las mismas microcápsulas en diversos ciclos de adsorción-desorción. En efecto, una vez que las MC están cargadas con el metal mediante la reacción química en la etapa de adsorción, el metal se eluye de ellas, tratándolas con soluciones acuosas apropiadas que sean capaces de romper los complejos Cu(II)-LIX-860 N-IC, revirtiendo así la reacción química señalada en la ecuación (5). En este caso, el agente de desorción o *stripping* correspondió a soluciones de H₂SO₄ de concentración 150 g/L, el cual fue seguido de etapas de lavados con agua de las MC descargadas del metal para eliminar el exceso de acidez que pudiese quedar. En la Figura 24 se observan los resultados de remoción de Cu(II) desde las soluciones acuosas con la hidroxioxima, empleando las mismas microesferas en tres ciclos sucesivos de adsorción-desorción. Se observa que la capacidad adsorptiva de las microcápsulas no decrece tras tres ciclos extractivos, incluso a partir del segundo ciclo, la adsorción aumenta un tanto debido probablemente a que después del primer ciclo, las MC están húmedas lo que facilita el contacto entre las fases participantes durante el proceso de adsorción. Experimentos complementarios realizados en este laboratorio confirmaron que las microcápsulas no sufren ningún tipo de degradación, incluso después de varios meses de uso en ciclos adsorción-desorción, lo que permite comprobar lo promisorio de esta metodología de microencapsulación de extractantes en tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados.

Experimentos similares se diseñaron para extraer Zn(II) con microcápsulas con el extractante PC-88A, inmovilizado en su matriz polimérica. En la Figura 25 se muestra la curva de paso por la columna (*breakthrough curve*), confirmándose que este extractante es bastante selectivo para este metal, en las condiciones de acidez en que se realizaron los experimentos. No se observó co-adsorción de cobre, saturándose igualmente las MC con cinc después de 20 minutos aproximadamente, hecho que tiene relación con la masa de MC empacada en la columna y su capacidad de carga de este metal (valor q , Tabla 13).

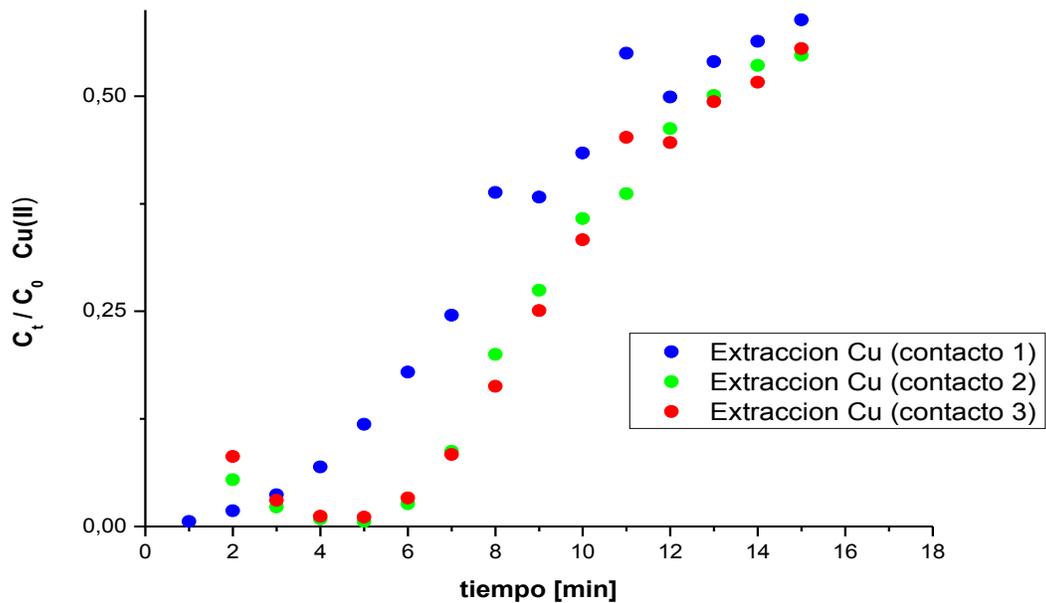


Figura 24: Adsorción de Cu(II) con MC con LIX-860 N-IC en ciclos repetidos

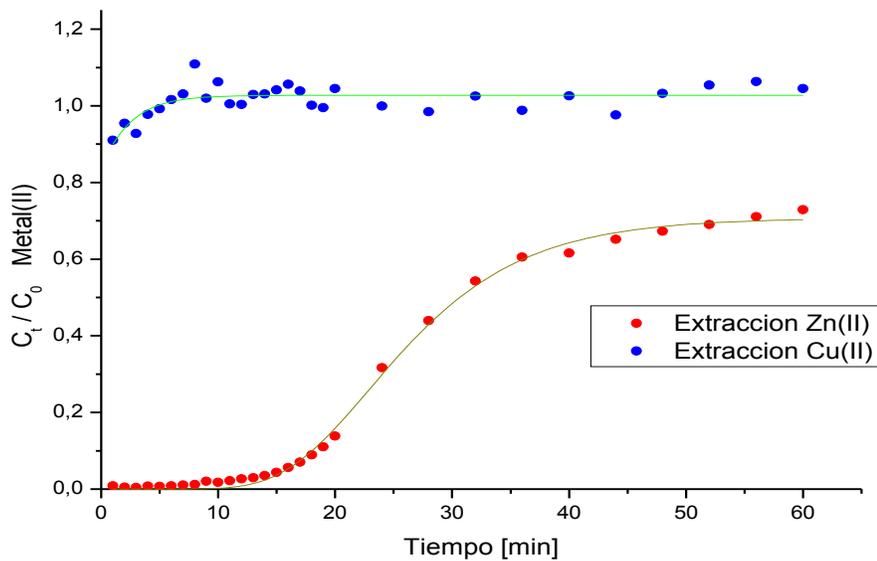


Figura 25: Adsorción de Zn y Cu en columnas continuas empacadas con microcápsulas con el extractante PC-88A.

Con el mismo propósito planteado para el caso de la adsorción de Cu(II) con el extractante quelante, en la Figura 26 se presentan los resultados de contactar diferentes fracciones de las soluciones polimetálicas utilizadas en este estudio, con una masa de microcápsulas contenedoras del extractante alquilfosfónico, en tres ciclos sucesivos de adsorción-desorción ácida-lavado. Se observa que durante los primeros 10 minutos en que las microcápsulas aún mantienen capacidad adsorptiva por no estar saturadas, las curvas coinciden casi en su totalidad, demostrando la posibilidad de reutilizar repetidas veces las mismas microcápsulas, lo que torna promisorio su empleo en aplicaciones industriales.

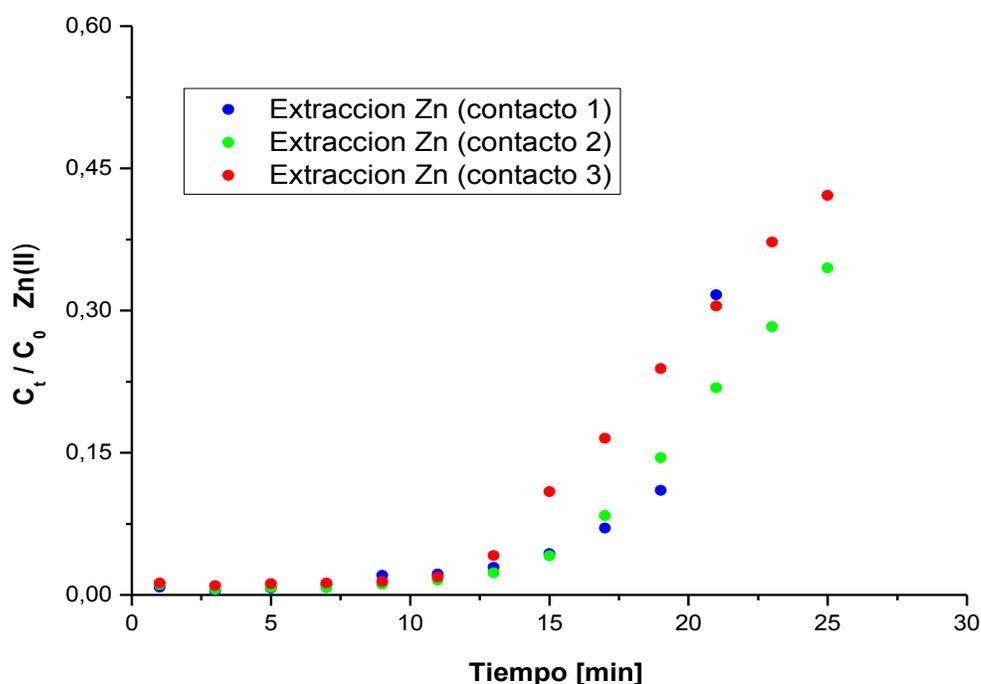


Figura 26: Adsorción de Zn(II) con MC con PC-88A en ciclos repetidos

Respecto al proceso de **adsorción-desorción** de los iones metálicos mediante las microcápsulas que contienen en su interior extractantes apropiados, se postula que se basaría en un mecanismo de transferencia de masa con reacción química, el cual permitiría que los iones metálicos sean separados y concentrados desde la fase acuosa de alimentación hacia una fase acuosa aceptora de retroextracción, de acuerdo al mecanismo esquematizado en la Figura 27. Las etapas del mecanismo serían las siguientes:

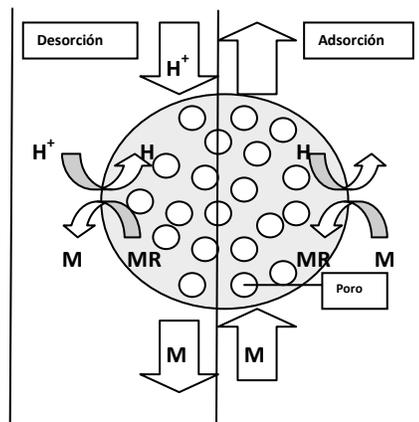


Figura 27: Adsorción y Desorción de un ion metálico M^{2+} , con un extractante ácido HR en una columna que opera por Microencapsulación de Extractantes

Etapa 1: Difusión de los iones metálicos desde la solución acuosa de alimentación hacia la superficie externa de las MC.

Etapa 2: Formación del complejo metal-extractante por reacción del metal en la superficie de la MC con el extractante retenido en la MC.

Etapa 3: Difusión del complejo metal-extractante formado hacia el interior de la MC.

Etapa 4: Ruptura del complejo metal-extractante en la estructura porosa de la MC por contacto con la solución de retroextracción.

Etapa 5: Difusión del metal liberado hacia el seno de la fase acuosa de retroextracción.

La extracción selectiva o colectiva de uno o varios metales a la vez se asume que ocurriría en la Etapa 2 del mecanismo, al escoger acertadamente extractantes muy afines hacia los metales de interés, permitiendo que sólo estos iones sean adsorbidos. Es claro que la elección del extractante a encapsular y del medio de retroextracción se basan la especiación del metal en la solución acuosa a tratar y en la funcionalidad de los extractantes [32].

Desde un punto de vista cinético, el mecanismo global del proceso de adsorción puede ser controlado:

- 1) Por la difusión del metal en la solución acuosa hacia la superficie de la MC.
- 2) Por la reacción química en la superficie de la MC entre el metal y el extractante, o
- 3) Por la difusión intraparticular del complejo metal-extractante hacia el interior de la MC.

4.5.2. Adsorción mediante Silicatos de Magnesio Nano-estructurados

De acuerdo a los objetivos planteados para el segundo año de este proyecto Fondecyt en el cual está inserta esta Memoria, correspondía realizar pruebas de descontaminación de algunos metales pesados desde soluciones que simulan aguas de mina, mediante los silicatos de magnesio previamente preparados. Se utilizó como solución acuosa inicial la denominada solución polimetálica indicada en la sección 3.1.1.3., la cual contiene básicamente 90 mg/L de Cu(II) y 80 mg/L de Zn(II). Se realizaron experimentos de adsorción a diferentes pH, dentro de un rango ácido, comparando el comportamiento de dos tipos de nano-compuestos cuyo lavado final se había realizado con 2-etoxietanol o etanol. En la Tabla 14 se presentan los resultados alcanzados con diferentes nano-silicatos obtenidos en condiciones diferentes de agitación durante la síntesis.

Tabla 14: Adsorción de Cu(II) y Zn(II) con silicatos de magnesio en medio ácido

	Solvente de lavado	pH=1,37 % adsorción		pH=3,55 % adsorción		pH=5,52 % adsorción	
		Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
Muestra 1	EtOH	100,0	96,2	99,2	96,0	99,6	96,9
	2-etoxiEtOH	99,0	93,2	99,2	94,8	99,5	96,0
Muestra 2	EtOH	97,6	76,1	97,7	92,9	99,5	94,0
	2-etoxiEtOH	99,0	91,6	99,2	92,0	99,6	92,4
Muestra 3	EtOH	99,2	82,5	99,0	91,4	99,2	96,3
	2-etoxiEtOH	99,8	91,4	99,0	96,5	99,1	99,0

Se observa que en general, todos los resultados son bastante satisfactorios, incluso en condiciones de elevada acidez, observándose una mejor adsorción para cobre respecto a cinc. La extracción de Cu(II) es prácticamente cuantitativa en todo el rango de acidez estudiado, no distinguiéndose mayor efecto en el lavado con el alcohol o con el alcohol etoxilado. Si bien es cierto la mayoría de las aguas de mina o soluciones residuales de la minería son más bien ácidas, no es menos cierto que como resultados de algunos procesos unitarios empleados en muchas faenas minero-metalúrgicas, como etapas de flotación, de filtración y lavado de lodos o lixiviaciones en ambiente alcalino, se generan también aguas residuales en medio básico. Esto motivó a realizar experimentos de adsorción en condiciones alcalinas. Es claro que en medio básico muchos metales precipitan,

formándose los respectivos hidróxidos o carbonatos. Así por ejemplo los iones Cu(II) precipitan por sobre pH 4,0 por adición de agentes alcalinizantes como cal (CaO) o NaOH, sin embargo se generan especies hidroxiladas de este metal que no decantan fácilmente, dado su tamaño de partícula o su naturaleza más bien coloidal. Esto produce, por un lado que si bien teóricamente estos iones metálicos pudiesen ser removidos por precipitación desde las soluciones acuosas que los contienen, en la práctica no ocurre, al menos en forma cuantitativa, generándose soluciones aparentemente estables y transparentes, que sin embargo retienen contenidos importantes de este metal en forma semi-solubilizadas, que obviamente no pueden ser descargadas a cuerpos de agua por no cumplir con las normas ambientales. En este sentido, la adición de especies como los silicatos nano-estructurados empleados 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 15 se muestran los resultados logrados. En esta tabla se informan los % de adsorción de ambos metales al pH de equilibrio alcanzado, una vez alcalinizadas las soluciones y adicionado el silicato de magnesio.

Tabla 15: Adsorción de Cu y Zn con silicatos de magnesio en medio básico

	pH=7,04 % adsorción		pH=8,96 % adsorción		pH=11,00 % adsorción	
	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
Nano-silicatos lavados con 2-etoxietanol	99,9	95,1	100,0	93,0	100,0	89,8
	99,9	94,3	100,0	92,0	100,0	88,1
	100,0	93,4	100,0	91,8	100,0	88,0

Se observa en la Tabla 15 que la adición de los silicatos de magnesio preparados en este estudio, provocan efectivamente una precipitación cuantitativa de los contenidos de Cu(II), generándose precipitados fácilmente separables de la solución que los contiene. Sin embargo la adsorción de Zn(II) sobre los silicatos nano-estructurados decrece con el aumento del pH. Este resultado puede relacionarse para este metal, con su comportamiento anfotérico que provoca que los compuestos hidroxilados de Zn, muestren un mínimo de solubilidad alrededor de pH 10, después del cual empiezan a redisolverse. De hecho, entre pH 10 y pH 11, la solubilidad de cinc aumenta en 1 orden.

A continuación se realizaron estudios de saturación de una determinada masa de nano-silicato de magnesio (100 mg), contactándolos con un volumen de 25 mL de soluciones acuosas polimetálicas con contenidos crecientes de iones cobre y cinc, cuyo pH fue ajustado en un valor inicial de 3,5. En la Figura 28 se presentan los resultados determinados en estos experimentos. Se observa en ella que se confirma que la capacidad de adsorción de Cu(II) es mucho mayor a la de Zn(II), alcanzándose la saturación en cobre en un valor alrededor de 3.500 mg/L, siendo de tan sólo de 1.000 a 1.300 mg/L para Zn(II). Considerando el volumen de solución empleado en los experimentos, estos valores experimentalmente determinados representan una adsorción de 0,75-0,88 mg Cu(II)/mg de nano-compuesto y de 0,25 a 0,32 mg Zn(II)/mg de n-MgSiO₃, es decir capacidades de adsorción bastante altas comparadas con otros adsorbentes naturales.

Por un lado, estos resultados podrían explicarse considerando la afinidad de los diferentes iones por los respectivos silicatos, en función de sus radios iónicos y pesos atómicos. En el caso de Cu(II), este ion presenta menores valores respecto a Zn(II), por tanto podría interpretarse que dependiendo del tamaño de partícula de los silicatos nano-estructurados, a menor tamaño del nano-compuesto, mayor es la selectividad hacia cobre, facilitando el intercambio iónico del par iónico Cu²⁺/Mg²⁺ respecto a Zn²⁺/Mg²⁺.

Por otra parte y tal como se plantea en una sección anterior, la estructura de los silicatos nano-estructurados estaría relacionada con la existencia de un esqueleto de platos superficiales, consistentes en silicatos tetraédricos con iones magnesio (II) y grupos hidróxilos y silanoles presentes como potenciales sitios de enlace con los diferentes polutantes a tratar. De hecho, contendría una significativa proporción de grupos hidróxilos -OH y silanoles -SiOH, sitios de enlaces con los metales a remover, permitiendo en este caso la formación de hidróxidos de cobre y de cinc. Normalmente se espera que la disolución de un silicato en agua resulte en un pH básico, con la superficie del silicato cargada positivamente, debido a la presencia de iones Mg(II). Además, a través de los grupos silanoles es posible la formación de enlaces tipo puentes de hidrógeno, que posibilitarían también la remoción de muchas otras especies además de los cationes estudiados en esta memoria. Los hidróxidos de cobre son casi completamente insolubles y los de Zn(II) también, según el pH resultante después del contacto solución/nano-silicato.

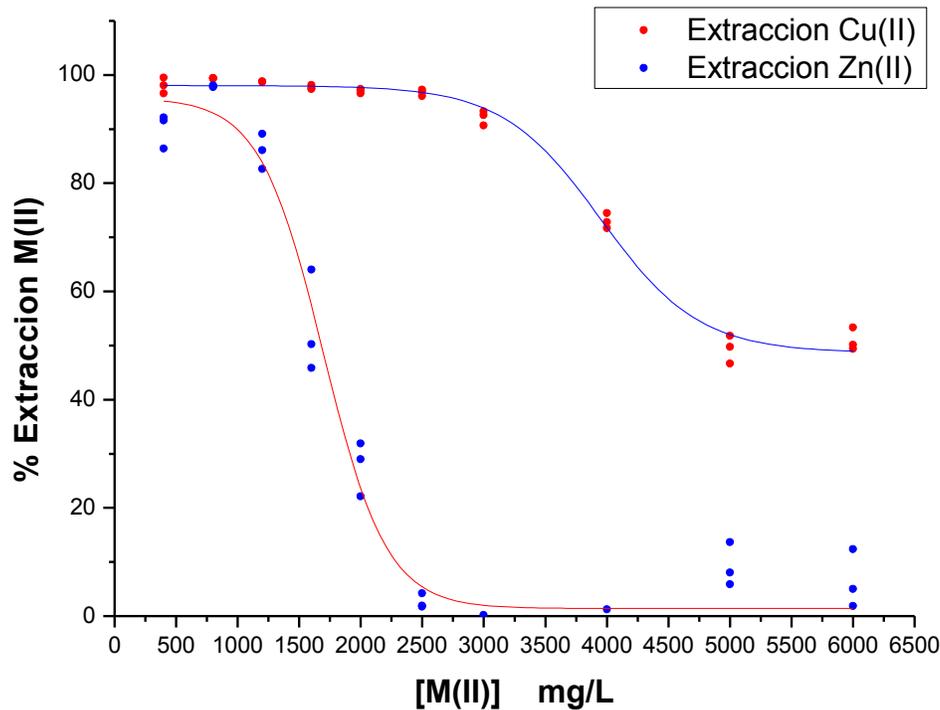


Figura 28: Saturación de Cu(II) y Zn(II) a pH=3,50 con MgSiO₃ nano-estructurado

Cuando se adiciona un silicato nano-estructurado a una solución contendor de estos cationes, los respectivos hidróxidos son formados y el pH de equilibrio de la solución se torna básico. Ocurre finalmente un intercambio catiónico entre el metal adsorbido que pasa a formar parte de la estructura del silicato, liberándose ion magnesio (II) de acuerdo a un mecanismo no completamente elucidado. Se observó además que la adsorción de todos los metales es muy rápida, habiendo diferencias entre ellos, estudio cinético que junto a estudios de equilibrio de adsorción, están siendo estudiados durante este segundo año de proyecto. Sin duda que el uso de nano-silicatos se justifica - respecto a sólo alcalinizar el medio de la solución y provocar la precipitación de los metales como hidróxidos a los mismos pH - pues los silicatos actuarían como un *buffer* o tampón, manteniendo el pH en la región básica, esperándose una remoción varias veces mayor de los metales, que si sólo se usara por ejemplo NaOH, CaO y Na₂CO₃. Es probable que la cinética con silicatos nano-estructurados sea algo más lenta que sólo mediante los álcalis indicados en igual condición de alcalinidad, sin embargo la altísima área superficial que ofrecen permitirían la

existencia de una gran cantidad de sitios activos vacantes para la reacción con los metales favoreciendo su adsorción. Además es probable pensar que la adsorción de estos hidróxidos normalmente amorfos y coloidales, sobre los nano-silicatos se vería favorecida, formándose grandes estructuras de tipo cristalinos fáciles de separar mediante filtración convencional. Sin duda, esta memoria representa un primer paso en estudiar la acción de estos compuestos nano-estructurados en el tratamiento de soluciones acuosas residuales contaminadas, muchas dudas nacen de este estudio las cuales se esperan puedan ser abordadas durante las próximas etapas del proyecto en curso.

5. CONCLUSIONES

De los resultados alcanzados en este estudio y su análisis se concluye lo siguiente:

1. La síntesis de ambos tipos de microcápsulas basadas en la preparación de una matriz polimérica en base a estireno y etilenglicol-dimeta-acrilato con los extractantes PC-88A y LIX-860 N-IC resultó ser muy sencillas y eficientes, alcanzándose rendimientos de síntesis de microencapsulación entre el 93 y el 96 %.
2. La caracterización de las microcápsulas mediante microscopía electrónica de barrido mostró que estas son de forma esférica y de superficie rugosa. El contenido de extractante encapsulado se determinó en el caso del compuesto alquilfosfónico mediante titulación potenciométrica y mediante balance de material para la hidroxioxima, observándose en ambos casos valores del orden de 0,4-0,6 g extractante/g MC.
3. Análisis de porosimetría mediante isothermas BET indicaron una mayor área y un mayor volumen total de poro para las MC con PC-88A, respecto a las que contienen la hidroxioxima quelante. Las curvas isotérmicas de variación de volumen de adsorción-desorción mediante sorptometría de N₂ demostraron que los poros de las MC son muy regulares y que no sufren variaciones estructurales después de uso en ciclos sucesivos como adsorbentes. El tamaño de partícula observado para ambos tipos de MC varió entre 20 µm a 200 µm, presentando una distribución de tamaño razonablemente estrecha.
4. La preparación de los silicatos de magnesio nano-estructurados en base a la reacción de Mg(OH)₂ y silicato de sodio líquido, resultó ser simple y eficiente, observándose una

mayor producción a medida que se aumenta la velocidad de agitación en la primera etapa de la disolución de la base $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en HCl .

5. La caracterización de los compuestos nano-estructurados se efectuó mediante varias metodologías. Los análisis SEM y DRX indicaron que poseen una estructura más bien amorfa, con nano-capas de platos de tetraedros de silicato con iones magnesio y grupos silanoles de espesor de 10-20 nm y diámetros entre 80-100 nm.
6. Respecto al empleo como adsorbentes de metales, las MC con LIX-860 extrajeron $\text{Cu}(\text{II})$ en forma cuantitativa por sobre pH 1,2, midiéndose capacidades de carga del orden de 10,9 mg de metal/g de MC y sin mayor co-adsorción de cinc. A su vez, las MC con PC-88A adsorbieron $\text{Zn}(\text{II})$ en forma muy eficiente, preferentemente desde soluciones débilmente ácidas, midiéndose también valores de q de alrededor de 10,2 mg metal/g de MC, observándose además en este caso un cierto grado de co-extracción de cobre, en particular sobre pH 3,0.
7. Experimentos de adsorción de los iones metálicos con microcápsulas en columnas continuas confirmaron la alta extractabilidad de ellas hacia el metal de interés, alcanzándose grados de saturación en función del contenido del metal en la solución de alimentación. Ciclos repetitivos de adsorción y desorción confirmaron que las microcápsulas no pierden actividad tras su regeneración con soluciones ácidas. El proceso de adsorción de ambos metales con las microesferas estaría gobernado mediante un mecanismo de quimisorción, en base a una reacción de intercambio catiónico.
8. Finalmente, respecto al empleo de silicatos de magnesio nano-estructurados, se midió una excelente remoción de $\text{Cu}(\text{II})$ en todo el rango de pH estudiado. La remoción de $\text{Zn}(\text{II})$ también resultó eficiente, sin embargo menor que la de cobre en medio ácido. La adsorción de este ion metálico decrece con el aumento de la alcalinidad del medio, debido probablemente a la re-disolución que sufren los precipitados de este metal por sobre pH 10. Se midieron a pH 3,5, adsorciones de 0,88 mg $\text{Cu}(\text{II})$ /mg de silicato nano-estructurado y de 0,32 mg $\text{Zn}(\text{II})$ /mg de silicato nano-estructurado, las cuales ocurrirían mediante la formación de los respectivos hidróxidos de Cu y Zn asociados a la existencia de grupo hidroxilos y silanoles del nano-compuesto y en base al intercambio catiónico de estos metales con los átomos de Mg presentes en la estructura de los nano-compuestos. Los silicatos actuarían como un *buffer* o tampón, manteniendo el pH en la

región básica, posibilitando una extracción mucho mayor de iones metálicos respecto a usar sólo un precipitante alcalino.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Valenzuela F., Araneda C., Vargas F., Basualto C., Sapag J., *Chem. Eng. Res. Des.*, **87**, 102-108 (2009).
- [2] Sheoran A., Sheoran V., *Miner Eng*, **19**, 105-116 (2006).
- [3] Comisión Nacional del Medio Ambiente, D.S.N° 90/2000 del Ministerio Secretaria general de la Presidencia de la República, Chile (2000).
- [4] Valenzuela F., Andrade J., Sapag J., Tapia. C., Basualto C., *Miner. Eng.* **8**, 893-904 (1995).
- [5] Blanchard G., Maunaye M., Martin G., *Water Res.*, **18**, 1501 – 1507 (1984).
- [6] Hamdaoui O., *J.Hazard. Mater.*, **161**, 737-746 (2009).
- [7] Valenzuela F., Basualto C., Tapia C., Sapag J., *J. Membr. Sci.*, **155**, 163-168 (1999).
- [8] Valenzuela F., Cabrera J., Basualto C., Sapag J., *Sep. Sci. Technol.*, **42**, 363-377 (2007).
- [9] Basualto C., Poblete M., Marchese J., Ochoa A., Acosta A., Sapag J., Valenzuela F., *J. Braz. Chem. Soc.*, **17**, 1347-1354 (2006).
- [10] El-Sofany E., *J. Hazard. Mater.*, **153**, 948–954 (2008).

- [11] Meunier N., Drogui P., Montané C., Hausler R., Mercier G., *J. Hazard. Mater.*, **137**, 581-590 (2006).
- [12] Kakitani J., Hata T., Kajimoto T., Imamura T., *J. Environ. Qual.*, **35**, 912-917 (2006).
- [13] Cortina J., Miralles N., Sastre A., Aguilar M., *React. Funct. Polym.*, **32**, 221-228 (1997).

- [14] Dutta S., Mohapatra P., Ramnani S., Sabharwal S., Das A., Manchanda V., *Desalination*, **232**, 234-241 (2008).

- [15] Clearfield, Inorganic Ion Exchange Materials, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, Florida, 1982.
- [16] Amphlett, C.B., Inorganic Ion Exchangers, Elsevier, Amsterdam, 1964.
- [17] Khan A., Alam M., *J. Anal. Chim. Acta*, **504**, 253-264 (2004).
- [18] Abou-Mesalam M., El-Naggar I., *J. Nucl. Sci. Appl.*, **35**, 95–105 (2002).
- [19] Kamio E., Matsumoto M., Valenzuela F., Kondo K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 2266-2272 (2005).
- [20] Genç-Fuhrman H., Wu P., Zhou Y., Ledin A., *Desalination*, **226**, 357–370 (2008).
- [21] Araneda C., Valenzuela F., *Ciencia Ahora*, **11**, 9-19, (2008).
- [22] Cotorás D., Valenzuela F., Zarzar M., Viedma P., United State Patent (USA Pat. US 7.326.344 B2), (2008).
- [23] Barassi G., Valdés A., Araneda C.; Basualto C., Sapag J., Tapia C., Valenzuela F., *J. Hazard. Mater.*, **172**, 262-268 (2009).
- [24] Araneda C., Fonseca C., Sapag J., Basualto C., Yazdani-Pedram M., Kondo K., Kamio E., Valenzuela F., *Sep.Purif. Technol.*, **63**, 517-523 (2008).
- [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] Cairns M., Borrmann T., Johnston J., Hoell, W., *Microporous Mesoporous Mater.*, **95**, 126–134 (2006).
- [27] Klapiszewska B., Krysztafkiewicz T., Jesionowski T., *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 4811 (2003).
- [28] Borrmann T., McFarlane A., Johnston J., Markwitz A., Dytlewski N., *Surf. Interface Anal.*, **37** 695-701 (2005).
- [29] Valenzuela F., Yazdani M., Araneda C., Basualto C., Kamio E., Kondo K., *J. Chil. Chem. Soc.*, **50**, 711-714 (2005).
- [30] Covelo F., Vega F., Andrade M., *J. Hazard. Mater.*, **140**, 308-315 (2007).
- [31] Valenzuela F., Poblete S., Sapag-Hagar J., Tapia C., Basualto C., *Bol. Soc. Chil. Qca.*, **40**, 25-31 (1995).
- [32] Araneda C., Valenzuela F., *Ciencia Ahora*, **11**, 7-15 (2007).