



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS.

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LOS ALIMENTOS Y TECNOLOGÍA QUÍMICA.

LABORATORIO DE OPERACIONES UNITARIAS E HIDROMETALURGIA.

“Descontaminación de soluciones acuosas contaminadas con iones metálicos mediante adsorción en columnas continuas empacadas con microcápsulas poliméricas sintetizadas por vía radicalaria.”

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE QUÍMICA

CAROLINA PAZ CUADROS VILLAGRA

*DIRECTOR DE MEMORIA
Y PROFESOR PATROCINANTE*
FERNANDO VALENZUELA LOZANO
Profesor Titular
Químico, Máster Ingeniería Química

DIRECTOR DE MEMORIA
Prof. CARLOS BASUALTO FLORES
Doctor en Química

Santiago, Chile

2013

Donde haya un árbol que plantar, plántalo tú. Donde haya un error que enmendar,
enmiéndalo tú. Donde haya un esfuerzo que todos esquivan, hazlo tú. Se tú el que aparta la
piedra del camino.

Gabriela Mistral

**Agradecimientos a FONDECYT por el apoyo económico
brindado a través del proyecto N° 1100151.**

AGRADECIMIENTOS

Quiero comenzar agradeciendo a las personas que siempre han estado conmigo, mi familia. A mi madre porque fue capaz de sacar a sus hijos adelante a través de todo este camino, sé que no ha sido fácil y siempre te lo agradeceré. A mi papa por su apoyo y estar siempre ahí cuando lo necesito. A mi hermana Vania, que es un pilar fundamental en mi vida, gracias por siempre estar y apoyarme, sé que te ha costado. A mis hermanos, la Fer y el Raúl que a pesar de las peleas alegraron mi vida desde que nacieron. A mi tío Zalo porque nunca ha dudado en ayudarnos. A mi tata por ser un ejemplo a seguir y por todas las historias de fin de semana y a mi abueli, que aunque nos dejó hace poco, la recordare siempre por ser una mujer que amo a su familia por sobre todas las cosas. Al Jaime que igual lo quiero y a Fernando por el tiempo que fue parte de nuestra familia. Gracias a todos por enseñarme a ser la persona que soy.

A mi profesor Fernando Valenzuela, por darme la oportunidad de trabajar con él y confiar en mí al permitir que me desarrollara como profesional paralelamente a esta Memoria. A los profesores Carlos Basualto, Jaime Sapag y Cristian Tapia por cualquier ayuda que necesité, por las charlas y por los momentos compartidos. A don Eduardo porque siempre que le pedía algo no dudaba en ayudarme y por darse el tiempo de conversar aunque fuese un ratito.

A mis compañeros de laboratorio Lore, Victor, Vivi, Fabian, Lucho, Iza, que aunque unos ya eran mis amigos puedo decir que forme algunos nuevos, agradezco todas las salidas a comer, las celebraciones varias y sobre todo agradezco los días viernes en que muertos de cansados igual íbamos a Bellavista a hablar de la vida hasta las tantas de la madrugada.

A mis amigos del G8, Panchis, Pelao, Naty, Gonzalo, Kary, Perrin, Pablito, Yasser y Soto, por todas las salidas, cumpleaños, carretes de universidad, regalos, por hacer que todos estos años fueran más entretenidos y por ser como son, sé que puedo contar con ustedes, los quiero mucho y sé que nos seguiremos viendo. A mis amigas Lore, Panchis (repetidas), Natalia y Mary Carmen porque todos estos años han estado conmigo, los consejos, las tonteras, las penas, las salidas, las conversaciones, las quiero y espero esta amistad se mantenga por mucho tiempo más.

Al Carlos, que a pesar de conocernos hace tiempo, nuestros caminos se encontraron hace poco. Creo que llegaste a mi vida en el momento preciso y la has alegrado desde ese instante, te amo y quiero que en esta nueva etapa de mi vida estés tú a mi lado. Gracias por acompañarme, por quererme, por hacerme reír y por hacer que este último tiempo sea inmensamente feliz.

A mis compañeros de trabajo y amigos que he conocido en este periodo laboral, Yes, Jorge, Reinaldo, Susana, Claudia, Alejandra, Pauli, Natalia, y Señora Nancy, por hacer que los días sean más entretenidos, por las salidas, las conversaciones, por entregarme sus conocimientos cuando comencé y por dejarme ayudarlos cuando lo necesitaban y al Claudio le agradezco profundamente por darme la oportunidad de desarrollarme como profesional.

A mis amigas del liceo, Noe, Nicole, Carolina M, Morín, Pancha, que aunque nos vemos poco sé que puedo contar con ustedes, gracias por hacer de esos 4 años, una de las etapas más lindas que he vivido.

Nuevamente gracias a todos, creo que de cada uno he recibido algo que me ayudara a ser una gran profesional y más importante aún, una gran persona.

AGRADECIMIENTOS.....	i
INDICE.....	iii
RESUMEN.....	v
ABSTRACT.....	vi
1. INTRODUCCION.....	1
2. OBJETIVOS.....	5
2.1 Objetivo General.....	5
2.2 Objetivos Específicos.....	5
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	6
3.1 Materiales y Equipos.....	6
3.1.1 Reactivos y soluciones.....	6
3.1.2 Equipos e Instrumental Analítico Utilizado	9
3.2 Síntesis de Microcápsulas.....	10
3.3 Caracterización de Microcápsulas.....	11
3.3.1 Análisis Estructural de las Microcápsulas.....	11
3.3.2 Cuantificación de los Extractantes en las Microcápsulas.....	11
3.4 Adsorción de Metales en Columnas Continuas.....	12
4. RESULTADOS Y DISCUSION.....	17
4.1 Síntesis de Microcápsulas.....	17
4.2 Caracterización de Microcápsulas.....	19
4.2.1 Análisis Estructural de las Microcápsulas.....	19
4.2.2 Cuantificación de los Extractantes en las Microcápsulas.....	22
4.3 Adsorción de Metales en Columnas Continuas.....	24
4.3.1 Adsorción de Cinc en Columnas Continuas.....	24
4.3.2 Adsorción de Cobre en Columnas Continuas.....	37
5. CONCLUSIONES.....	46
6. REFERENCIAS.....	48

RESUMEN

Se estudió la remoción de los metales Zn(II) y Cu(II), desde soluciones acuosas que simulan una solución residual ácida de mina, mediante la metodología de adsorción en microcápsulas (MC) poliméricas que contienen extractantes orgánicos no-específicos. El proceso se realizó en reactores del tipo columnas continuas de lecho fijo empacadas con MC, las cuales contenían diferentes extractantes según el metal a remover.

Las microcápsulas se sintetizaron mediante una polimerización radicalaria en suspensión empleando dos matrices, una con los monómeros estireno y el entrecruzante divinilbenceno y la otra con los monómeros estireno y etilenglicol-dimeta-acrilato. El extractante PC-88A (un ácido alquilsfosfónico) fue encapsulado *in situ* durante la síntesis de las MC, en cambio el compuesto LIX 860 N-IC (una hidroxioxima) fue encapsulado mediante un proceso de impregnación posterior a la preparación de la matriz polimérica.

Las microcápsulas fueron caracterizadas físicamente mediante microscopía electrónica de barrido, análisis de porosimetría y tamaño de partícula. Las microcápsulas resultaron ser de forma esférica, muy porosas y de superficie rugosa, todas características que benefician el proceso de adsorción del ion metálico en ellas. Complementariamente se determinó en ellas el contenido de extractante retenido en la matriz porosa de la microcápsula, mediante titulación potenciométrica, en el caso del extractante fosforado y mediante balance de masa a partir del proceso de impregnación en el caso de la oxima.

Posteriormente se procedió a realizar experimentos de remoción de los iones Zn(II) y Cu(II) mediante adsorción en las columnas continuas empacadas con las microcápsulas. Se concluye que el uso de columnas de mayor altura que contienen una mayor cantidad de microcápsulas y el hacer circular la solución acuosa contenedora de los iones metálicos contaminantes a una menor velocidad de flujo, permiten alcanzar grados mayores de adsorción, al favorecer el tiempo de residencia de la solución en la columna y al aumentar los sitios activos para la adsorción. Los resultados experimentales fueron interpretados mediante tres modelos teóricos de adsorción, el de Thomas, el de Yoon-Nelson y el de Dosis-Respuesta Modificado. De ellos, fue este último el que mejor ajustó los valores experimentales observados.

ABSTRACT

Decontamination of aqueous solutions polluted with metallic ions by adsorption using continuous columns packed with polymeric microcapsules synthesised by a radicalary method.

It was studied the removal of Zn(II) and Cu(II) from aqueous solutions that simulate an acid mine wastewater, by adsorption onto polymeric microcapsules (MC) that contain non-specific extractants. The process was conducted using fix-bed continuous columns packed with MC containing different extractants depending on the metal to remove.

The microcapsules were synthesised by a radicalary polymerisation suspension method using two matrices: one from styrene and divinylbenzene as cross-linking agent, and the other one using styrene and ethylenglycol-dimeta-acrylate. The alkylphosphonic extractant PC-88A was encapsulated *in situ* during the synthesis of the MC, meanwhile the extractant LIX 860 N-IC (a hydroxioxime) was immobilised afterwards the synthesis of the polymeric matrix by an impregnation method.

Microcapsules were physically characterised by means of SEM analysis, porosimetry determinations and particle size measurements. Microcapsules are spherical, highly porous presenting a rough surface, which enhance the metal sorption process. It was also determined the content of extractant in the polymeric matrices by potentiometric titration (for the phosphonic compound) and by mass balance for the chelating oxime.

Afterwards, Zn(II) and Cu(II) adsorption experiments were carried out in the continuous columns. It is conclude that the use of columns of higher height, which contain a bigger amount of microcapsules, and to make circulate the feed aqueous solution at lower flowrates, would allow reaching greater sorption extent, by enhancing the residence time of the aqueous solutions on the columns and by augmenting the sorption active vacant sites. The observed experimental results were analysed by using three theoretical sorption models, Thomas, Yoon-Nelson and a Modified Doses-Response models, being the last one which fitted better the results.

1. INTRODUCCION

En las últimas décadas se ha producido un incremento sustancial de la contaminación ambiental, no solo en nuestro país, sino que a nivel mundial, debido al notable crecimiento económico y desarrollo industrial de la sociedad actual. El mejoramiento del nivel de vida de la población mundial ha generado consecuentemente en la mayoría de los países, un alto nivel de consumo de bienes y servicios, lo que provoca que se generen una gran cantidad de residuos.

En cualquier proceso de manufactura industrial química por ejemplo, diseñado para la producción de uno o varios compuestos, es altamente probable que se generen y emitan residuos gaseosos a la atmósfera, como también se origine acumulación de residuos sólidos tóxicos y peligrosos. Se suma a esto, la generación de distintos tipos de residuos industriales líquidos, denominados RILES, incluidos propiamente aguas residuales de proceso, pero también aguas tibias de intercambiadores de calor, aguas provenientes de etapas de lavado de reactores y pisos y aguas residuales de origen doméstico en las industrias (casinos de alimentación, servicios higiénicos). Estos flujos de aguas residuales, si no son tratadas en las propias industrias, amenazan los cuerpos de aguas superficiales, subterráneas continentales y marítimas, incluidos emisarios municipales, al descargar en ellos una elevada carga de polutantes, los que al provenir de diversos tipos de procesamientos industriales, presentan una variada composición química y características físicas, que hacen muy complejo su manejo posterior, constituyéndose en una amenaza para la vida humana y la biota natural del planeta.

Entre estas sustancias podemos encontrar compuestos halogenados, complejos aniónicos, metales pesados, materia orgánica, exceso de acidez y salinidad, partículas sólidas finas en suspensión tanto granulares como coloidales, microorganismos patógenos, compuestos orgánicos volátiles, contaminantes inorgánicos con alto contenido de N, K y P, entre otros, todos los cuales pueden provocar daños irreparables a nivel de tejidos en el organismo de las personas y de especies naturales animales y vegetales [1].

En muchos países, incluyendo el nuestro, existen regulaciones que establecen las cantidades máximas permitidas para la eliminación de los compuestos contaminantes a través de los flujos de aguas residuales de origen industrial [2]. La norma establece tanto la

máxima concentración del polutante que se puede eliminar en el punto de emisión, como la máxima cantidad de contaminante a descargar por día, referida a una base establecida por número de habitantes y que considera la capacidad de dilución del cuerpo de agua receptor. De los compuestos contaminantes mencionados anteriormente, de especial preocupación son los metales pesados, dado en muchos casos por su toxicidad intrínseca incluso a muy bajas concentraciones y/o a la dificultad de removerlos en muchos casos. Así por ejemplo, el Decreto Supremo 90 del MISEGPRES, que regula las descargas de contaminantes líquidos de origen industrial a cuerpos de aguas continentales, establece que para cinc, cobre, cromo (VI) y cadmio, los límites máximos permitidos a verter desde faenas industriales a cuerpos de aguas superficiales, son 5 mg/L, 3 mg/L, 0,2 mg/L y 0,3 mg/L respectivamente. Estos valores son muy bajos, alcanzarlos es un desafío para mucha de las industrias que los generan, lo que demuestra que las nuevas tecnologías que se deben ir desarrollando, deben dar respuesta a estos requerimientos, no solamente de forma técnicamente eficaz, sino que también de forma eficiente y económica.

Durante las últimas décadas se han venido desarrollando e innovando diversas metodologías que apuntan en este sentido, tanto para la remoción de iones metálicos como para aniones (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-) y oxoaniones metálicos (molibdatos, cromatos). Muchas de estas metodologías se han diseñado no sólo para provocar la remoción de las especies contaminantes, sino que también en muchos casos poder concentrarlas y recuperarlas si poseen valor económico que lo ameriten. Por ejemplo, es sabido que en la industria minera del cobre, se generan múltiples flujos de aguas residuales que contienen este metal incluso en muy bajas concentraciones, sin embargo hoy se dispone de algunas tecnologías que permiten preconcentrar cobre y posibilitan poder retornar dichos flujos a los circuitos de operación productiva, generando un valor adicional en la economía global del proceso.

Existen hoy en día muchas alternativas de procesamiento de remoción de metales pesados y especies aniónicas desde soluciones acuosas. Dentro de estas opciones podemos mencionar por ejemplo la más convencional y antigua de todas, la precipitación química, la que dista mucho de ser una solución ideal, entre otras cosas por el requerimiento de emplear grandes cantidades de reactivos químicos precipitantes, la generación de enormes volúmenes de precipitados, muchas veces de carácter coloidal difíciles de filtrar o separar

mediante sedimentación y por la indeseada redisolución de los precipitados generados, en función de la acidez del medio, el grado de saturación del metal en solución y de su comportamiento químico [3,4]. Otra alternativa interesante es el empleo del proceso mediante extracción por solventes (SX), que si bien hoy en día es de extensa aplicación industrial para recuperar y concentrar metales desde un punto de vista productivo, existen en varias partes del mundo plantas diseñadas específicamente para descontaminar flujos de aguas residuales que contienen ciertos iones metálicos en bajas concentraciones, pero por sobre la norma ambiental [5,6]. Sin embargo posee una serie de desventajas que lo tornan no siempre muy apropiado. Entre otras dificultades, aparece la pérdida de extractante orgánico debido a contaminación de las fases acuosas y orgánicas involucradas debido a arrastre mecánico (*entrainment*), formación de borras con partículas sólidas finas (*crud*) y volatilización del solvente por alzas de temperaturas [7]. Una modificación tecnológica a estos procesos SX que tiende a resolver muchas de estas dificultades son la de los procesos mediante membranas líquidas emulsificadas [8,9] y de membranas líquidas de soporte sólido [10,11]. La primera de ella está basada en la formación de una doble emulsión W/O/W en la cual la molécula extractante se disuelve en un solvente orgánico que sirve de barrera selectiva al transporte del ion a remover, y la segunda en la impregnación del extractante orgánico en la estructura porosa de un polímero hidrofóbico. Existen además otras alternativas de tratamiento de aguas contaminadas con especies contaminantes disueltas o suspendidas, incluyendo entre ellas métodos de biosorción [12,13], empleo de resinas de intercambio iónico [14,15], empleo de nano-materiales [16,17] y el uso de adsorbentes naturales y sintéticos [18-20], entre otros. Todas ellas presentan ventajas y restricciones de uso, muchas veces se deben emplear en conjunto algunas de ellas, de modo de obtener un agua producto que satisfaga los requerimientos ambientales de cada país. Esto obliga a seguir buscando otras metodologías que presenten ventajas comparativas, respecto a las de hoy en uso o en estudio. Particularmente, en esta Memoria de Título se propone emplear una metodología de remoción de iones metálicos desde soluciones acuosas que simulan riles industriales, la cual consiste en la microencapsulación de extractantes no específicos en matrices poliméricas hidrofóbicas porosas, denominadas normalmente como microcápsulas (MC) [21,22]. Corresponde a una metodología novedosa y viable para la descontaminación de algunos iones metálicos provenientes de los

residuos industriales líquidos, particularmente cuando están en bajas concentraciones, hecho habitual en muchas especies contaminantes tóxicas y peligrosas [23].

Las microcápsulas (MC) son matrices poliméricas que contienen inmovilizado en su estructura porosa un extractante orgánico, no específico, el cual es insoluble en soluciones acuosas. Estos extractantes poseen la capacidad de remover y recuperar iones metálicos mediante un proceso global de adsorción basado en mecanismos de transferencia de masa con reacción química. Cada poro de la matriz polimérica que conforman la microcápsula corresponde a sitios disponibles para la adsorción, inmovilizándose en ellos los extractantes retenidos [24,25]. Tal como se indicó, la adsorción ocurre mediante un proceso que incluye por una parte, etapas de difusión de los iones metálicos desde la solución a la superficie de la microcápsula y otra de difusión intraparticular al interior de la microcápsula. Sin embargo, también ocurre una etapa de reacción química en la superficie de la MC entre el metal presente en la solución a tratar y el extractante microencapsulado, formando un compuesto o complejo el cual es retenido en la matriz polimérica [26]. En principio, el empleo de esta metodología permitiría remover o recuperar en forma muy eficiente muchas especies contaminantes presentes en soluciones acuosas, al generarse un adsorbente que presenta una gran área superficial, una alta capacidad de carga y selectividad, reduciendo en forma importante el uso de solventes. Una ventaja adicional es el hecho que al ser insolubles en fase acuosa, son fácilmente separadas de las soluciones tratadas mediante decantación, centrifugación o filtración convencional [27].

Esta Memoria se desarrolló en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de nuestra Facultad, bajo el marco del tercer año del proyecto FONDECYT N°1100151, cuyo objetivo general es el tratamiento integral de soluciones acuosas residuales proveniente de procesos industriales y de la minería. Sin embargo, cualquier aplicación industrial futura de estas microcápsulas requiere del empleo de sistemas continuos de tratamiento de aguas residuales. En este sentido, específicamente en esta Memoria se estudia el proceso de adsorción de algunos metales pesados en microcápsulas poliméricas, en reactores del tipo columnas continuas de lecho fijo.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

Estudiar la remoción de los iones metálicos Zn (II) y Cu (II) desde soluciones acuosas que simulan residuos industriales líquidos, mediante la metodología de microencapsulación de extractantes no específicos empleando para ello reactores continuos, del tipo columnas de lecho fijo empacadas con microcápsulas poliméricas adsorbentes.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar microcápsulas en base a una matriz polimérica de estireno y etilenglicol-dimeta-acrilato (EGDMA) y de estireno divinilbenceno (DVB), inmovilizando en ellas los extractantes PC-88A (mono-2-etilhexil éster del ácido 2-etilhexil fosfónico) y LIX-860 N-IC (5-nonilsalicilaldoxima).
- Caracterizar química y morfológicamente las microcápsulas sintetizadas.
- Estudiar el efecto de las variables que afectan la adsorción de los iones metálicos Zn(II) y Cu(II) en los reactores del tipo columnas continuas empacadas con las microcápsulas contenedoras de los extractantes PC-88A y LIX-860N-IC, respectivamente.
- Analizar los resultados experimentales de adsorción de los metales obtenidos en las columnas continuas empacadas con las microcápsulas poliméricas, mediante la aplicación de modelos de adsorción en flujo continuo.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Materiales y Equipo

3.1.1 Reactivos y soluciones

a) Para la preparación de las microcápsulas, se utilizaron los siguientes reactivos:

- **Estireno (ST):** Reactivo tóxico e irritante, elaborado por ALDRICH con una pureza de 99%. Monómero cuyo peso molecular es 104,41 g/mol y densidad 0,906 g/mL. Su estructura química se presenta en la Figura 1.

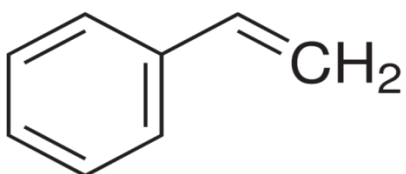


Figura 1. Estireno

- **Divinilbenceno (DVB):** Reactivo tóxico e irritante, elaborado por ALDRICH con una pureza de 80%. Monómero cuyo peso molecular es 130,19 g/mol y densidad de 0,914 g/mL. Su estructura química se presenta en la Figura 2.

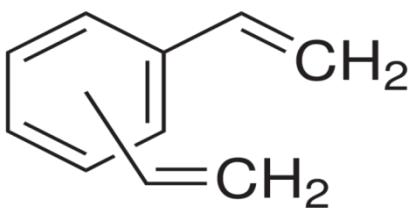


Figura 2. Divinilbenceno

- **Etilenglicol-dimeta-acrilato (EGDMA):** Reactivo tóxico e irritante, elaborado por ALDRICH con una pureza de 98%. Monómero cuyo peso molecular es 198,22 g/mol y densidad de 1,051 g/mL. Presenta un punto de inflamación de 113°C y un punto de ebullición de 98-100°C a 5mm Hg. Su estructura química se presenta en la Figura 3.

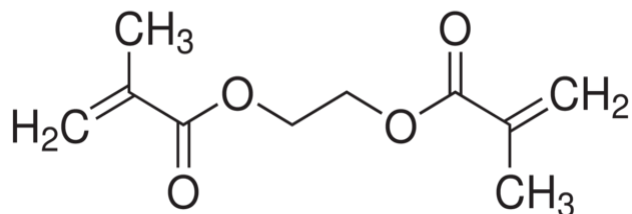


Figura 3. Etilenglicol-dimeta-acrilato

- **Peróxido de benzoílo:** utilizado como iniciador de la reacción de polimerización. Reactivo toxico e irritante, elaborado por ALDRICH con una pureza de 75%. Su peso molecular es de 242,20 g/mol y su densidad de 0,670 g/mL. Su estructura química se presenta en la Figura 4.

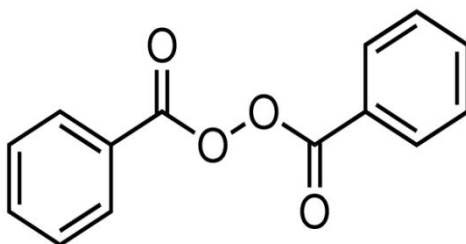


Figura 4. Peróxido de Benzoílo

- **Goma Arábica:** Reactivo suministrado por SUDELAB utilizado como dispersante en la polimerización de las microcápsulas.
- **Tolueno:** Solvente utilizado en la reacción de polimerización, elaborado por J.T. Baker grado HPLC. Su peso molecular es de 92,14 g/mol y su densidad es de 0,87 g/mL. Su estructura química se presenta en la Figura 5.

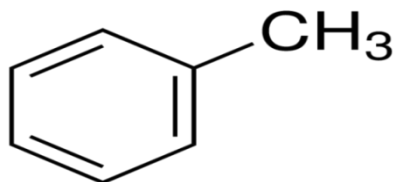


Figura 5. Tolueno

- **Nitrógeno (N₂):** Gas de alta pureza, 99,999%, suministrado por AGA S.A. empleado como gas inerte durante la síntesis de las microcápsulas.

- **PC-88A:** Extractante ácido correspondiente al mono-2-etilhexil éster del ácido 2-etilhexil fosfónico ($C_{16}H_{35}PO_3$), cuyo peso molecular es de 306,40 g/mol. Su estructura química se presenta en la Figura 6.

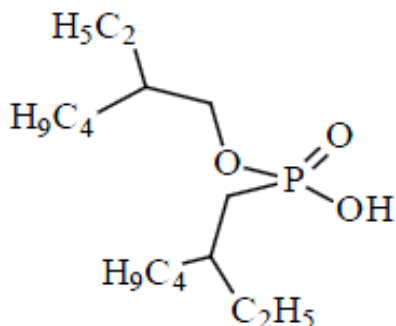


Figura 6. PC-88A

- **LIX 860 N-IC:** Extractante quelante correspondiente a la 5-nonilsalicilaldoxima ($C_{16}H_{25}O_2N$), cuyo peso molecular es de 263,40 g/mol. Su estructura química se presenta en la Figura 7.

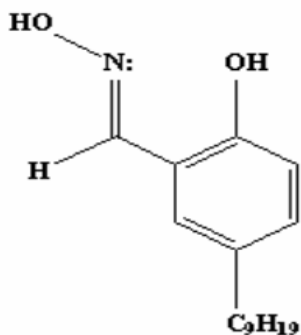


Figura 7. LIX 860 N-IC

- **Diclorometano (CH_2Cl_2):** Solvente orgánico elaborado por Merck, con una pureza de 99,5%, cuyo peso molecular es de 93,00 g/mol y una densidad de 1,33 g/mL.

b) En la preparación de las soluciones acuosas se utilizaron los siguientes reactivos:

- **Sulfato de cinc:** $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, cuyo peso molecular es 287,54 g/mol.
- **Sulfato de cobre:** $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, de peso molecular 249,68 g/mol.

- **Ácido Sulfúrico:** H_2SO_4 , posee un peso molecular 98,08 g/mol y una densidad de 1,84 g/mL.
- **Hidróxido de Sodio:** NaOH, posee un peso molecular 40,00 g/mol y una densidad de 2,13 g/mL.

3.1.2 Equipos e Instrumental Analítico Utilizado

- **Balanza Analítica:** Precisa 125 A, modelo 300-9251/F.
- **pH-Metro:** Oakton, Ion 700, equipado con sensor de temperatura y electrodo de vidrio Ag/AgCl.
- **Bombas de Transporte de Fluidos:** Para hacer circular las soluciones acuosas a través de las columnas empacadas con las microcápsulas. Se usaron dos tipos de bombas peristálticas, Cole Parmer Instrument Company, modelo 7523-35 y 7553-85 en conjunto con mangueras masterflex de Tygon® tamaño N°14.
- **Espectrofotómetro de Absorción Atómica:** Modelo Perkin Elmer 3110, utilizado para determinar la concentración en soluciones acuosas de los metales en estudio. Para Zn y Cu se utilizaron las siguientes longitudes de onda: $\lambda_{\text{Cu}} = 324,8 \text{ nm}$ y $\lambda_{\text{Zn}} = 213,19 \text{ nm}$.
- **Microscopio Electrónico de Barrido (SEM):** Modelo JEOL JSM-25SII, perteneciente a la Universidad de Concepción, en donde fueron realizados estos análisis.
- **Tamaño de Partícula y Porosimetría (V_p , D_p y S_{BET}):** La determinación del tamaño de poro, diámetro de poro, volumen de poro y área superficial se obtuvo mediante porosimetría BET utilizando un sorptómetro de N_2 a 77 K en un equipo Micrometrics ASAP 2010. La distribución de tamaño de partícula fue determinada en un equipo Malvern Mastersizer Hydro 2000 MU.

3.2 Síntesis de Microcápsulas

La síntesis de las microcápsulas se efectuó mediante un método de polimerización radicalaria en suspensión [28]. Para esto se dispuso en un reactor de vidrio, provisto de un refrigerante, un termómetro y un sistema de burbujeo de N₂, 4000 mL de agua destilada y 40 g de goma arábica, mezcla que se mantiene agitada a 343 K hasta su total disolución, conformando la fase continua de la reacción.

Una vez que la temperatura se mantiene estable en el valor señalado, se adiciona la fase dispersa (fase orgánica), la cual corresponde a la mezcla de los monómeros, el iniciador de la polimerización y el extractante cuando corresponde, en tolueno. Se emplearon dos mezclas de monómeros, una correspondiente a estireno y divinilbenceno en una proporción en peso de 35/65. La otra mezcla corresponde a la de los monómeros estireno y etilenglicol-dimeta-acrilato en la proporción en peso 40/60. La síntesis se realiza bajo una atmósfera inerte durante tres horas, con agitación mecánica constante de 350 rpm y en un rango de temperatura entre 65°C y 75°C [29, 30], tras lo cual la reacción se detiene y se deja enfriar hasta aproximadamente 30°C, procediendo posteriormente a filtrar al vacío las microcápsulas obtenidas mediante embudo Büchner empleando un papel filtro N°2 Whatman. Finalmente, las microcápsulas obtenidas se secan durante 1 o 2 días a temperatura ambiente.

En el caso de las microcápsulas con el extractante PC-88A, este compuesto se adicionó también en la fase orgánica durante la reacción de polimerización, quedando incorporado en las microcápsulas como resultado de la reacción *in situ*.

En cambio, **cuando se prepararon las microcápsulas que contienen el extractante LIX860 N-IC**, la matriz polimérica se sintetizó sin el extractante, debido a la posible degradación de la β-hidroxioxima por pérdida de una molécula de agua a la temperatura de síntesis (70°C), dado la presencia de los grupos OH⁻ vecinales que posee en su estructura. La impregnación se realizó contactando las microcápsulas con una cantidad del extractante en una relación en peso de 50/50, empleando diclorometano como solvente. Durante la impregnación, se aplica un alza leve de temperatura, manteniendo una agitación mecánica constante, condiciones que permiten la evaporación completa del CH₂Cl₂ empleado,

quedando inmovilizando el extractante quelante ácido en la estructura porosa e hidrofóbica de las microcápsulas [31].

3.3 Caracterización de Microcápsulas

3.3.1 Análisis Estructural de las Microcápsulas

Una vez sintetizadas las microcápsulas se procedió a caracterizarlas química y morfológicamente. Respecto a su estructura física, se procedió a someterlas a análisis mediante microscopía de barrido electrónico (análisis SEM) en un equipo JEOL JSM-25SII disponible en la Universidad de Concepción y perteneciente a la red de doctorados en química del país. Las micrografías SEM permiten conocer la forma y las características de la superficie de las microcápsulas. Complementariamente, también se determinó la distribución del tamaño de partícula de las microcápsulas en un equipo Malvern Mastersizer Hydro 2000 MU. Para tal efecto, las muestras fueron dispersadas en agua agregando un surfactante no iónico favoreciendo así la dispersión y la humectación de las partículas.

El volumen de poro (V_p), el diámetro promedio de las microcápsulas (D_p) y su área superficial se determinaron mediante porosimetría BET, en un sorptómetro de N_2 , en un equipo Micromeritics ASAP 2010. Estas determinaciones se realizaron desgasificando la muestra al vacío ($5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg) a una temperatura de 323K durante 2 h, aproximadamente.

3.3.2 Cuantificación de los Extractantes en las Microcápsulas

Junto con la determinación de propiedades físicas de las microcápsulas obtenidas, es necesario medir también su actividad química. Esto significa básicamente determinar el contenido del extractante – la especie activa en el proceso de adsorción de los metales – en la matriz polimérica. Sin embargo, la cuantificación de la cantidad de extractante que

efectivamente se encapsuló en la matriz polimérica se debe realizar mediante análisis químicos específicos para cada uno de ellos.

El contenido del extractante ácido alquilfosfónico PC-88A se determinó mediante una titulación potenciométrica, la cual consiste en contactar 1,0 g de microcápsulas con 50 mL de metanol durante siete días. Terminado este periodo se procede a separar las microcápsulas mediante filtración al vacío. Posteriormente la solución alcohólica se divide en porciones de 10 mL, las cuales son tituladas con una solución de NaOH 0,052 M [32]. El rendimiento de microencapsulación (RM) se determinó utilizando la siguiente ecuación:

$$RM = \frac{X_{PC-88A} \cdot m_{MC}}{m_{PC-88A}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (1)$$

donde X_{PC-88A} , representa el contenido de extractante por unidad de masa de microcápsulas [g PC-88A/ g microcápsulas], m_{MC} representa la masa de microcápsulas obtenidas en la síntesis [g] y m_{PC-88A} representa la cantidad de extractante adicionado en la síntesis de las microcápsulas [g].

Respecto al extractante quelante LIX 860 N-IC, la cuantificación se realizó mediante balance de material durante el proceso de impregnación, conociendo la masa inicial de microcápsulas a impregnar, la masa de extractante utilizada durante la impregnación y la masa de las microcápsulas secas que contienen el extractante después de la impregnación.

3.4 Adsorción de Metales en Columnas Continuas

Los experimentos de adsorción en columna son fundamentales para poder desarrollar un sistema de tratamiento de soluciones acuosas contaminadas con especies iónicas a mayor escala, siendo el punto de partida para poder escalar un proceso a escala semi-piloto o mayor. Aplicando metodologías de semejanza dinámica y números adimensionales, es posible validar los resultados experimentales obtenidos con columnas a escala de laboratorio y proyectarlos en el diseño de columnas de mayores dimensiones. Los

experimentos se desarrollan empleando columnas continuas de lecho fijo empacadas con las microcápsulas sintetizadas en base a la matriz polimérica descrita y que contienen retenidos en su interior los extractantes incorporados. En ellas, va ocurriendo en función del tiempo, la transferencia de masa del ion a remover, desde la solución acuosa que lo contiene, hacia las microcápsulas. Si se obtienen en el tiempo muestras de la solución refino que eluye de la columna, y se analiza el contenido de los metales que contienen, es posible construir la curva de adsorción o curva de ruptura, más conocida como *breakthrough curve*. En ésta, se gráfica la concentración adimensional del metal a la salida de la columna en función del tiempo, o más comúnmente en función del volumen de solución acuosa que se hace pasar por la columna. En la Figura 8 se presenta un perfil normal de este tipo de curva, en la cual en el eje de las ordenadas se grafica C/C_0 , donde C representa el contenido del metal a tiempo t y C_0 la concentración inicial del mismo en la solución acuosa. En la abscisa se grafica el tiempo de proceso o el volumen de solución expresado habitualmente en *bed volume* (Bv), unidad que corresponde al volumen que ocupan las microcápsulas que llenan la columna. En la figura se indica el punto de ruptura o *breakpoint*, que indica el punto en que las microcápsulas se empiezan a saturar, iniciándose la zona de zona de transferencia de masa, que acaba cuando el adsorbente ya no puede seguir removiendo el metal. En este estudio se revisan las principales variables que afectan la adsorción y por tanto el tipo de curva a obtener para cada sistema de adsorción continua.

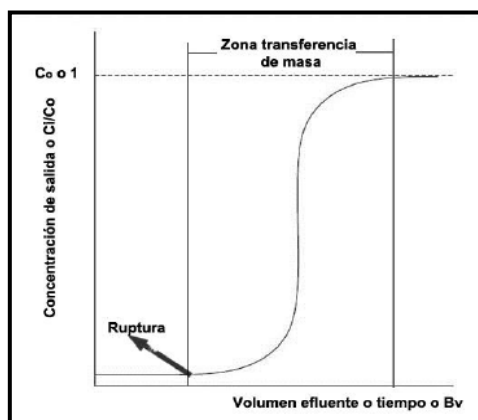


Figura 8. Curva de ruptura o *Breakthrough curve* en un proceso de adsorción en columnas continuas.

Para describir el comportamiento en columnas empacadas debemos considerar que la concentración del metal a remover va variando en el tiempo y en el espacio al interior de la columna empacada, tanto en la fase líquida (la solución a tratar) como en la fase sólida (las microcápsulas), siendo posible plantear los correspondientes balances de masa sólido-líquido del adsorbato en función del tiempo. Esta descripción debe dar cuenta del balance de masa del soluto adsorbido, el cual depende del mecanismo responsable de la adsorción y que puede estar controlada por la difusión del soluto desde el seno de la solución hasta la superficie del adsorbente o por la reacción química entre las partículas de adsorbente y el metal. Todas las consideraciones anteriores conllevan al desarrollo y aplicación de varios modelos matemáticos que puedan explicar el comportamiento dinámico del proceso de adsorción en continuo e interpretar los resultados experimentales.

Entre estos modelos, se pasan a explicar los utilizados en este estudio:

Modelo de Thomas

Es uno de los modelos más usados para describir curvas de adsorción en columnas continuas. Se basa en una cinética de adsorción de segundo orden y considera que la adsorción no está limitada por la reacción química sino que por la transferencia de masa entre la interface solido-liquido. El modelo se describe mediante la siguiente ecuación [33,34].

$$\frac{C_i}{C_0} = \frac{1}{\exp \left[\frac{k_{Th}}{Q} (q_0 M - C_0 V_{ef}) \right] + 1} \quad (2)$$

donde:

k_{Th} , es la constante de velocidad de Thomas [mL/min mg]

q_0 , es la máxima concentración de soluto adsorbido en la fase sólida [mg/ g].

M , es la masa de microcápsulas [mg].

Q , es el caudal de la solución acuosa de alimentación [mL/min].

V_{ef} , es el volumen de efluente tratado, el cual se obtiene al multiplicar el caudal Q por el tiempo de toma de muestra t [L].

C_i representa la concentración del metal a tiempo i cualquiera.

Modelo de Yoon y Nelson

Este modelo asume que la velocidad de disminución de la probabilidad de la adsorción para cada molécula de adsorbato, es proporcional a la probabilidad de adsorción del adsorbato y a la probabilidad de saturación en el adsorbente [33, 34]. Es decir, a medida que avanza la adsorción, disminuye la probabilidad que esta continúe. Para un sistema de adsorción en lecho fijo y de un solo componente, este modelo se describe a través de la siguiente ecuación.

$$\frac{C_i}{C_0} = \frac{\exp(k_{YN}t - \tau k_{YN})}{1 + \exp(k_{YN}t - \tau k_{YN})} \quad (3)$$

donde:

k_{YN} , es la constante de Yoon-Nelson [1/min].

τ , es el tiempo medio de ruptura y corresponde al tiempo en minutos en el cual C_i/C_0 es igual a 0,5, es decir el tiempo al cual se alcanza un 50% de la adsorción[min].

t , es el tiempo de toma de muestra [min].

Modelo Dosis-Respuesta Modificado

Este modelo minimiza el error de los resultados obtenidos al aplicar el modelo de Thomas, especialmente para curvas de ruptura en donde los tiempos en que se realizan los experimentos son muy largos o muy cortos [33,34]. El modelo se describe mediante la siguiente ecuación.

$$\frac{C_i}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + (C_0 V_{ef} / q_0 M)^a} \quad (4)$$

donde:

a , es la constante del modelo Dosis-Respuesta Modificado [-]

q_0 , es la máxima concentración de soluto adsorbida en la fase sólida [mg/g].

M , es la masa de microcápsulas [mg].

V_{ef}, C_i, C_0 , definidos en forma similar que en el modelo de Thomas.

A partir de todos los datos experimentales obtenidos en etapas anteriores de este proyecto de investigación, se estableció estudiar la adsorción de Zn(II) preferentemente con microcápsulas que inmovilizan en su estructura el extractante ácido alquifosfónico PC-88A, y para la remoción de Cu(II) con microcápsulas que retienen en su interior el extractante selectivo del tipo oxima quelante LIX-860 N-IC. Se diseñaron y construyeron columnas de vidrio de 5, 10 y 20 cm de altura y que poseen un diámetro interno de 1,2 cm. La densidad de empaque de las microcápsulas en el interior de las columnas se adecuó a la estructura de cada tipo de microcápsulas, asegurando la mayor carga posible de ellas en las columnas, que permitiesen un flujo adecuado de las soluciones a tratar y que no generasen pérdidas de carga importantes. Durante la etapa de adsorción, las soluciones acuosas que contienen los metales pesados, se hicieron circular en las columnas mediante bombas peristálticas a velocidad de flujo controlada en un rango entre 2 y 12 mL/min. Previo y posterior a los experimentos de adsorción, y con el propósito de eliminar residuos de metales y eventualmente de solventes orgánicos que pudiesen haber quedado en la superficie de las microcápsulas en experimentos previos, se procedió a hacer circular en las columnas, agua desionizada como líquido de lavado.

Los experimentos de adsorción de Zn(II) se realizaron empleando soluciones acuosas cuyo pH inicial era de 3,5; variando la concentración de este metal en el rango entre 70 y 240 mg/L. A su vez, los experimentos de adsorción de Cu(II) se efectuaron empleando soluciones acuosas cuyo pH inicial era también de 3,5, y en un rango de concentración de cobre entre 300 y 500 mg/L. La acidez de las soluciones acuosas corresponde a valores de pH a los cuales se había determinado previamente una eficiente adsorción para cada uno de los metales con los respectivos extractantes encapsulados en la matriz polimérica, en experimentos realizados en reactores discontinuos del tipo *batch*. En cada uno de los experimentos, se procedía a intervalos de tiempo, a obtener muestras de las fracciones de las soluciones que eluyen de la columna en función del tiempo. De dichas muestras, se procedió a analizar el contenido de los metales a la salida de la columna, mediante espectrofotometría absorción atómica en el equipo Perkin Elmer 3110, obteniéndose así datos para construir las curvas de salida (*breakthrough curves*).

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Síntesis de Microcápsulas

Siguiendo el procedimiento de síntesis de las microcápsulas descrito en la sección 3.2 de esta Memoria, efectivamente se logró obtener matrices poliméricas que debido a su estructura porosa fueron capaces de retener los extractantes PC-88A y LIX 860 N-IC en su interior. Las microcápsulas sintetizadas se prepararon en base a dos matrices poliméricas, una constituida por los monómeros estireno y el entrecruzante divinilbenceno en la proporción ya indicada (35/65), y la otra constituida por los monómeros estireno y el entrecruzante etilenglicol-dimeta-acrilato (40/60). Recordando que las microcápsulas con el extractante alquifosfónico se obtuvieron incorporando en la síntesis este compuesto y que las que contienen la oxima quelante, este extractante fue incorporado posteriormente a la síntesis mediante impregnación en la matriz polimérica, en la Tabla 1 se presentan las cantidades de los diversos reactivos empleados en cada preparación y la producción de cada una de ellas en gramos.

Tabla 1 Síntesis de microcápsulas.

Reactivos [g]	Matriz Polimérica (S – DVB)		Matriz Polimérica (S –EGDMA)	
	PC-88A	LIX 860 N-IC	PC-88A	LIX 860 N-IC
Agua	4,00	4,00	4,00	4,00
Goma Arábica	40,06	43,98	48,07	48,09
Tolueno	145,92	127,24	146,40	146,38
Estireno	24,96	12,20	19,33	19,75
Entrecruzante	57,89	54,21	62,87	63,66
Extractante	53,43	-	53,46	-
Peróxido de Benzoílo	17,96	16,64	18,51	18,58
m_R [g]	125,59	64,89	138,53	91,24

m_R : Masa de microcápsula obtenida en la síntesis.

El rendimiento de síntesis (RS) de las microcápsulas con el extractante PC-88A se determinó mediante la Ecuación 5:

$$RS = \frac{m_R}{m_T} \cdot 100 \quad [\%] \quad (5)$$

donde:

- m_R , representa la masa de microcápsulas obtenidas en la síntesis (g).
- m_T , representa la suma de los componentes de la fase orgánica, a excepción del solvente (g).

En el caso de la microcápsulas con la oxima LIX-860 N-IC, la masa de matriz polimérica sintetizada se calculó obviamente sin considerar la masa de extractante.

El % de impregnación posterior de este extractante se obtuvo considerando la masa de las microcápsulas con extractante obtenidas, respecto a la masa de microcápsulas sin extractante empleada para impregnar y la masa del extractante agregada a impregnar, según:

$$\% \text{MC}_{\text{impregnadas}} = (m_{\text{MC impregnadas obtenidas}} / m_{\text{MC teóricas a obtener por impregnación}}) \quad (6)$$

Los resultados experimentales obtenidos durante la incorporación de la oxima en las matrices poliméricas, indican que se alcanzan altos rendimientos de impregnación, con valores superiores al 80%.

Para cada tipo de microcápsulas se sintetizaron cuatro lotes de producción, observándose una buena reproducibilidad en cuanto al rendimiento y en cuanto a la forma y tamaño de las microcápsulas. Es claro que una importante variable que afecta la producción y el tamaño de las microcápsulas, es la velocidad de agitación a las cuales se realiza la síntesis. En la medida que esta se mantiene constante, generará microcápsulas similares en tamaño. Experimentos realizados en etapas anteriores de este proyecto de investigación indicaron que una mayor velocidad de agitación durante la síntesis, produce un menor tamaño de las microcápsulas obtenidas. Los rendimientos de síntesis promedio obtenidos para las cuatro tipos de microcápsulas realizadas en cuadruplicado se muestran en la Tabla 2, donde se aprecia que las microcápsulas sintetizadas con la matriz compuesta por estireno y etilenglicol-dimeta-acrilato presentan mayores porcentajes de síntesis para el extractante PC-88A. La causa de este mejor rendimiento se explicaría por la mayor reactividad que presentaría el monómero entrecruzante etilenglicol-dimeta-acrilato con estireno, que la que poseería el monómero divinilbenceno con el monómero divinilbenceno [28].

Tabla 2 Rendimiento de síntesis promedio de las microcápsulas.

	Matriz Polimérica (S – DVB)		Matriz Polimérica (S –EGDMA)	
	PC-88A	LIX 860 N-IC	PC-88A	LIX 860 N-IC
m_R[g]	117,20	51,14	127,78	80,81
m_T[g]	154,34	83,11	151,70	101,91
RS ± DS	75,94 ± 3,80	61,53 ± 14,78	84,20 ± 3,91	79,30 ± 8,61

m_R: Masa de microcápsula obtenida en la síntesis. m_T: Suma de componentes de la fase orgánica sin solvente. RS: Rendimiento de síntesis.

De todas formas, ambas estructuras poliméricas resultaron ser eficientes, siendo efectivamente los extractantes encapsulados en todas ellas. Los rendimientos de microencapsulación superaron el 75% para aquellas con el extractante alquilfosfónico y sobre el 60% para las que contienen el compuesto quelante. La presencia de ambos monómeros entrecruzantes (divinilbenceno y etilenglicol-dimeta-acrilato) posibilitan la generación de una estructura tridimensional porosa, muy hidrofóbica, pero flexible, que mantiene al extractante inmovilizado en la microcápsulas. El carácter hidrofóbico de ellas impide también su disolución en soluciones acuosas y/o evita la entrada de fase acuosa a la matriz polimérica. Todo esto posibilitaría la adecuada difusión de los complejos metálicos en el interior de la matriz polimérica, llenando todos los poros de su estructura, los cuales se convierten en sitios activos para el proceso de adsorción, que gobierna la remoción de los metales desde las soluciones acuosas.

4.2 Caracterización de Microcápsulas

4.2.1 Análisis Estructural de las Microcápsulas

De los análisis morfológicos realizados a través de la metodología de microscopía electrónica de barrido (SEM) de alta resolución, realizados en el equipo JEOL JSM 6380LV, y cuyos resultados se presentan en la Figura 9 y en la Figura 10, se desprende que las microcápsulas sintetizadas presentan una perfecta forma esférica. En la Figura 9 se muestran micrografías para microesferas con el extractante alquilfosfónico PC-88A y en la

Figura 10 para las microcápsulas con el extractante LIX 860 N-IC, ambas en base a la matriz polimérica compuesta por estireno y etilenglicol-dimeta-acrilato(S-EGDMA).

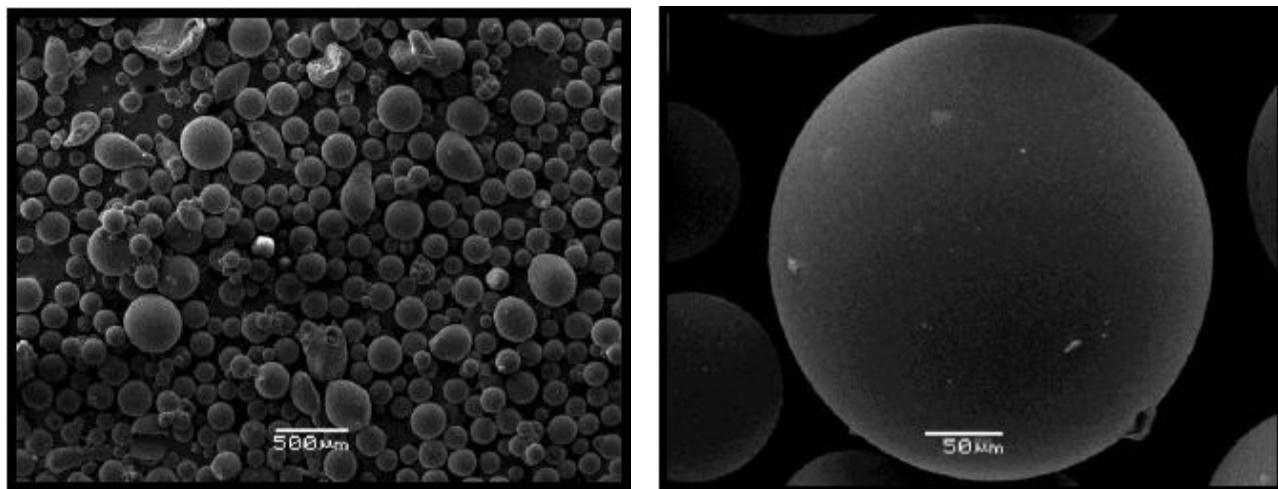


Figura 9. Micrografía de microcápsulas con el extractante PC-88A.

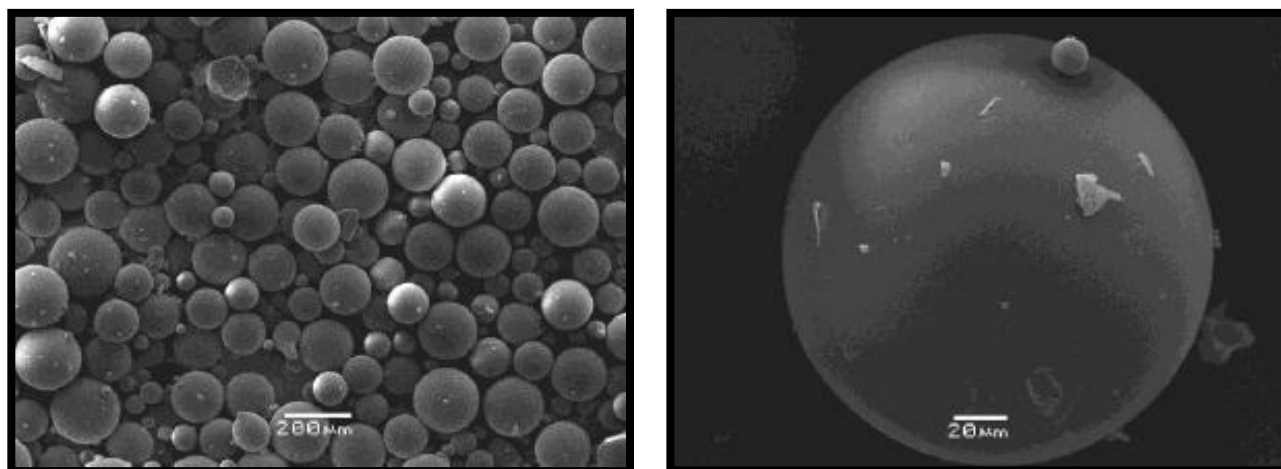


Figura 10. Micrografía de microcápsulas con el extractante LIX 860 N-IC.

Podemos observar que para ambos tipos de microcápsulas se obtienen distribuciones de tamaño relativamente homogéneas, sin embargo, las microcápsulas que contienen el extractante ácido débil alquilfosfónico, tanto la distribución de tamaño es un poco más amplia como el tamaño de partícula promedio es también mayor, tal como se puede observar en la Figura 11, la cual presenta las mediciones que se realizaron en el equipo Malven Mastersizer Hydro 2000 MU.

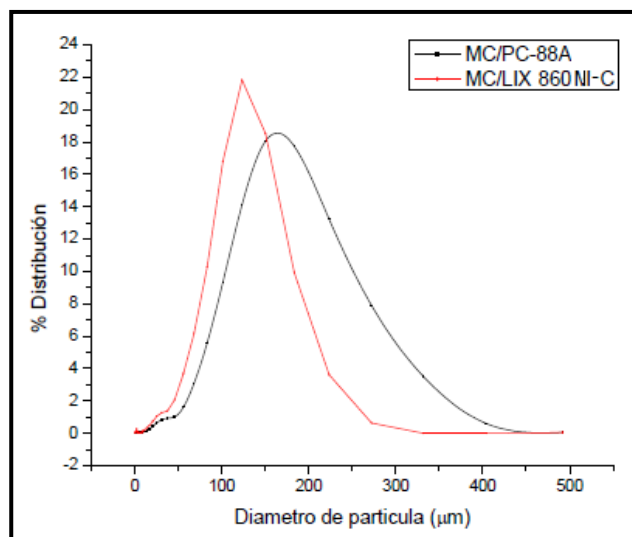


Figura 11. Distribución del tamaño de partículas de las microcápsulas.

En la Figura 11 se observa para las microcápsulas que contienen PC-88A un tamaño medio de alrededor de 200 μm y en un rango variable entre 50-350 μm . En cambio las microcápsulas que contiene el extractante quelante oxímico poseen un tamaño medio de 120 μm en un rango entre 50-200 μm , sin embargo ambas distribuciones son unimodal. Estos resultados son complementarios a aquellos alcanzados en los análisis de porosimetría mediante isothermas BET en el equipo de sorptometría de N_2 a 77K. Dichos resultados se muestran en la Tabla 3, indicándose para las microcápsulas sintetizadas en base a estireno y etilenglicol-dimeta-acrilato, su área superficial, el diámetro medio de poro y el volumen de poro.

Tabla 3 Resultados de análisis de porosimetría de las microcápsulas.

Matriz Polimérica	Extractante	S_{BET} [m^2/g]	D_p [nm]	V_p [cm^3/g]
(S-EGDMA)	PC-88A	19,10	32,60	0,156
(S-EGDMA)	LIX 860 N-IC	6,40	43,10	0,014

S_{BET} : Área superficial de la microcápsula. D_p : Diámetro medio de poro de la microcápsula.
 V_p : Volumen de poro de la microcápsula.

De la información de la Tabla 3, se desprende que las microcápsulas presentan una estructura altamente porosa y de superficie rugosa, lo que permite efectivamente la inmovilización de los extractantes en ellas, además es interesante notar que las

microcápsulas que inmovilizan el compuesto PC-88A en su estructura, poseen un área superficial mayor que aquellas con LIX 860 N-IC, lo que favorece un mejor contacto entre el ion metálico a remover y el extractante encapsulado. Además, estas microesferas con el compuesto alquilfosfónico, presentan un volumen de poro más de diez veces mayor, lo que les permite incluir en su interior un mayor volumen de extractante, que es la especie activa del proceso de adsorción. Este hecho, explicaría en general la mejor capacidad adsorbente de estas microcápsulas respecto a las que retienen en su interior la oxima LIX-860 N-IC.

Pruebas adicionales realizadas en este proyecto de investigación relativas al comportamiento de los poros de las microcápsulas durante la adsorción y desorción de gases en función de la presión relativa aplicada a ellos, demostraron que al menos las microcápsulas con PC-88A presentan un bajo nivel de histéresis, es decir sus poros son muy regulares y no sufrirían variaciones estructurales durante los ciclos de adsorción y desorción, hecho que permitiría su reciclaje en nuevos procesos de adsorción.

Similares resultados se obtuvieron con las microcápsulas preparadas en base a estireno y divinilbenceno. Es decir, las microesferas son perfectas siendo de mayor tamaño las sintetizadas con el extractante alquilfosfónico. Al momento de escribir esta Memoria, se está a la espera de los resultados de caracterización morfológica solicitados para este tipo de microcápsulas.

4.2.2 Cuantificación de los extractantes en las microcápsulas

La cuantificación del extractante ácido PC-88A encapsulado en las matrices poliméricas (S-DVB) y (S-EGDMA) se realizó mediante la titulación potenciométrica descrita previamente. En la Figura 12 se muestran curvas típicas de titulación en función del volumen gastado de solución de NaOH empleada para ambas matrices. El punto de inflexión en las curvas representa el salto de potencial que ocurre al deprotonarse el grupo hidroxilo del extractante fosforado, es decir en el punto de equivalencia. Se observa un comportamiento muy similar en ambos casos. También se determinó una absoluta reproducibilidad de estos análisis, para mediciones hechas para muestras y contra-muestras de una misma masa de microcápsulas.

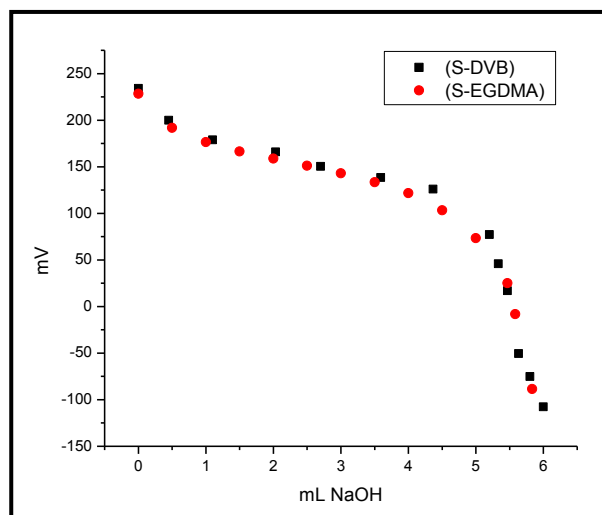


Figura 12. Curva de titulación potenciométrica para microcápsulas con PC-88A.

El rendimiento de microencapsulación (RM), se calculó tal como se indica en la sección 3.3.2 de esta Memoria, utilizando la Ecuación 1, y cuyos resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4 Rendimiento de microencapsulación para el extractante PC-88A.

Extractante PC-88A	X_{PC-88A} [g PC-88A/ g microcápsulas]	m_{MC} [g]	m_{PC-88A} [g]	RM \pm DS [%]
(S-DVB)	0,438	117,20	53,43	96,02 \pm 4,75
(S-EGDMA)	0,444	127,78	53,67	103,29 \pm 3,74

X_{PC-88A} : Contenido de extractante por unidad de masa de microcápsulas. m_{MC} : Masa de microcápsula obtenida en la síntesis. m_{PC-88A} : Cantidad de extractante adicionado en la síntesis. RM: Rendimiento de microencapsulación.

De los resultados que se aprecian en la Tabla 4, podemos observar una muy alta encapsulación del extractante para ambos tipos de matrices, siendo prácticamente cuantitativa para la encapsulación del extractante alquifosfónico en la matriz en base a S-EGDMA. Sin embargo, y tal como se aprecia en la tabla, el contenido de extractante por gramo de microcápsula resultaron ser prácticamente iguales. Estos a su vez son muy similares a los obtenidos en etapas anteriores de este proyecto de investigación [35], confirmando la alta cantidad disponible de extractante en las microcápsulas para el proceso de adsorción.

Respecto a la cuantificación del extractante LIX 860 N-IC impregnado en las matrices poliméricas (S-DVB) y (S-EGDMA), esta se efectuó de acuerdo a lo indicado previamente, mediante un balance de masa que considera la masa de MC a impregnar y la cantidad de oxima a impregnar. En la Tabla 5 se muestra los resultados obtenidos.

Tabla 5 Rendimiento de microencapsulación por impregnación para extractante LIX 860 N-IC.

Extractante LIX 860 N-IC	MC a Impregnar [g]	Cantidad Extractante [g]	MC con Extractante [g]	Cantidad de MC Teórica [g]	RM \pm DS [%]
(S-DVB)	44,66	44,80	71,80	89,46	80,41 \pm 4,86
(S-EGDMA)	68,27	66,67	119,40	134,94	88,46 \pm 0,87

RM: Rendimiento de microencapsulación.

La Tabla 5 indica que en ambos tipos de microesferas, la impregnación es muy alta, superior al 80%, lo que representa contenidos de oxima en la matriz polimérica también del orden de 0,4 gramos de LIX-860 N-IC/gramo de microcápsula.

Comparando resultados de encapsulación del extractante alquifosfónico y el compuesto quelante, para los dos tipos de microcápsulas, en ambos casos se obtuvo un grado mayor de encapsulación para las matrices S-EGDMA respecto a los polímeros S-DVB. Este hecho sería explicable probablemente debido a la mayor afinidad del monómero etilenglicol-dimeta-acrilato con el estireno respecto a divinilbenceno, lo que posibilita la generación de una matriz polimérica más entrecruzada, capaz de retener en su estructura porosa una cantidad mayor del extractante y constituirse comparativamente en un mejor adsorbente para este tipo de especies. De todas formas, ambos tipos de matrices poliméricas son suficientemente hidrofóbicas que les permiten mantener al extractante retenido en su estructura porosa.

4.3 Adsorción de Metales en Columnas Continuas

4.3.1 Adsorción de Cinc en Columnas Continuas

De acuerdo a resultados de experimentos previos obtenidos en este proyecto de investigación, los experimentos de adsorción de Zn(II) en columnas continuas de lecho fijo,

se efectuaron utilizando las microcápsulas sintetizadas a partir de la matriz polimérica (S-DVB) y (S-EGDMA) y el extractante alquilfosfónico PC-88A, el cual es selectivo para este ion metálico en las condiciones de acidez a emplear. Se estudió el efecto sobre la adsorción del metal de las principales variables operacionales que afectarían el proceso.

a) En primer término, se estudió el **efecto del caudal de circulación de la fase acuosa en el reactor continuo**, empleando una columna de 5 cm de alto y 1,2 cm de diámetro, se varió la concentración del metal en la solución de alimentación en el rango entre 70 y 240 mg/L, haciendo circular la solución acuosa en la columna a velocidades de flujo de 2, 4 y 8 mL/min. A partir de los datos experimentales de contenidos del metal obtenidos a la salida de la columna, se construyeron las curvas de ruptura respectivas. El análisis de los datos experimentales se realizó buscando ajustarlos a los modelos matemáticos descritos anteriormente. En las Figuras 13, 14 y 15 se presentan las curvas obtenidas para la adsorción de este metal, en soluciones acuosas de alimentación cuyos contenidos iniciales de Zn(II) fueron de 70, 140 y 240 mg/L, respectivamente.

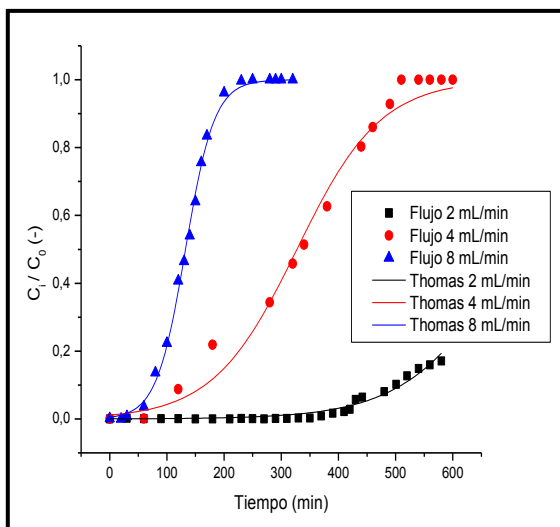


Figura 13. Ajuste Modelo Thomas.
Columna 5 cm, C_0 [Zn(II)] = 70 mg/L
Matriz: (S-DVB)

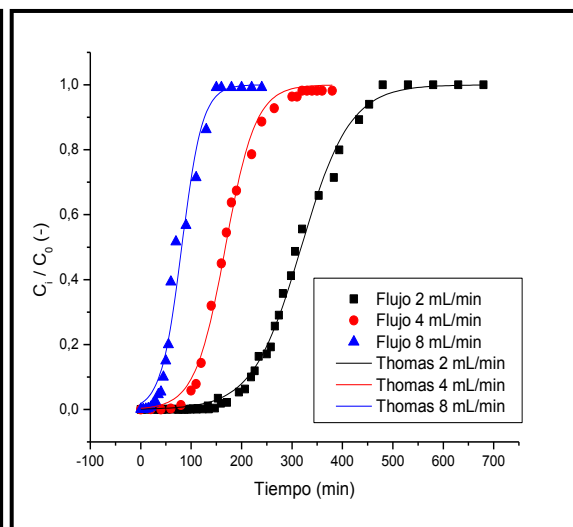


Figura 14. Ajuste Modelo Thomas.
Columna 5 cm, C_0 [Zn(II)] = 140 mg/L
Matriz: (S-DVB)

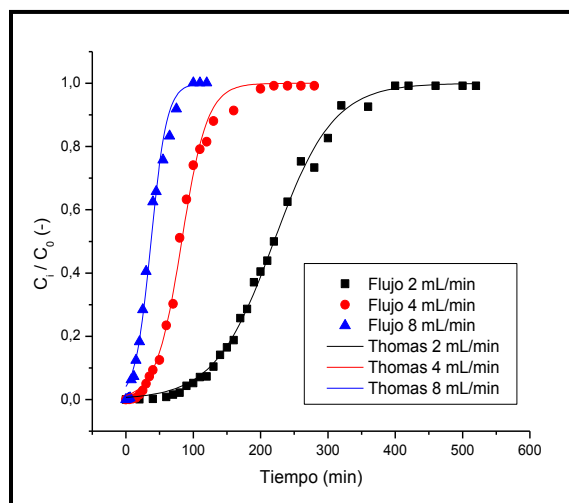


Figura 15. Ajuste Modelo Thomas.
Columna 5 cm, C_0 [Zn(II)] = 240 mg/L.
Matriz: (S-DVB)

En las figuras, para cada concentración del metal, se presentan los resultados obtenidos a diferentes velocidades de flujo de la solución acuosa en la columna. Las líneas continuas representan los resultados calculados de acuerdo al modelo de Thomas y los resultados experimentalmente observados se representan mediante los diferentes puntos simbolizados con las figuras geométricas.

Se aprecia que para las diferentes concentraciones de metal empleadas en los experimentos, ocurre una saturación de la columna a menor tiempo, resultado esperable al aumentar la cantidad de metal en contacto con los extractantes inmovilizados en las microcápsulas que empacan la columna. Una menor velocidad de flujo de la solución acuosa en la columna, por una parte aumenta el tiempo de residencia, pudiendo obtenerse teóricamente una mejor y más completa remoción del metal, aunque a velocidades más lentas. Esto ocurriría probablemente a que bajo esta condición, la resistencia a la difusión de los iones Zn(II) en la película acuosa adyacente a la superficie de la microcápsula y la difusión intraparticular en la matriz polimérica se reducen. De esta forma, el contacto entre el ion metálico y el extractante encapsulado se benefician. Se observa también en las Figuras 13, 14 y 15, que el punto de saturación de carga del metal en las microcápsulas se alcanza a tiempos mayores a medida que disminuye la velocidad de circulación de la solución acuosa en la columna, lo que estaría indicando que la etapa determinante en la

cinética de adsorción del metal sería la difusión del ion metálico en la película acuosa vecina a la microesfera [21].

Se aprecia en las tres figuras también que el modelo de Thomas ajusta bastante bien los datos experimentales obtenidos, para todas las concentraciones iniciales de metal y para las diferentes velocidades de flujo empleadas. A continuación se presentan en las Tablas 6, 7 y 8 el valor de las constantes de los diferentes modelos estudiados y las máximas capacidades de carga de soluto adsorbido durante el proceso, q_0 . Se incluyen en las tablas, los valores calculados de R^2 y χ^2 , este último el cual representa el mínimo error estadístico estimado entre el valor experimental y el valor teórico calculado por el modelo, parámetro estadístico más apropiado de aplicar para estos modelos no-lineales. Valores de χ^2 se obtienen empleando una rutina de iteración de Lavenberg-Marquadt [36].

Tabla 6. Parámetros obtenidos para el modelo de Thomas, columna 5 cm.

Sol. Alimentación [mg/L]	Caudal [mL/min]	K_{Th} [mL/min mg]	q_0 [mg/g]	R^2	χ^2
70	2	0,1590	24,78	0,9628	0,00012
70	4	0,1952	22,91	0,9866	0,00200
70	8	0,5659	18,56	0,9980	0,00032
140	2	0,1478	22,28	0,9966	0,00044
140	4	0,2379	23,51	0,9950	0,00087
140	8	0,3478	22,78	0,9810	0,00342
240	2	0,0947	26,38	0,9971	0,00044
240	4	0,2196	19,88	0,9949	0,00089
240	8	0,3528	17,88	0,9878	0,00197

K_{Th} : Constante de velocidad del modelo de Thomas. q_0 : Máxima concentración de soluto adsorbido en fase solida. R^2 : Coeficiente de determinación. χ^2 : Mínimo error estadístico entre valor experimental y valor calculado por el modelo.

Tabla 7. Parámetros obtenidos para el modelo de Yoon y Nelson, columna 5 cm.

Sol. Alimentación [mg/L]	Caudal [mL/min]	K_{YN} [1/min]	τ [min]	R^2	χ^2
70	2	0,0111	707,99	0,9628	0,00012
70	4	0,0137	327,32	0,9866	0,00200
70	8	0,0396	132,59	0,9980	0,00032
140	2	0,0207	318,33	0,9966	0,00044
140	4	0,0333	167,96	0,9950	0,00087
140	8	0,0487	81,34	0,9810	0,00342
240	2	0,0227	219,85	0,9971	0,00044
240	4	0,0527	82,82	0,9949	0,00089
240	8	0,0847	37,25	0,9878	0,00197

K_{YN} : Constante de velocidad del modelo de Yoon-Nelson. τ : Tiempo medio de ruptura, en el cual C_i/C_0 es igual a 0,5. R^2 : Coeficiente de determinación. χ^2 : Mínimo error estadístico entre valor experimental y valor calculado por el modelo.

Tabla 8. Parámetros obtenidos para el modelo de Dosis-Respuesta Modificado, columna 5 cm.

Sol. Alimentación [mg/L]	Caudal [mL/min]	a [-]	q_0 [mg/g]	R^2	χ^2
70	2	5,3884	26,60	0,9769	0,00007
70	4	5,2949	22,79	0,9685	0,00469
70	8	5,3282	18,27	0,9933	0,00110
140	2	6,3787	21,95	0,9974	0,00033
140	4	5,3540	23,10	0,9990	0,00017
140	8	3,6579	21,23	0,9882	0,00212
240	2	4,7750	25,77	0,9960	0,00060
240	4	4,0346	19,24	0,9970	0,00052
240	8	2,7434	16,44	0,9956	0,00072

a: Constante adimensional del modelo de Dosis-Respuesta Modificado. q_0 : Máxima concentración de soluto adsorbido en fase sólida. R^2 : Coeficiente de determinación. χ^2 : Mínimo error estadístico entre valor experimental y valor calculado por el modelo.

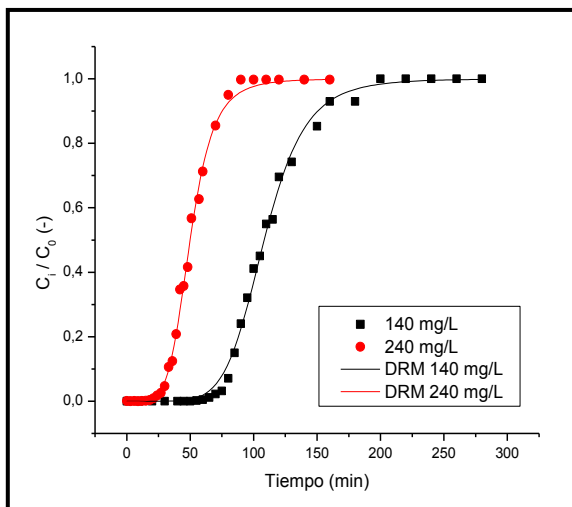
De los resultados indicados en las tablas podemos inferir que en general los tres modelos analizados ajustan bastante bien los datos experimentales, comprobable al observar los valores de χ^2 y R^2 . En las Tabla 6 y 8, propias de los modelos de Thomas y de Dosis Respuesta Modificado, se aprecia que a medida que aumentamos el caudal de circulación de la fase acuosa en la columna, los valores de q_0 , que representan la capacidad de metal adsorbido en la microcápsula van disminuyendo. Esto confirma lo indicado anteriormente, en el sentido que a menor velocidad de flujo, aumenta el tiempo de residencia de la fase acuosa en la columna, favoreciendo el contacto metal-extractante encapsulado y por tanto

beneficiando una extracción más efectiva del metal. Respecto al modelo de Thomas, se observa en la Tabla 6 que la constante de este modelo, K_{Th} , aumenta al aumentar el flujo de circulación de la solución acuosa, lo que estará indicando que la transferencia de masa de Zn(II) desde la solución a la fase sólida es más rápida, sin embargo, valores muy altos de esta constante coinciden con menores valores de q_o , desaprovechándose así el potencial de sorción del metal debido a una posible resistencia entre partículas.

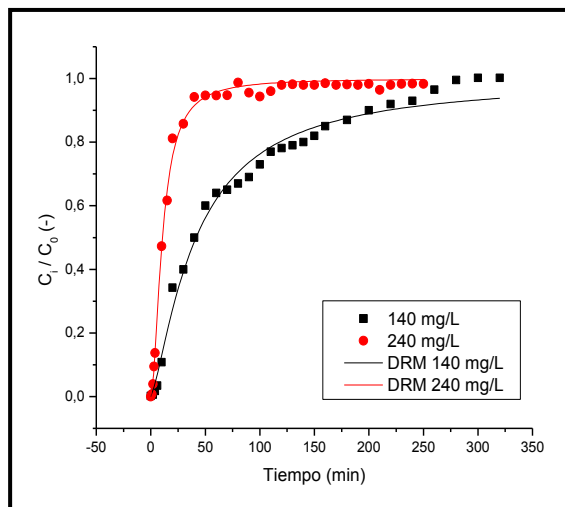
Respecto al modelo de Yoon-Nelson, en la Tabla 7 se observa que la constante de este modelo, K_{YN} , aumenta tanto con el aumento de la velocidad de flujo de la solución acuosa como con una mayor concentración del metal en la alimentación. Este hecho se relaciona con que además, el tiempo en que se alcanza un 50% de adsorción del metal, τ , va disminuyendo a medida que aumenta el caudal de la fase acuosa, alcanzándose antes el punto de ruptura, lo que estaría indicando que la etapa determinante en la adsorción del metal estaría controlado por la difusión del metal en el film líquido vecino a la microcápsula [21].

b) Para evaluar el **efecto de la concentración del metal en la solución acuosa sobre la remoción de Zn(II)** en columnas empacadas con microcápsulas con el extractante alquilfosfónico, se realizaron experimentos de adsorción en los cuales se varió el contenido del metal de la alimentación entre 140 y 240 mg/L, en experimentos en los cuales se empleó un caudal de solución acuosa de 12 mL/min utilizando columnas de 10 y 20 cm de alto. Respecto a las microcápsulas empleadas, se utilizaron tanto las preparadas con la matriz polimérica (S-DVB) como las con la matriz (S-EGDMA), conteniendo ambas el mismo extractante PC-88A.

En las Figuras 16 y 17 se presentan los resultados experimentales obtenidos empleando las columnas de 10 cm de alto y ajustados de acuerdo al modelo de dosis-respuesta modificado.



**Figura 16. Adsorción de Zn(II).
Modelo Dosis-Respuesta Modificado
Columna 10 cm, Q = 12 mL/min.
Matriz (S-DVB)**



**Figura 17. Adsorción de Zn(II).
Modelo Dosis-Respuesta Modificado
Columna 10 cm, Q = 12 mL/min.
Matriz (S-EGDMA)**

Se infiere de las figuras, que a medida que aumenta la concentración del soluto en la solución de alimentación, la columna se satura en un tiempo menor, para ambos tipos de matriz polimérica. Sin embargo las curvas de rupturas son un tanto distintas, debido probablemente a la diferente matriz polimérica que conforman las diferentes microcápsulas. Sin embargo, en ambos casos se observa una excelente adsorción en el tiempo, saturándose después de algunos minutos. En las Tablas 9, 10 y 11 se observan los parámetros obtenidos para el ajuste de los modelos de Thomas, Yoon y Nelson y Dosis-Respuesta Modificado, respectivamente, empleando en todos los caso la columna de 10 cm de altura.

Tabla 9 Parámetros obtenidos para el modelo de Thomas, columna 10 cm, Q = 12 mL/min.

Matriz	Sol. Alimentación [mg/L]	K_{Th} [mL/min mg]	q_0 [mg/g]	R^2	χ^2
(S-DVB)	140	0,4700	21,39	0,9921	0,00134
(S-DVB)	240	0,4668	17,07	0,9953	0,00082
(S-EGDMA)	140	0,1948	20,37	0,9073	0,01018
(S-EGDMA)	240	0,9206	7,34	0,9819	0,00215

K_{Th} : Constante de velocidad del modelo de Thomas. q_0 : Máxima concentración de soluto adsorbido en fase solida. R^2 : Coeficiente de determinación. χ^2 : Mínimo error estadístico entre valor experimental y valor calculado por el modelo.

Tabla 10 Parámetros obtenidos para el modelo de Yoon y Nelson, columna 10 cm, Q = 12 mL/min.

Matriz	Sol. Alimentación [mg/L]	K_{YN} [1/min]	τ [min]	R^2	χ^2
(S-DVB)	140	0,0658	109,25	0,9921	0,00134
(S-DVB)	240	0,1120	50,84	0,9953	0,00082
(S-EGDMA)	140	0,0273	59,30	0,9073	0,01018
(S-EGDMA)	240	0,2210	12,46	0,9819	0,00215

K_{YN} : Constante de velocidad del modelo de Yoon-Nelson. τ : Tiempo medio de ruptura, en el cual C_i/C_0 es igual a 0,5. R^2 : Coeficiente de determinación. χ^2 : Mínimo error estadístico entre valor experimental y valor calculado por el modelo.

Tabla 11 Parámetros obtenidos para el modelo de Dosis-Respuesta Modificado, columna 10 cm, Q = 12 mL/min.

Matriz	Sol. Alimentación [mg/L]	a [-]	q_0 [mg/g]	R^2	χ^2
(S-DVB)	140	6,6794	21,21	0,9966	0,00058
(S-DVB)	240	5,3609	16,76	0,9973	0,00047
(S-EGDMA)	140	1,3289	14,26	0,9881	0,00131
(S-EGDMA)	240	1,8017	6,28	0,9967	0,00039

a: Constante adimensional del modelo de Dosis-Respuesta Modificado. q_0 : Máxima concentración de soluto adsorbido en fase solida. R^2 : Coeficiente de determinación. χ^2 : Mínimo error estadístico entre valor experimental y valor calculado por el modelo.

De los parámetros obtenidos, podemos apreciar que en general los tres modelos explican bien los resultados experimentales obtenidos, sin embargo es con el modelo de dosis-respuesta modificado con el que se logra un mejor ajuste, obteniéndose mejores valores para R^2 (mayores a 0,988) y menores errores estadísticos χ^2 . Se confirma lo observado al emplear la columna más pequeña, en el sentido que para ambos tipos de microcápsulas, a mayor concentración del metal en la fase acuosa de alimentación, menor es el valor de q_0 , parámetro que refleja la adsorción del metal en el adsorbente, medidos en mg Metal/g Microcápsula. Respecto al modelo de Yoon-Nelson, se observa que el tiempo para alcanzar un 50% de adsorción, τ , disminuye con el aumento del contenido del metal en la fase acuosa, alcanzándose antes el punto de saturación, similar a lo observado al aumentar el caudal de la solución de alimentación, ambos hechos indicativos que la adsorción estaría controlada por las etapas de difusión del metal en la película acuosa vecina a la superficie de la microesfera, más que por la reacción química metal-extractante. Este punto se sigue estudiando en etapas actuales de este proyecto de investigación.

En las Figuras 18 y 19 se presentan los resultados obtenidos para microcápsulas conformadas por ambos tipos de matriz polimérica y ajustados al modelo de dosis-respuesta.

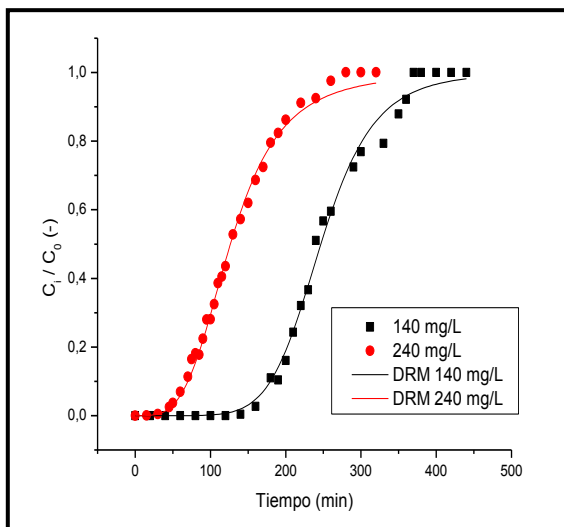


Figura 18. Adsorción de Zn(II)
Ajuste modelo dosis-respuesta
Columna 20 cm, Q = 12 mL/min.
Matriz (S-DVB)

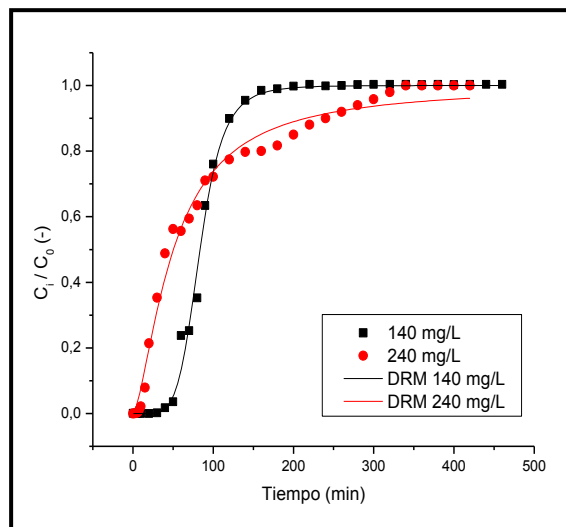


Figura 19. Adsorción de Zn(II)
Ajuste modelo dosis-respuesta
Columna 20 cm, Q = 12 mL/min.
Matriz (S-EGDMA)

Al comparar los dos tipos de matrices poliméricas, se observa que la adsorción de Zn(II) con microcápsulas que retienen en su interior el extractante ácido débil alquilfosfónico PC-88A, es eficiente en ambos casos, sin embargo, en las columnas que contienen microcápsulas cuya matriz polimérica está constituida por (S-DVB), la adsorción es más lenta tal como lo refleja el parámetro τ , pero su capacidad de adsorción es mayor, reflejado en los valores de q_0 . La diferencia entre ambas matrices poliméricas es el entrecruzante, posibilitando el uso de EGDMA una estructura de mayor grado de reticulación que el divinilbenceno, presentando además una mayor reactividad con el otro monómero que el divinilbenceno. A su vez, este último monómero al ser más hidrofóbico que EGDMA, genera una microcápsula más rígida que torna más lento el proceso de adsorción, pero que asegura una mejor retención del extractante y su complejo con el metal en su estructura.

En las Tablas 12, 13 y 14 se observan los parámetros obtenidos para el ajuste de los valores experimentales de adsorción de cinc en columnas de 20 cm de alto, de acuerdo a los modelos de Thomas, Yoon y Nelson y Dosis-Respuesta Modificado, respectivamente.

Tabla 12 Parámetros obtenidos para el modelo de Thomas, columna 20 cm, Q = 12 mL/min.

Matriz	Sol. Alimentación [mg/L]	K_{Th} [mL/min mg]	q_0 [mg/g]	R^2	χ^2
(S-DVB)	140	0,1969	25,65	0,9901	0,00163
(S-DVB)	240	0,1226	23,16	0,9946	0,00068
(S-EGDMA)	140	0,5049	14,78	0,9970	0,00062
(S-EGDMA)	240	0,1392	18,90	0,9263	0,01026

K_{Th} : Constante de velocidad del modelo de Thomas. q_0 : Máxima concentración de soluto adsorbido en fase solida. R^2 : Coeficiente de determinación. χ^2 : Mínimo error estadístico entre valor experimental y valor calculado por el modelo.

Tabla 13 Parámetros obtenidos para el modelo de Yoon y Nelson, columna 20 cm, Q = 12 mL/min.

Matriz	Sol. Alimentación [mg/L]	K_{YN} [1/min]	τ [min]	R^2	χ^2
(S-DVB)	140	0,0276	249,94	0,9901	0,00163
(S-DVB)	240	0,0294	131,67	0,9946	0,00068
(S-EGDMA)	140	0,0707	84,74	0,9970	0,00062
(S-EGDMA)	240	0,0334	63,21	0,9263	0,01026

K_{YN} : Constante de velocidad del modelo de Yoon-Nelson. τ : Tiempo medio de ruptura, en el cual C_i/C_0 es igual a 0,5. R^2 : Coeficiente de determinación. χ^2 : Mínimo error estadístico entre valor experimental y valor calculado por el modelo.

Tabla 14 Parámetros obtenidos para el modelo de Dosis-Respuesta Modificado, columna 20 cm, Q = 12 mL/min.

Matriz	Sol. Alimentación [mg/L]	a [-]	q_0 [mg/g]	R^2	χ^2
(S-DVB)	140	6,9197	25,32	0,9936	0,00105
(S-DVB)	240	3,7154	22,25	0,9961	0,00049
(S-EGDMA)	140	5,6870	14,56	0,9966	0,00070
(S-EGDMA)	240	1,5150	15,09	0,9890	0,00153

a : Constante adimensional del modelo de Dosis-Respuesta Modificado. q_0 : Máxima concentración de soluto adsorbido en fase solida. R^2 : Coeficiente de determinación. χ^2 : Mínimo error estadístico entre valor experimental y valor calculado por el modelo.

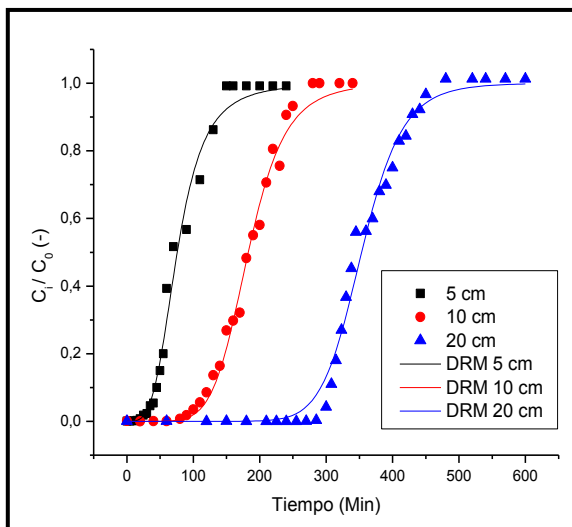
Se observa que los tres modelos ajustan bastante bien los resultados experimentales obtenidos, hecho que permitirá y facilitará el escalamiento de las columnas continuas a un

nivel mayor. De todas formas se aprecia para esta columna de 20 cm de altura que el modelo de Dosis-Respuesta Modificado es el que presenta mejores correlaciones, incluidos los valores de R^2 y χ^2 . Se confirma los resultados de las pruebas efectuadas con las otras columnas, en el sentido que la cantidad de metal adsorbido por gramo de microesfera es mayor para las microcápsulas cuya matriz polimérica contiene divinilbenceno, sin embargo también se requieren tiempos de saturación más extendidos (τ). Sin embargo, estos resultados deben también analizarse en función del tipo y la masa de microcápsula dispuestas en las columnas.

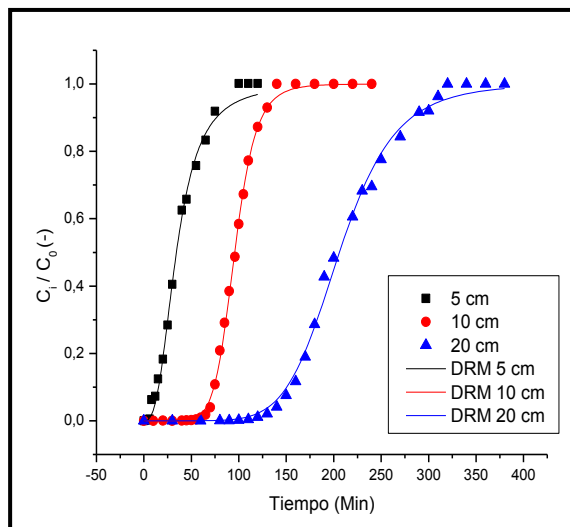
Con todo lo descrito anteriormente, podemos inferir que a medida que aumentamos la concentración de la solución de alimentación, la velocidad de adsorción es más rápida debido a que se aumenta la gradiente de concentración, sin embargo los valores de q_0 que representan valores de equilibrio de adsorción disminuyen. Por tanto, desde este punto de vista, se debe estimar la mejor forma de operar las columnas, para obtener una buena cinética de adsorción a mayor concentración del metal en la fase acuosa, con una mayor capacidad de adsorber metal a contenidos menores del ion metálico en la fase acuosa.

c) Respecto al **efecto de la altura efectiva de la columna empacada con microcápsulas sobre la adsorción de Zn(II)**, se realizaron varios experimentos de adsorción, utilizando columnas de 5, 10 y 20 cm de altura, las cuales fueron empacadas con la matriz polimérica en base a estireno y divinilbenceno. Se utilizaron concentraciones del metal en la solución de alimentación variable entre 140 y 240 mg/L, haciendo circular esta fase acuosa a una velocidad de flujo de 8 mL/min.

En las Figuras 20 y 21 se presentan las curvas de adsorción de Zn(II) en experimentos realizados en las tres columnas, analizados mediante el modelo de dosis-respuesta modificado.



**Figura 20. Adsorción de Zn(II).
Ajuste Modelo Dosis-Respuesta
Q = 8 mL/min, C₀ = 140 mg/L.**



**Figura 21. Adsorción de Zn(II).
Ajuste Modelo Dosis-Respuesta
Q = 8 mL/min, C₀ = 240 mg/L.**

Como podemos observar en las Figuras 20 y 21, a medida que la altura efectiva de la columna aumenta, la saturación de las columnas ocurre a un tiempo mayor (*breakthrough point*), aumentando la capacidad neta de adsorción de las columnas antes de agotarse, hecho observable para ambos contenidos de metal en la fase acuosa de alimentación. En las Tablas 15, 16 y 17 se observan los parámetros obtenidos para el ajuste de los modelos de Thomas, Yoon y Nelson y Dosis-Respuesta Modificado, respectivamente.

Tabla 15 Parámetros obtenidos para el modelo de Thomas, Q = 8 mL/min.

Sol. Alimentación [mg/L]	Columna [cm]	K _{Th} [mL/min mg]	q ₀ [mg/g]	R ²	χ ²
140	5	0,3478	22,78	0,9810	0,00342
140	10	0,2535	24,20	0,9950	0,00077
140	20	0,2312	24,30	0,9859	0,00241
240	5	0,3528	17,88	0,9878	0,00197
240	10	0,3776	21,57	0,9981	0,00034
240	20	0,1424	24,52	0,9933	0,00114

K_{Th}: Constante de velocidad del modelo de Thomas. q₀: Máxima concentración de soluto adsorbido en fase sólida. R²: Coeficiente de determinación. χ²: Mínimo error estadístico entre valor experimental y valor calculado por el modelo.

Tabla 16 Parámetros obtenidos para el modelo de Yoon y Nelson, Q = 8 mL/min.

Sol. Alimentación [mg/L]	Columna [cm]	K_{YN} [1/min]	τ [min]	R^2	χ^2
140	5	0,0487	8,35	0,9810	0,00342
140	10	0,0355	185,39	0,9950	0,00077
140	20	0,0324	355,24	0,9859	0,00241
240	5	0,0847	37,25	0,9878	0,00197
240	10	0,0906	96,39	0,9981	0,00034
240	20	0,0342	209,05	0,9933	0,00114

K_{YN} : Constante de velocidad del modelo de Yoon-Nelson. τ : Tiempo medio de ruptura, en el cual C_i/C_0 es igual a 0,5. R^2 : Coeficiente de determinación. χ^2 : Mínimo error estadístico entre valor experimental y valor calculado por el modelo.

Tabla 17 Parámetros obtenidos para el modelo de Dosis-Respuesta Modificado, Q = 8 mL/min.

Sol. Alimentación [mg/L]	Columna [cm]	a [-]	q_0 [mg/g]	R^2	χ^2
140	5	3,6577	21,24	0,9882	0,00212
140	10	6,5131	23,85	0,9918	0,00127
140	20	11,5037	24,18	0,9887	0,00192
240	5	2,7435	16,44	0,9956	0,00072
240	10	8,4622	21,04	0,9989	0,00020
240	20	7,0035	24,16	0,9965	0,00059

a: Constante adimensional del modelo de Dosis-Respuesta Modificado. q_0 : Máxima concentración de soluto adsorbido en fase solida. R^2 : Coeficiente de determinación. χ^2 : Mínimo error estadístico entre valor experimental y valor calculado por el modelo.

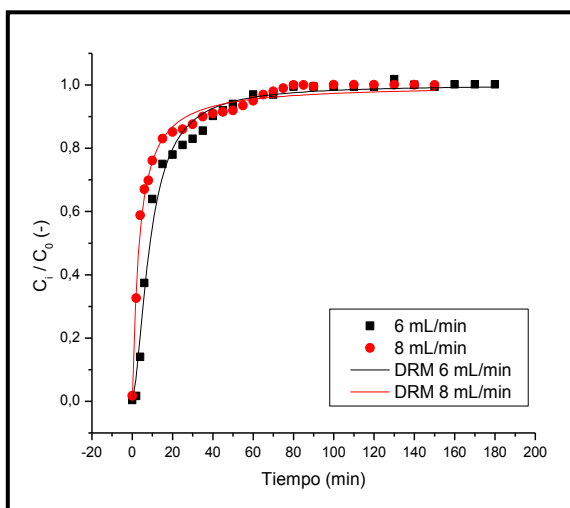
Se corrobora que es el modelo de dosis-respuesta el que ajusta mejor los valores experimentales obtenidos. Los valores observados en las tablas, indican además que a medida que se aumenta la altura de la columna, aumenta también la cantidad de metal adsorbida en la microcápsula (valores de q_0), resultado explicable probablemente debido a que con el aumento de altura de columna, aumenta la capacidad de empacarla con una mayor cantidad de microcápsulas, aumentando así el número de sitios activos de adsorción disponibles. De la Tabla 16, propia del modelo de Yoon-Nelson, se aprecia que una columna cuatro veces más alta, el tiempo para alcanzar un 50% de adsorción aumenta en una proporción mucho mayor, permitiendo un tiempo útil mayor de uso de una misma columna antes de agotarse.

En conclusión, la combinación de una columna lo más alta posible y el uso de un apropiado flujo lento de circulación de la solución acuosa a tratar, asegura una óptima adsorción del metal.

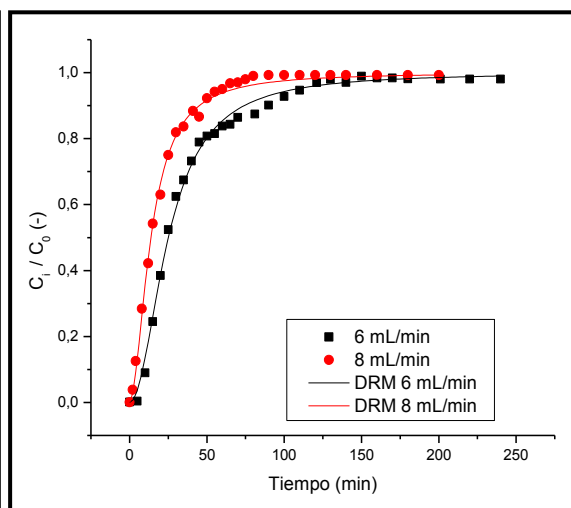
4.3.2 Adsorción de Cobre en Columnas Continuas

Similares experimentos se realizaron en el estudio de la adsorción de Cu(II), salvo que en el cual se emplearon microcápsulas que retienen en su interior el extractante quelante 5-nonilsalicilaldoxima (LIX-860 N-IC), y en base a las mismas matrices poliméricas (S-DVB) y (S-EGDMA).

a) Las primeras pruebas se realizaron para analizar **el efecto del caudal volumétrico de la fase acuosa de alimentación en el reactor continuo de columna**. En estos experimentos se utilizó la columna de 10 cm y una concentración de Cu(II) en la solución de alimentación de 300 mg/L, variando el caudal entre 6 y 8 mL/min. Los resultados alcanzados fueron analizados mediante los modelos descritos y aplicados en la adsorción de Zn(II) con microesferas con el compuesto alquilfosfónico. En las Figuras 22 y 23 se presentan los resultados obtenidos.



**Figura 22. Adsorción de Cu(II)
Ajuste Modelo Dosis-Respuesta
Columna 10 cm, $C_0 = 300$ mg/L.
Matriz (S-DVB)**



**Figura 23. Adsorción de Cu(II)
Ajuste Modelo Dosis-Respuesta
Columna 10 cm, $C_0 = 300$ mg/L.
Matriz (S-EGDMA)**

Podemos observar que el efecto de diferentes velocidades de flujo es menos marcado que en el caso de la adsorción de Zn(II), si bien los experimentos no son absolutamente comparables, saturándose la columna rápidamente en ambos casos de velocidad de flujo y para ambas matrices poliméricas. Es decir, para los flujos comparados, no se observa una marcada diferencia en el efecto del tiempo de residencia de la solución en la columna. Nuevamente las líneas continuas representan los grados de adsorción calculados por el modelo de dosis-respuesta. En las Tablas 18, 19 y 20 se observan los parámetros obtenidos para el ajuste de los modelos de Thomas, Yoon-Nelson y Dosis-Respuesta Modificado, respectivamente, en las dos condiciones de caudal efectuados.

Tabla 18 Parámetros obtenidos para el modelo de Thomas, columna 10 cm, $C_0 = 300$ mg/L.

Matriz	Caudal [mL/min]	K_{Th} [mL/min mg]	q_0 [mg/g]	R^2	χ^2
(S-DVB)	6	0,6742	2,29	0,9312	0,00670
(S-DVB)	8	0,9225	1,38	0,8715	0,00659
(S-EGDMA)	6	0,2585	6,29	0,9516	0,00465
(S-EGDMA)	8	0,4109	4,87	0,9726	0,00274

K_{Th} : Constante de velocidad del modelo de Thomas. q_0 : Máxima concentración de soluto adsorbido en fase sólida. R^2 : Coeficiente de determinación. χ^2 : Mínimo error estadístico entre valor experimental y valor calculado por el modelo.

Tabla 19 Parámetros obtenidos para el modelo de Yoon y Nelson, columna 10 cm, $C_0 = 300$ mg/L.

Matriz	Caudal [mL/min]	K_{YN} [1/min]	τ [min]	R^2	χ^2
(S-DVB)	6	0,2022	10,36	0,9312	0,00670
(S-DVB)	8	0,2709	4,67	0,8715	0,00659
(S-EGDMA)	6	0,0776	28,47	0,9516	0,00465
(S-EGDMA)	8	0,1232	16,54	0,9726	0,00274

K_{YN} : Constante de velocidad del modelo de Yoon-Nelson. τ : Tiempo medio de ruptura, en el cual C_i/C_0 es igual a 0,5. R^2 : Coeficiente de determinación. χ^2 : Mínimo error estadístico entre valor experimental y valor calculado por el modelo.

Tabla 20 Parámetros obtenidos para el modelo de Dosis-Respuesta Modificado, columna 10 cm, $C_0 = 300$ mg/L.

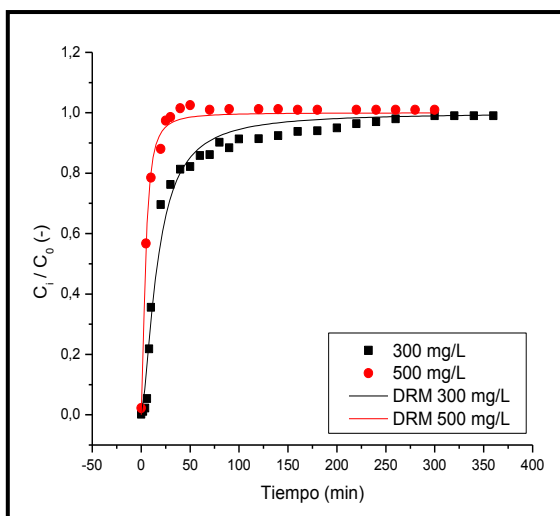
Matriz	Caudal [mL/min]	a [-]	q_0 [mg/g]	R^2	χ^2
(S-DVB)	6	1,6689	1,94	0,9872	0,00125
(S-DVB)	8	1,0664	1,01	0,9876	0,00064
(S-EGDMA)	6	2,0264	5,54	0,9955	0,00043
(S-EGDMA)	8	1,8564	4,06	0,9969	0,00031

a: Constante adimensional del modelo de Dosis-Respuesta Modificado. q_0 : Máxima concentración de soluto adsorbido en fase solida. R^2 : Coeficiente de determinación. χ^2 : Mínimo error estadístico entre valor experimental y valor calculado por el modelo.

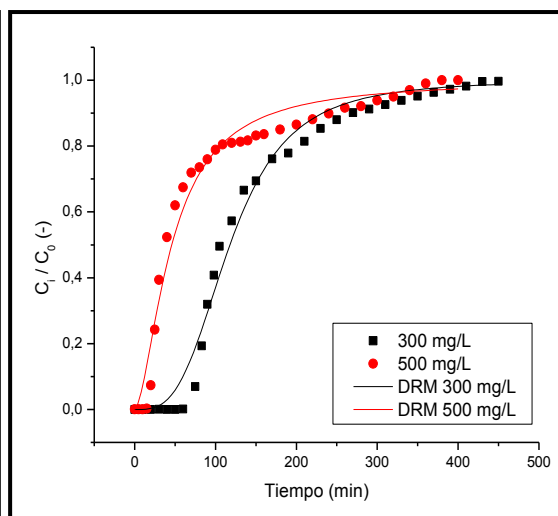
De las Tabla 18, 19 y 20 podemos observar que al igual que para la adsorción de cinc, el modelo que mejor ajusta los datos experimentales es el de Dosis-Respuesta Modificado. Tanto los valores de R^2 como χ^2 resultaron ser los más apropiados. Se observa en las tablas que los valores de q_0 , que denotan la capacidad de adsorción de las diferentes microcápsulas son menores a los alcanzados con las microesferas con el extractante alquilfosfónico para Zn(II), para ambos tipos de matrices poliméricas. Esto se debería a que las microcápsulas obtenidas por impregnación del extractante oxímico son menores en área superficial y en estructura porosa, fundamentalmente un volumen de poro casi diez veces menor al de las microesferas con PC-88A, tal como se observa en la Tabla 3 de esta memoria, lo que conduce a que retienen en su interior un menor volumen de extractante, la especie activa en el proceso de adsorción. También se observa de las Tablas 18-20, una mejor capacidad de adsorción de las microcápsulas en base a la matriz (S-EGDMA), respecto a las constituidas en base a divinilbenceno, hecho explicable por el mejor grado de reticulación del copolímero que se obtiene con el entrecruzante EGDMA, lo que beneficiaría la impregnación del extractante en el polímero, y por tanto su actividad química. Al ser el divinilbenceno un poco más hidrofóbico que EGDMA, se dificulta la impregnación de la β -hidroxima que es un poco menos apolar que el extractante alquilfosforado.

b) **Respecto al efecto de la concentración inicial del metal en la saturación de las columnas**, se procedió a realizar experimentos de adsorción en una columna de 20 cm de alto, haciendo circular la solución acuosa a una velocidad de flujo de 6 mL/min. Se

probaron dos concentraciones iniciales de Cu(II) en la fase acuosa de alimentación, 300 y 500 mg/L, utilizando microcápsulas preparadas en base a ambos tipos de matrices poliméricas. Los resultados experimentales obtenidos se analizaron aplicando los modelos descritos en el punto 4.3 de esta memoria. Los resultados logrados se aprecian en las Figuras 24 y 25. A su vez, en las Tablas 21, 22 y 23 se observan los parámetros obtenidos al ajustar los datos experimentales a los modelos de Thomas, Yoon y Nelson y Dosis-Respuesta Modificado, respectivamente.



**Figura 24. Adsorción de Cu(II)
Ajuste Modelo Dosis-Respuesta
Columna 20 cm, Q = 6 mL/min.
Matriz (S-DVB)**



**Figura 25. Adsorción de Cu(II)
Ajuste Modelo Dosis-Respuesta
Columna 20 cm, Q = 6 mL/min.
Matriz (S-EGDMA)**

De las Figuras 24 y 25 podemos observar, como es de esperar, que al aumentar la concentración del metal en la solución de alimentación, la saturación de la columna ocurre en un tiempo menor, en un comportamiento similar para ambos tipos de microcápsulas. Se observa también un buen ajuste de los resultados experimentales al modelo de dosis-respuesta, aunque no tan bueno como el observado para el caso de la adsorción de Zn(II). Es claro que la preparación de microcápsulas por impregnación posterior del extractante en las microcápsulas, conduce a microcápsulas menos regulares, normalmente de menor tamaño y actividad química, que las obtenidas mediante preparación por polimerización radicalaria en suspensión con el extractante agregado durante la síntesis. En este caso, un

adecuado control de agitación en el reactor y la presencia de un dispersante adecuado, conduce a microcápsulas de tamaño y porosimetría más controlada.

Tabla 21 Parámetros obtenidos para el modelo de Thomas, columna 20 cm, Q = 6 mL/min.

Matriz	Sol. Alimentación [mg/L]	K_{Th} [mL/min mg]	q_0 [mg/g]	R^2	χ^2
(S-DVB)	300	0,4910	2,02	0,9313	0,00845
(S-DVB)	500	0,7694	0,98	0,9608	0,00233
(S-EGDMA)	300	0,1013	12,37	0,9612	0,00613
(S-EGDMA)	500	0,0763	9,16	0,8870	0,01255

K_{Th} : Constante de velocidad del modelo de Thomas. q_0 : Máxima concentración de soluto adsorbido en fase sólida. R^2 : Coeficiente de determinación. χ^2 : Mínimo error estadístico entre valor experimental y valor calculado por el modelo.

Tabla 22 Parámetros obtenidos para el modelo de Yoon y Nelson, columna 20 cm, Q = 6 mL/min.

Matriz	Sol. Alimentación [mg/L]	K_{YN} [1/min]	τ [min]	R^2	χ^2
(S-DVB)	300	0,1473	17,71	0,9313	0,00845
(S-DVB)	500	0,3847	5,15	0,9608	0,00233
(S-EGDMA)	300	0,0304	122,29	0,9612	0,00613
(S-EGDMA)	500	0,0381	54,33	0,8870	0,01255

K_{YN} : Constante de velocidad del modelo de Yoon-Nelson. τ : Tiempo medio de ruptura, en el cual C_i/C_0 es igual a 0,5. R^2 : Coeficiente de determinación. χ^2 : Mínimo error estadístico entre valor experimental y valor calculado por el modelo.

Tabla 23 Parámetros obtenidos para el modelo de Dosis-Respuesta Modificado, columna 20 cm, Q = 6 mL/min.

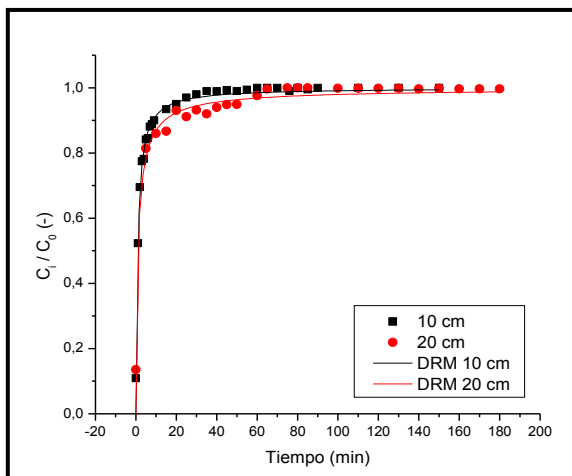
Matriz	Sol. Alimentación [mg/L]	a [-]	q_0 [mg/g]	R^2	χ^2
(S-DVB)	300	1,5801	1,89	0,9824	0,00216
(S-DVB)	500	1,7353	0,84	0,9906	0,00055
(S-EGDMA)	300	3,2334	11,91	0,9859	0,00222
(S-EGDMA)	500	1,6645	7,73	0,9734	0,00296

a: Constante adimensional del modelo de Dosis-Respuesta Modificado. q_0 : Máxima concentración de soluto adsorbido en fase sólida. R^2 : Coeficiente de determinación. χ^2 : Mínimo error estadístico entre valor experimental y valor calculado por el modelo.

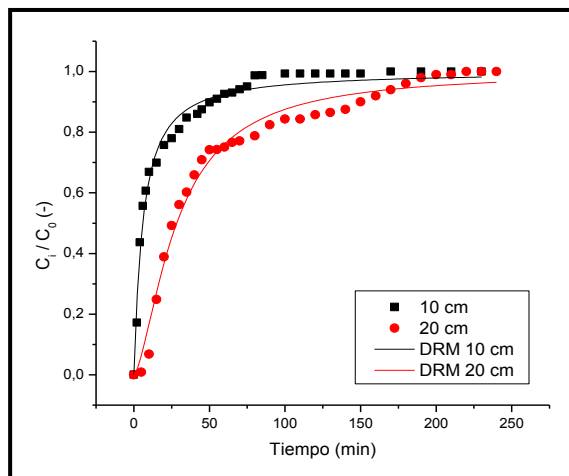
Las Tablas 21, 22 y 23 muestran el mismo comportamiento anterior, en donde el modelo que más se ajusta es el de dosis-respuesta modificado. Queda claro que los modelos

de Thomas y el de Yoon-Nelson, en general no son capaces de explicar bien los resultados experimentales obtenidos, tal como queda de manifiesto al comparar los valores de R^2 y χ^2 al iterar los datos experimentales usando la rutina de Lavenberg-Marquardt para obtener los mínimos errores. Al igual que en el caso de la adsorción de Zn(II), se confirma para ambos tipos de microcápsulas, que a mayor concentración del metal en la solución acuosa inicial, menor es el valor de capacidad de adsorción q_0 , es decir, una temprana saturación no se correlaciona necesariamente con la cantidad de metal adsorbido, medido en mg Cu(II)/por masa de adsorbente empleada. Sí se logran tiempos menores para alcanzar un 50% de adsorción al aumentar el contenido del metal en la solución acuosa, (parámetro τ en modelo Yoon-Nelson), hecho que confirmaría que la adsorción del metal con este tipo de microcápsulas estaría controlada por las etapas de difusión del metal en el film acuoso vecino a la superficie de la microesfera. De hecho, la reacción química entre el ion metálico y el extractante es muy rápida, dificultando un control químico de la adsorción. Se corrobora también de los datos de las Tablas 21 y 23 que las microcápsulas en base al entrecruzante EGDMA presentan mejores capacidades de adsorción que las preparadas en base al entrecruzante divinilbenceno.

c) **Finalmente, y con el propósito de medir el efecto de la altura de la columna sobre la adsorción del metal**, se realizaron diversos experimentos de remoción de Cu(II) con las microcápsulas con el extractante quelante, utilizando a una concentración del metal en la solución de alimentación de 500 mg/L, y haciendo circular la fase acuosa con un caudal de 8 mL/min. Se emplearon dos columnas, cuyas alturas eran de 10 y 20 cm. Estos experimentos se realizaron para los dos tipos de matrices poliméricas y los resultados obtenidos se intentaron explicar mediante los modelos ya descritos anteriormente en esta memoria. Las curvas de adsorción se presentan en las Figuras 26 y 27.



**Figura 26. Adsorción de Cu(II).
Ajuste Modelo Dosis-Respuesta
 $Q = 8 \text{ mL/min}$, $C_0 = 500 \text{ mg/L}$.
Matriz (S-DVB)**



**Figura 27. Adsorción de Cu(II).
Ajuste Modelo Dosis-Respuesta
 $Q = 8 \text{ mL/min}$, $C_0 = 500 \text{ mg/L}$.
Matriz (S-EGDMA)**

De las Figuras 26 y 27 podemos apreciar que el efecto de la altura de las columnas no es tan claro, no se observan mayores diferencias, resultados probablemente atribuibles a la naturaleza de esta microcápsulas obtenidas mediante impregnación, y que son de menor tamaño y menor volumen de poro, y contienen por tanto menor cantidad de extractante, lo que genera que se saturan muy pronto en ambos casos. Si se compara estos resultados con los obtenidos al variar la altura de columna empacadas con las microcápsulas con PC-88A, en estas, que presentan morfología y características porosimétricas más regulares, el efecto es claro, retrasándose la saturación al aumentar la altura de columna y por tanto la masa de microcápsulas activas que contienen.

En las Tablas 24, 25 y 26 se observan los parámetros obtenidos al tratar de ajustar los valores de adsorción experimentalmente obtenidos a los modelos de Thomas, Yoon-Nelson y Dosis-Respuesta Modificado respectivamente.

Tabla 24 Parámetros obtenidos para el modelo de Thomas, $C_0 = 500$ mg/L, $Q = 8$ mL/min.

Matriz	Columna [cm]	K_{Th} [mL/min mg]	q_0 [mg/g]	R^2	χ^2
(S-DVB)	10	1,1195	0,70	0,8923	0,00384
(S-DVB)	20	1,2405	0,72	0,9006	0,00297
(S-EGDMA)	10	0,1911	4,40	0,8673	0,00812
(S-EGDMA)	20	0,0977	7,66	0,8912	0,00919

K_{Th} : Constante de velocidad del modelo de Thomas. q_0 : Máxima concentración de soluto adsorbido en fase sólida. R^2 : Coeficiente de determinación. χ^2 : Mínimo error estadístico entre valor experimental y valor calculado por el modelo.

Tabla 25 Parámetros obtenidos para el modelo de Yoon y Nelson, $C_0 = 500$ mg/L, $Q = 8$ mL/min.

Matriz	Columna [cm]	K_{YN} [1/min]	τ [min]	R^2	χ^2
(S-DVB)	10	0,5596	1,43	0,8923	0,00384
(S-DVB)	20	0,6202	2,82	0,9006	0,00297
(S-EGDMA)	10	0,0956	8,97	0,8673	0,00812
(S-EGDMA)	20	0,0488	34,07	0,8912	0,00919

K_{YN} : Constante de velocidad del modelo de Yoon-Nelson. τ : Tiempo medio de ruptura, en el cual C_i/C_0 es igual a 0,5. R^2 : Coeficiente de determinación. χ^2 : Mínimo error estadístico entre valor experimental y valor calculado por el modelo.

Tabla 26 Parámetros obtenidos para el modelo de Dosis-Respuesta Modificado, $C_0 = 500$ mg/L, $Q = 8$ mL/min.

Matriz	Columna [cm]	a [-]	q_0 [mg/g]	R^2	χ^2
(S-DVB)	10	0,9987	0,46	0,9838	0,00058
(S-DVB)	20	0,8522	0,27	0,9603	0,00119
(S-EGDMA)	10	1,0854	2,88	0,9832	0,00103
(S-EGDMA)	20	1,5467	6,38	0,9825	0,00147

a : Constante adimensional del modelo de Dosis-Respuesta Modificado. q_0 : Máxima concentración de soluto adsorbido en fase sólida. R^2 : Coeficiente de determinación. χ^2 : Mínimo error estadístico entre valor experimental y valor calculado por el modelo.

De los resultados observables en las Tablas 24, 25 y 26, queda claro que el modelo que mejor ajusta los resultados de adsorción de Cu(II) en columnas, es el de Dosis-Respuesta Modificado. Los valores de R^2 y χ^2 así lo indican, confirmando que este modelo basado en minimizar los errores del modelo de Thomas para adsorciones muy rápidas, y el cual, al igual que este de dosis-respuesta está basado en una cinética de adsorción de

segundo orden y que no limita la adsorción a la reacción química entre el metal y el extractante embebido en la microesfera, es el que mejor interpreta los resultados alcanzados.

Se observa en las tablas, que a medida que aumenta la altura en la columna los valores de a y los de q_0 del modelo de dosis-respuesta aumentan, resultado explicable pues aumenta la masa de adsorbente en la columna, aumentando así los sitios activos para la adsorción, asociados estos a cada uno de los poros que las microesferas poseen en su estructura. Sin embargo, este comportamiento es más claro para las microcápsulas sintetizadas en base al monómero entrecruzante EGDMA, debido probablemente a las razones ya expuestas. También se corrobora empleando el parámetro τ del modelo de Yoon-Nelson, el cual igualmente presenta una correlación relativamente aceptable ($R^2 \approx 0,90$), que un aumento en la altura de la columna genera que aumenta el tiempo para alcanzar un 50% de la adsorción del metal. Es decir, la columna presenta una mayor capacidad de adsorción en el tiempo, lo que evita una regeneración frecuente de las microcápsulas mediante etapas de sorción con agentes ácidos. Coherentemente con los resultados anteriormente explicados, estos valores son mucho mejores también para microcápsulas constituidas en base a la matriz polimérica (S-EGDMA).

Podemos por tanto concluir, que en general, pero particularmente para la adsorción de Cu(II) con microcápsulas con el extractante LIX-860 N-IC impregnado mediante evaporación del solvente, que las mejores microesferas son aquellas preparadas en base al copolímero estireno-EGDMA, dado sus propiedades mecánicas y de actividad química. También que para mejorar parámetros de transferencia de masa del metal desde la solución acuosa a las microcápsulas, es recomendable hacer circular la solución acuosa a menores velocidades de flujo utilizando columnas de mayor altura. Sin embargo, también se desprende de todos los resultados de adsorción presentados en este estudio, que las microcápsulas con el extractante alquilfosfónico mono-2-etilhexil éster del ácido 2-etilhexil fosfónico ($C_{16}H_{35}PO_3$), son más eficientes que las que contienen el extractante oxímico 5-nonilsalicilaldoxima ($C_{16}H_{25}O_2N$).

5. CONCLUSIONES

En esta Memoria se estudió la descontaminación de soluciones acuosas que contienen iones metálicos, mediante su adsorción con microcápsulas poliméricas que contienen extractantes no-específicos, utilizando reactores del tipo columnas continuas. De los resultados alcanzados y su correspondiente análisis se desprende la siguiente información:

- La síntesis de microcápsulas mediante los dos métodos empleados resultó ser sencilla y reproducible, obteniéndose microcápsulas esféricas y cuyo tamaño y características de porosimetría dependen de los monómeros empleados para preparar la matriz polimérica, de los extractantes a encapsular y de las condiciones experimentales bajo las cuales se realizó la síntesis y el proceso de impregnación.
- El rendimiento de síntesis de las microcápsulas resultó ser en promedio, mayor para las microcápsulas sintetizadas con la matriz compuesta por el copolímero estireno/etilenglicol-dimeta-acrilato, debido probablemente a una mayor reactividad entre estos monómeros respecto a la que presentaría divinilbenceno con estireno.
- Los análisis morfológicos realizados a través de microscopía electrónica de barrido (SEM) de alta resolución, corroboraron la forma esférica de las microcápsulas sintetizadas, presentando además una estructura altamente porosa y de superficie rugosa, lo que permite la inmovilización del extractante en ellas.
- Respecto a las microcápsulas preparadas con la matriz (S-EGDMA), la distribución de tamaño de partículas para las microesferas con el extractante LIX 860 N-IC resultó ser más estrecha respecto a las que contienen el compuesto PC-88A. Estas a su vez poseen una área superficial y un volumen de poros mayor que las impregnadas con LIX 860 N-IC, lo que beneficia el proceso de adsorción. Es decir, de todas las microcápsulas sintetizadas, las más apropiadas son las preparadas en base al copolímero (S-EGDMA) y las que contienen encapsulado el extractante alquilfosfónico PC-88A.

- De los resultados experimentales de adsorción de Zn(II) y Cu(II) en columnas continuas empacadas con las microcápsulas, se desprende que el uso de columnas de mayor altura que contienen una mayor cantidad de microcápsulas y el hacer circular la solución acuosa contenedora de los iones metálicos contaminantes a una menor velocidad de flujo, permiten alcanzar grados mayores de adsorción, debido probablemente al favorecer el tiempo de residencia de la solución en la columna, al aumentar los sitios activos para la adsorción y al reducir la resistencia a la difusión de las especies. Una mayor concentración del metal en la solución acuosa acelera el proceso de saturación de la columna, alcanzándose el punto de ruptura en las curvas de adsorción a tiempo menores.
- Los resultados experimentales de adsorción fueron interpretados mediante tres modelos teóricos de adsorción, el de Thomas, el de Yoon-Nelson y el de Dosis-Respuesta Modificado. De ellos, fue este último el que mejor ajustó los valores experimentales, el cual al igual que el modelo de Thomas, está basado en una cinética de adsorción de segundo orden no limitada solamente por la reacción química.

6. REFERENCIAS

- [1] Ali I, Asim M., Khan T., J. *Environ. Manage.*, **113** (2012) 170.
- [2] “Norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos industriales líquidos a sistemas de alcantarillado”, República de Chile, Ministerio de Obras Publicas, Santiago, Julio de 1998.
- [3] Phetla T., Ntuli F., Muzenda E., *J. Ind. Eng. Chem.*, **18** (2012) 1171.
- [4] Matthies R., Aplin A., Jarvis A., *Sci. Total Environ.*, **408** (2010) 4877.
- [5] Wołowicz A., Hubicki Z., *Chem. Eng. Journal*, **171** (2011) 206.
- [6] Olivier M., Dorfling N., Eksteen J., *Miner. Eng.* **27** (2012) 37.
- [7] Valenzuela F., Andrade J., Sapag J., Tapia C. Basualto C., *Miner. Eng.* **8** (1995) 893.
- [8] Valenzuela F., Araneda C., Vargas F., Basualto C., Sapag J., *Chem. Eng. Res .Des.*, **87**, (2009) 102.
- [9] Valenzuela F., Basualto C., Sapag J., Romero J., Höll W., Fonseca C., Araneda C. *Desalin. Water Treat.*, **24** (2010) 327.
- [10] Valdés H., Romero J., Sánchez J., Bocquet S., Rios G., Valenzuela F., *Chem. Eng. J.*, **151** (2009) 333.
- [11] Estay H., Bouquet S., Romero J., Sánchez J., Rios G., Valenzuela F., *Sep. Sci. Technol.*, **42** (2007) 363.
- [12] Kumar R., Bhatia D., Singh R., Rani S., Bishnoi N., *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, **65** (2011) 113.
- [13] Cotoras D., Valenzuela F., Zarzar M., Viedma P., Pat. US 7.479.220, “Process for the removal of metals by biosorption from mining or industrial effluents” January 20, 2009.
- [14] Silva R., Cadorin L., Rubio J., *Miner. Eng.* **23**, (2010) 1220.
- [15] Hu J., Wang X., Xiao L., Song S., Zhang B., *Hydrometallurgy* **96** (2009) 203.
- [16] Afkhami A., Saber-Tehrani M., Bagheri H., *J. Hazard. Mater.*, **181**, (2010) 836.
- [17] Ladner D., Steele M., Weir A., Hristovski K., Westerhoff P., *J. Hazard. Mater.*, **211**, (2012) 288.

- [18] Hamdi N., Srasra E., *J. Environ.Sci.*, **24**, (2012) 617.
- [19] Karapınar N., *J. Hazard. Mater.*, **170**, (2009) 1186.
- [20] Ely A., Baudu M., Kankou M., Basly J., *Chem. Eng. Journal*, **178**, (2011) 168.
- [21] Araneda C., Basualto C., Sapag J., Tapia C., Cotorás D., Valenzuela F., *Chem. Eng. Res. Des.*, **89**, (2011) 2761.
- [22] Barassi G., Valdés A., Araneda C., Basualto C., Sapag J., Tapia C., Valenzuela F., *J. Hazard. Mater.*, **172**, (2009) 262.
- [23] Valenzuela F., Valdés A., Ide V., Basualto C., Sapag J., Araneda C., *Solv. Extr. Ion Exch.* **30** (2012) 422.
- [24] Kamio E., Matsumoto M., Valenzuela F., Kondo K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, (2005) 2266.
- [25] Bari F., Hossain S., Mujtaba M., *Sep. Purif. Technol.* **52** (2009) 308.
- [26] Kamio E., Kondo K., *Ind. Eng. Chem. Res.* **41**, (2002) 3669.
- [27] Ochoa A., Illanes C. Marchese J, Basualto C., Valenzuela F., *Sep. Purif. Technol.*, **52** (2006) 39.
- [28] Araneda C., Fonseca C., Sapag J., Basualto C., Yazdani-Pedram M., Kondo K., Valenzuela F., *Sep. Purif. Technol.*, **63** (2008) 517.
- [29] Narváez Martín Natalia, “*Preparación de silicatos de calcio nano-estructurados y microcápsulas poliméricas para ser empleados como adsorbentes de especies iónicas en procesos de tratamiento de aguas residuales industriales*”, Memoria para optar al título de Químico, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas (2012).
- [30] Fonseca C., Araneda C., Yazdani-Pedram M., Borrmann T., Basualto C., Sapag J., Valenzuela F., *J. Chil. Chem. Soc.*, **55**, (2010) 408.
- [31] Luis Cruz, Nicolás, “*Aplicación Integrada de Silicatos de Magnesio nano-estructuras y extractantes microencapsulados para el tratamiento de aguas ácidas de minas.*” Memoria para optar al título de Químico, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas (2011).

- [32] Valenzuela F., Yazdani-Pedram M., Araneda C., Basualto C., Kamio E., Kondo K., *J. Chil. Chem. Soc.*, **50** (2005) 711.
- [33] Vijayaraghavan K., Yun Y., *Chem. Eng. J.*, **145** (2008) 44.
- [34] Vijayaraghavan K., Prabu D., *J. Hazard. Mater.*, **B137** (2006) 558.
- [35] Yañez Bellido, Sebastián “*Adsorción de Cu(II) y Zn(II) desde soluciones acuosas ácidas mediante silicatos de calcio y magnesio nano-estructurados y microcápsulas poliméricas contenedoras de extractantes no-específicos.*” Memoria para optar al título de Químico, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas (2012).
- [36] Ho Y.S., *Chem. Eng. J.*, **70** (1998) 115.