



**UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE MINAS**

**EVALUACIÓN TÉCNICO-ECONÓMICA DE LA REMOCIÓN DE
MANGANESO DESDE SOLUCIONES ACUOSAS MEDIANTE
EL USO DE PROCESOS DE ADSORCIÓN**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL DE MINAS

FELIPE NICOLÁS MATAMOROS CARUMAN

PROFESOR GUÍA:

GONZALO MONTES ATENAS

MIEMBROS DE LA COMSIÓN:

FERNANDO VALENZUELA LOZANO

PATRICIO DIP SEGOVIA

SANTIAGO DE CHILE

2019

**RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL
TÍTULO DE: INGENIERO CIVIL DE MINAS
POR: FELIPE NICOLÁS MATAMOROS CARUMAN
FECHA: ABRIL 2019
PROF. GUÍA: GONZALO MONTES ATENAS**

EVALUACIÓN TÉCNICO-ECONÓMICA DE LA REMOCIÓN DE MANGANESO DESDE SOLUCIONES ACUOSAS MEDIANTE EL USO DE PROCESOS DE ADSORCIÓN

Hoy en día se ha hecho énfasis en el tratamiento de elementos y compuestos nocivos para la salud humana, como lo es el sulfato, arsénico entre otros. Otro metal pesado de interés el tratamiento de aguas es el manganeso, segundo metal pesado más abundante en el planeta, polivalente, cuya química compleja puede provocar que este metal no disminuya su concentración en aguas tratadas, provocando un impacto ambiental grave tanto para la flora y fauna (Schuster, 2017) y los seres humanos (Lucchini et al., 2009). Cabe mencionar que la norma chilena de calidad y muestreo de agua potable NCh 409 muestra que la concentración de manganeso en el agua de descarte no debe exceder 0.1 mg/L en solución.

El objetivo principal de este trabajo es determinar la factibilidad técnico-económica con énfasis en la evaluación de capacidad de adsorción máxima y cinética de adsorción de manganeso (II) disuelto desde soluciones acuosas, utilizando procesos de adsorción, con la adición de sustratos eficientes y de bajo costo.

Para el desarrollo del trabajo se eligió la tecnología de adsorción, por sobre otros procesos, como precipitación, osmosis reverse entre otros, debido a su bajo costo de implementación y operación. Por otro lado, se seleccionaron como sustratos de estudio, las zeolitas, *fly ash* y oxi-hidróxidos férricos, por su eficiencia en la remoción de metales pesados en aguas residuales bajo procesos de adsorción.

Se realizaron experimentos de adsorción de manganeso (II) termodinámico y cinético, durante 90 min, bajo concentraciones del metal de 100 mg/L, 50 mg/L, 25 mg/L y 10 mg/L. Se utilizó un porcentaje de sólido en peso de 20% como condición base de trabajo, a un pH 7 y temperatura ambiente de 25°C.

Los resultados de capacidad de adsorción máxima muestran que el mejor sustrato utilizado para las diferentes concentraciones iniciales de manganeso (II), fue la zeolita seguido por el *fly ash* y por último el oxi-hidróxido férrico, con 0.247 mg/g, 0.247 mg/g y 0.239 mg/g respectivamente.

En la evaluación técnico-económica, la implementación del uso de zeolitas posee el menor costo total asociado, siendo un 0.8% menor comparado al uso de *fly ash* y un 12% menor que el uso de oxi-hidróxidos férricos. Con un costo total para 10 toneladas de 35,200 US\$, 35,500 US\$ y 40,115 US\$ respectivamente.

Se concluye que, bajo el escenario anterior, el mejor sustrato para el tratamiento de Mn son las zeolitas, debido a que entregan un resultado por debajo de la norma NCh 409 y además es de fácil acceso y disponibilidad en todo el territorio nacional.

ABSTRACT

Nowadays, emphasis has been placed on the treatment of elements and compounds harmful to human health, such as sulphate, arsenic and others. Another heavy metal of interest, water treatment is manganese, the second most abundant heavy metal on the planet, polyvalent, whose complex chemistry can cause this metal to not reduce its concentration in treated waters, causing a serious environmental impact for both the flora and fauna (Schuster, 2017) and humans (Lucchini et al., 2009). It is worth mentioning that the Chilean norm of quality and sampling of drinking water NCh 409 shows that the concentration of manganese in the discard water should not exceed 0.1 mg / L in solution.

The main objective of this work is to determine the technical-economic feasibility with emphasis on the evaluation of maximum adsorption capacity and kinetics of manganese (II) adsorption dissolved from aqueous solutions, using adsorption processes, with the addition of efficient substrates and low cost.

For the development of the work, the adsorption technology was chosen, above other processes, such as precipitation, reverse osmosis, among others, due to its low cost of implementation and operation. On the other hand, zeolites, fly ash and ferric oxyhydroxides were selected as study substrates, due to their efficiency in the removal of heavy metals in wastewater under adsorption processes.

Thermodynamic and kinetic manganese (II) adsorption experiments were carried out for 90 min, under metal concentrations of 100 mg/L, 50 mg/L, 25 mg/L and 10 mg/L. A percentage of solids by weight of 20% was used as a basic working condition, at a pH of 7 and an ambient temperature of 25 ° C.

The results of maximum adsorption capacity show that the best substrate used for the different initial concentrations of manganese (II), was the zeolite followed by the fly ash and finally the ferric oxy-hydroxide, with 0.247 mg/g, 0.247 mg/g and 0.239 mg/g respectively. , since it was found that for an initial concentration of manganese (II) of 10 mg / L, adsorption was 99%, followed by fly ash with 98.9% adsorption and the worst performance was that of oxyhydroxide Ferric with 95.7% adsorption.

In the technical-economic evaluation, the implementation of the use of zeolites has the lowest total associated cost, being 0.8% lower compared to the use of fly ash and 18% less than the use of ferric oxyhydroxides. With a total cost for 10 tons of 35,200 US \$, 35,500 US \$ and 40,115 US \$ respectively.

It is concluded that, under the previous scenario, the best substrate for the treatment of Mn are the zeolites, because they deliver a result below the NCh 409 norm and it is also easy to access and available throughout the national territory.

AGRADECIMIENTOS

Primero, quiero agradecer a mis gordos, Efraín y María Elena, que sin ellos no sería lo que soy; perdón por todas las rabias que les he hecho pasar, pero yo creo que es mi turno para darles una gran alegría con esto.

Gracias a Diego, mi hermano de toda la vida, con el que he pasado grandes momentos en todas las etapas de mi vida, aunque a veces se vea que no somos los mejores hermanos.

Quiero agradecer enormemente a mi compañera de vida, Fabiola, que, con su apoyo incondicional, su gran amor me ha acompañado en una hermosa y gran parte de este proceso. Gracias por darme todas tus fuerzas y ayudarme desde la distancia y fuera de ella en todo.

A Felipe O., por ser mi otro hermano, una persona inigualable, excelente ser humano y ratón a veces. Gracias por decirme que tengo que terminar este trabajo de memoria y ayudarme en los momentos que más necesitaba.

A mi tío Julio, sin él no podría haber conocido la minería como la conozco.

A mi tía Marta y a mi prima Marta por quererme como soy y desearme siempre lo mejor.

A toda mi familia les agradezco siempre su apoyo, la mejor familia por lejos.

A Sergio, gracias por todos esos momentos que vivimos, por tu amistad. Deja el odio.

A Badih y Alvaro por todos los momentos, anécdotas, carretes que pasamos juntos. Son parte de esto viejos, muchas gracias.

A los Orewachos lixos (Felipe O., Hugo, Ignacio, Javier y Sergio) por todas esas partidas y juntas que hemos vivido, sin ustedes mi vida sería en 240p y no en 4K 144 Hz como es con ustedes cabros.

A los Falazias, por pasar increíbles momentos y pichangas. Espero verlos pronto cabros, que el Zao apañe.

A Armijo, Floyd, Juanpi, Lenin, Seba L. y Pera por hacer que mi estadía en el subsuelo fuera recordada por las grandes personas que son ustedes.

Por último, quiero agradecer a Gonzalo Montes, por darme la oportunidad de desarrollar un gran tema de memoria y siempre estar ahí, recordándome que debo terminar. A Emma Fonseca, un ángel, gracias por enseñarme muchas cosas en el laboratorio y fuera de él, mi éxito en esta también es gracias a usted. A Gloria Crisóstomo por hacer más amena mi última etapa en este trabajo, además de las conversaciones que despejaban la mente.

A mis Gordos

A Diego

A Fabiola

TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Introducción	1
1.2	Objetivos	3
1.2.1	Objetivo General	3
1.2.2	Objetivos Específicos	3
1.3	Alcances	3
CAPÍTULO 2	Revisión crítica de la literatura	4
2.1	Contaminación en residuos líquidos de la industria minera	4
2.2	Tecnologías para la remoción de manganeso	6
2.2.1	Procesos de precipitación	7
2.2.2	Procesos de adsorción	8
2.3	Sustratos utilizados para la adsorción de Mn desde soluciones acuosas	11
CAPÍTULO 3	Metodología	21
3.1	Síntesis de laboratorio de Oxi-Hidróxido Férrico	21
3.2	Caracterización de sustratos	23
3.2.1	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	23
3.2.2	Análisis mineralógico vía SEM/EDS	24
3.3	Experimentos de cinética de adsorción	24
3.3.1	Dosis de Sustrato	24
3.3.2	pH de solución	26
3.3.3	Temperatura	26
3.3.4	Concentración del Metal	26
3.3.5	Experimentos	27
3.4	Estudio Termodinámico	27
3.4.1	Isotermas de Adsorción	27
3.5	Estudio de Cinética de Adsorción	28
3.5.1	Experimento Posterior Oxi-Hidróxido Férrico	28
3.5.2	Experimento Posterior Zeolita	28
3.6	Análisis técnico-económico para cada sustrato	28
CAPÍTULO 4	Resultados y Discusión	30

4.1	Síntesis y caracterización de sustratos	30
4.1.1	Oxi-Hidróxido Férrico.....	30
4.1.2	Zeolitas.....	33
4.1.3	<i>Fly Ash</i>	34
4.2	Termodinámica	37
4.2.1	Isotermas de adsorción	37
4.3	Estudios cinéticos de adsorción de manganeso (II) sobre diferentes sustratos 38	
4.3.1	Impacto de la concentración inicial de manganeso (II).....	38
4.3.2	Efecto del sustrato utilizado, para las distintas concentraciones de manganeso (II).....	41
4.4	Estudio de Cinética de Adsorción	45
4.5	Velocidad de reacción para experimentos a concentración inicial de manganeso de 10 mg/L	48
4.6	Resultados Análisis técnico económico	50
4.6.1	Costo por unidad de Sustrato	50
4.6.2	Costo de Transporte.....	50
4.6.3	Costo de Construcción	51
4.6.4	Costo Total	51
CAPÍTULO 5	Análisis de Resultados	52
5.1	Síntesis y caracterización de sustratos	52
5.1.1	Oxi-Hidróxido Férrico.....	52
5.1.2	Zeolitas.....	53
5.1.3	<i>Fly Ash</i>	53
5.2	Termodinámica	54
5.2.1	Isotermas de Adsorción.....	54
5.3	Cinética Química.....	54
5.3.1	Impacto Concentración Inicial	54
5.3.2	Efecto Sustrato.....	55
5.3.3	Estudio de Cinética de Adsorción.....	55
5.3.4	Resultados Capacidad de adsorción máxima	56
5.3.5	Resultados Análisis Técnico económico	56
CAPÍTULO 6	Conclusiones.....	57
CAPÍTULO 7	Recomendaciones.....	58

Índice de Ecuaciones

Ecuación 1: Hidrólisis de Manganeso en medio aireado	6
Ecuación 2: Expresión matemática Isotherma de Langmuir	9
Ecuación 3: Proceso de Adsorción.....	9
Ecuación 4: Procesos de Desorción.....	9
Ecuación 5: Expresión matemática Isotherma de Freundlich.....	9
Ecuación 6: Expresión matemática Isotherma de Redlich-Peterson	10
Ecuación 7: Cinética Adsorción ácido oxálico (Lagergren, 1898).....	10
Ecuación 8. Cinética pseudo-segundo orden	11
Ecuación 9: Precipitación de MnO ₂ en solución acuosa (Rubio y Taffarel, 2010)	17
Ecuación 10: Isotherma Zeolita	37
Ecuación 11: Isotherma Oxi-hidróxido Férrico.....	37
Ecuación 12: Isotherma Fly ash	38
Ecuación 13: Modelo orden n con corrección de límite	45
Ecuación 14: Velocidad de reacción modelo cinético con corrección de límite	46

Índice de Figuras

Figura 1: Interacción Sólido-Líquido.....	1
Figura 2: Clorosis por exceso de metales (Schuster, 2017).....	5
Figura 3: Ejemplo de Difracción RX(izq), TEM (med), Espectroscopía IR(der)	5
Figura 4: Pirolusita (izq), Ramsdellita (med), Nsutita (der).....	6
Figura 5: Microfotografía (izq) y fotografía (der) de Ceniza volante (Fly ash)	12
Figura 6: Obtención de Fly ash en Termoeléctrica (Flyash Australia, 2010)	12
Figura 7: Efecto del tiempo de residencia y la concentración de Mn(II) en la solución, pH 8, 25°C	14
Figura 8: Efecto de la temperatura en la remoción de Mn(II), pH 8.....	14
Figura 9: Efecto del pH en la remoción de Mn(II). 25°C	15
Figura 10: Ejemplo de Zeolita.....	16
Figura 11: Efecto de la concentración inicial en la remoción de Mn(II) a partir de Clin y Clin-Fe.....	17
Figura 12: Zeolita Natural (izq), MOCZ (der)	18
Figura 13: Efecto de la concentración de MOCZ en la remoción y Capacidad de adsorción máxima	18
Figura 14: Estructura Ferrihidrita.....	19
Figura 15: Agitador Magnético (izquierda), pH-metro (derecha)	22
Figura 16: Síntesis Oxi-Hidróxido Férrico.....	22
Figura 17: Muestras Filtradas Húmedas Ox-Hx Fe	23
Figura 18: Producto Ox-Hx Fe Sintetizado, Final	23
Figura 19: Muestras previo acondicionamiento Zeolita (izquierda) y Fly ash (derecha) .	25
Figura 20: Filtrado muestra Fly ash (Ejemplo).....	25

Figura 21: Muestras preacondicionadas Zeolita (izquierda) y Fly ash (derecha)	25
Figura 22: Medida de Masa de Sulfato de Manganeso	27
Figura 23: Ruta estimada Proveedor Zeolita - Faena.....	29
Figura 24: Espectro Infrarrojo Oxi-Hidróxido Férrico	31
Figura 25: 2da Derivada Espectro Infrarrojo.....	31
Figura 26: Imagen SEM Oxi-Hidróxido Férrico.....	32
Figura 27: Composición Oxi-Hidróxido Férrico.....	33
Figura 28: Imagen SEM Zeolitas (izq. 1 mm. , der. 300 um)	33
Figura 29: Imagen SEM Fly Ash.....	34
Figura 30: Isotermas de Adsorción.....	37
Figura 31: Experimentos cinéticos de adsorción de manganeso (II) utilizando Fly Ash variando concentración inicial del metal.	39
Figura 32: Experimentos cinéticos de adsorción de manganeso (II) utilizando Zeolitas variando concentración inicial del metal.	40
Figura 33: Experimentos cinéticos de adsorción de manganeso (II) utilizando Oxi- Hidróxido Férrico variando concentración inicial del metal.....	41
Figura 34: Experimentos bajo concentración inicial de manganeso (II) de 100 mg/L.....	42
Figura 35: Experimentos bajo concentración inicial de manganeso (II) de 50 mg/L.....	43
Figura 36: Experimentos bajo concentración inicial de manganeso (II) de 25 mg/L.....	44
Figura 37: Experimentos bajo concentración inicial de manganeso (II) de 10 mg/L.....	45
Figura 38: Modelamiento cinética de adsorción para experimento con concentración de Mn (II) de 10 mg/L para oxi-hidróxido férrico.....	47
Figura 39: Velocidad de reacción experimentos bajo condición inicial de concentración de manganeso (II) de 10 mg/L para sustratos utilizados	48

Índice de Tablas

Tabla 1: Composición Química Fly ash según tipo de carbón (en %)	13
Tabla 2: Parámetros Termodinámicos Remoción Mn(II) a partir de Fly ash	14
Tabla 3: Resumen Adsorción de Mn, para diferentes sustratos disponibles	20
Tabla 4: Obtención Sustrato Oxi-Hidróxido Férrico	30
Tabla 5: Composición Zeolitas	34
Tabla 6: Composición Muestra Fly Ash.....	35
Tabla 7: Resumen Resultados SEM Sustratos	35
Tabla 8: Resumen Tamaños Promedios Sustratos	36
Tabla 9: Resumen Áreas promedio.....	36
Tabla 10: Experimentos cinéticos de adsorción de manganeso (II) utilizando Fly Ash variando concentración inicial del metal.	38
Tabla 11: Experimentos cinéticos de adsorción de manganeso (II) utilizando Zeolitas variando concentración inicial del metal.	39
Tabla 12: Experimentos cinéticos de adsorción de manganeso (II) utilizando Oxi- Hidróxido Férrico variando concentración inicial del metal.....	40
Tabla 13: Experimentos bajo concentración inicial de manganeso (II) de 100 mg/L.....	41
Tabla 14: Experimentos bajo concentración inicial de manganeso (II) de 50 mg/L.....	42
Tabla 15: Experimentos bajo concentración inicial de manganeso (II) de 25 mg/L.....	43

Tabla 16: Experimentos bajo concentración inicial de manganeso (II) de 10 mg/L.....	44
Tabla 17: Constantes modelo para experimentos con concentración inicial de manganeso (II) de 10 mg/L	46
Tabla 18: Experimento bajo concentración inicial de manganeso (II) de 10 mg/L utilizando fly ash.....	46
Tabla 19: Experimento bajo concentración inicial de manganeso (II) de 10mg/L utilizando zeolitas	47
Tabla 20: Experimento bajo concentración inicial de manganeso (II) de 10mg/L utilizando oxi-hidróxido férrico	47
Tabla 21: Resumen Capacidad de adsorción máxima para Experimentos de adsorción de manganeso (II)	49
Tabla 22: Obtención de costo por unidad de oxi-hidróxido férrico bajo precios industriales, a partir de compuestos necesarios para su síntesis.....	50
Tabla 23: Dimensiones Estanque (Rhino Tanks, Australia)	51
Tabla 24: Resumen de costos implementación estanque para los distintos sustratos utilizados	51
Tabla 25: Parámetros Isoterma Freundlich	54
Tabla 26: Resumen Experimentos 10 mg/L	55

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción

En procesos metalúrgicos, así como también en el procesamiento de minerales, el contacto del mineral con agua ya sea en forma directa como de forma indirecta, a través de la humedad del ambiente, está siempre presente. Esta interacción desencadena múltiples reacciones tales como procesos de disolución, reacciones ácido-base, reacciones redox, entre otras, que tienden a desestabilizar la superficie del mineral. Como resultado de esta desestabilización, en muchas ocasiones, elementos presentes en la roca inicial son transferidos a la fase acuosa (Figura 1).

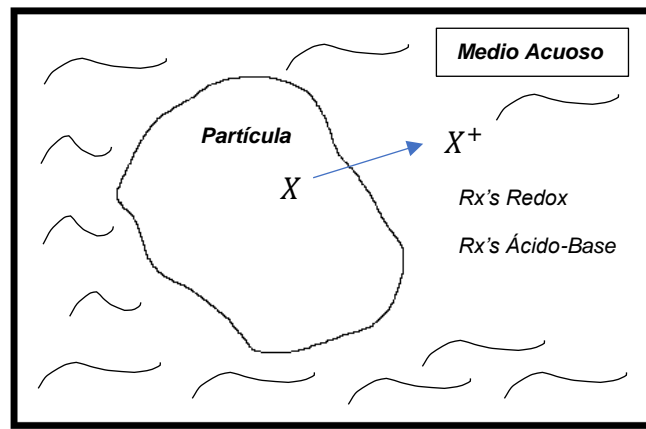


Figura 1: Interacción Sólido-Líquido

La escasez del recurso hídrico, necesario para el éxito de diversas operaciones sólido líquido, hace que en procesos industriales se recircule una fracción significativa del agua generando un aumento en la concentración de iones. Este aumento de concentración (y aumento de la fuerza iónica) típicamente reduce la eficiencia de procesos tales como flotación o lixiviación pues dificulta la interacción entre la superficie del mineral y reactivos.

Lo anterior fuerza a la empresa minera estar constantemente incorporando agua fresca a sus procesos.

En la minería del Cobre, específicamente en procesos metalúrgicos de extracción de sulfuros, se generan residuos líquidos ricos en sulfatos y metales pesados; un ejemplo de esto es el drenaje de agua mina (AMD en inglés).

El contaminante típico presente en los residuos líquidos es el sulfato, el cual puede generar problemas ambientales, generando ácido sulfhídrico en condiciones anóxicas, altamente tóxico. Lo anterior se adiciona la presencia de arsénico, debido a la naturaleza de los yacimientos de cobre. Por otro lado, cabe mencionar metales pesados como cobre, plomo, entre otros. Todo lo anterior se suma a material particulado en suspensión y especies en estado disuelto.

Uno de los metales presentes en estos residuos, al que no se ha prestado mucha atención es el manganeso, el cual según la norma chilena NCh 409, en cantidades superiores a 0.2 mg/L pueden impactar de manera negativa al medio ambiente, inhibiendo fotosíntesis de plantas, lo cual puede afectar a la agricultura de la zona, además de problemas neurológicos al ser consumidas por el ser humano (Millaleo et al. 2010)

Para poder reducir la concentración de Mn en las aguas residuales existen diversos tipos de tratamientos (Mthombeni et al. 2016), los cuales pueden ser:

- Intercambio iónico
- Procesos Precipitación
- Flotación
- Procesos de Adsorción

La información actual no permite directamente implementar estos procesos sin un conocimiento que demuestre su eficiencia y efectividad y un análisis económico del mismo.

En consecuencia, este trabajo aborda este gap en el conocimiento.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo General

Determinar la factibilidad técnico-económica con énfasis en la evaluación de la capacidad máxima y cinética de adsorción de manganeso disuelto desde soluciones acuosas utilizando procesos de adsorción, con la adición de sustratos de alta eficiencia y bajo costo.

1.2.2 Objetivos Específicos

- i. Diseñar las vías de síntesis de los sustratos comercialmente no disponibles.
- ii. Analizar los resultados de caracterización de sustratos estableciendo los estándares necesarios para llevar a cabo procesos de adsorción de mejor forma.
- iii. Evaluar la termodinámica y cinética de extracción de manganeso desde soluciones acuosas vía adsorción basada en nuevos sustratos a escala de laboratorio.
- iv. Analizar los resultados de adsorción de manganeso sobre cada uno de los sustratos seleccionados, aplicando diferentes modelos matemáticos comúnmente usados por diversos autores para comprender mejor los fenómenos detrás del proceso.
- v. Evaluar preliminarmente económicamente el uso de cada uno de los sustratos seleccionados.

1.3 Alcances

Las pruebas se realizaron a escala de laboratorio y no contemplaron experimentos piloto o a escala industrial.

CAPÍTULO 2 Revisión crítica de la literatura

2.1 Contaminación en residuos líquidos de la industria minera

Los procesos minero-metalúrgicos son procesos industriales ligados al uso intensivo del recurso hídrico. Lo anterior genera grandes cantidades de aguas residuales que, en algunos casos, debido a su complejidad, no reciben tratamiento. El origen de esta contaminación es variado, debido a la amplia variedad de minerales y condiciones geológicas de cada yacimiento minero. Una de las formas más importantes de contaminación, es la introducción de sustancias solubles en el medio acuoso, en donde existe la presencia de contaminantes de diversa naturaleza.

Algunos contaminantes presentes en residuos líquidos son los sulfatos, donde su presencia en altas concentraciones puede generar problemas ambientales, como aumentar la producción de ácido sulfhídrico, gas altamente tóxico, en etapas anaeróbicas de tratamiento de agua. Por otro lado, el Arsénico (III), el cual es un contaminante tóxico, que puede ser encontrado en residuos líquidos, puede provocar serios problemas a la salud tales como irritación al sistema digestivo. El trabajo realizado se centra en contaminación de metal manganeso (Mn), que se explica a continuación.

- Mn

El manganeso es un elemento al que no se le ha prestado mucha atención. Es el 11vo elemento más abundante en la corteza terrestre y el segundo en la lista de metales pesados presentes en ella. Es un metal complejo en su remoción debido a su amplia variedad de estructuras y estados en que se puede encontrar en la naturaleza.

En relación con los usos que tiene este metal se pueden nombrar diversas aleaciones que funcionan como catalizadoras de reacciones, agente purificador de aguas, bases para la formulación de fertilizantes y construcción de baterías donde se utiliza como óxido, material catódico en las pilas de Zn-C.

El manganeso, es un metal esencial para las plantas, ya que interviene en gran parte de los procesos metabólicos que ocurren en ellas, tales como la fotosíntesis y la actividad enzimática. Autores señalan que cada planta necesita una cantidad entre 30-500 mg/kg específica de este metal para poder subsistir (Millaleo et al. 2010). Concentraciones sobre los niveles normales pueden ocasionar problemas graves en las plantas perdiendo su capacidad de producir carbohidratos lo que lleva a la muerte de la planta por falta de clorofila, material esencial para la subsistencia de ésta. Por esto, también se puede decir que el exceso de manganeso inhibe los procesos que facilitan la fotosíntesis, además puede interrumpir la homeostasis celular, la cual es fundamental para el transporte de nutrientes (Hegedüs et al., 2001).

La Figura 6 muestra fotografías comparativas del color de hojas frente al exceso de diversos metales, llamada clorosis, en la cual se puede notar específicamente el cambio de coloración producido por el manganeso.



Figura 2: Clorosis por exceso de metales (Schuster, 2017)

El manganeso se presenta en la naturaleza en tres principales estados de oxidación, +2, +3 y +4, lo que da cabida a un mayor de estados multivalentes, que en total se contabilizan 11 (Mthombeni et al. 2016). En la mayoría de los casos se presenta en forma de óxidos de manganeso, además, puede ocurrir en forma de nódulos marinos ricos en metales pesados.

Para poder identificar los niveles de manganeso presente en muestras minerales, es necesario utilizar diversos métodos de análisis. La difracción de rayos X arroja buenos resultados para estructuras cristalinas bien definida. En caso contrario, es necesario utilizar otras técnicas de análisis tales como microscopía electrónica de transmisión y/o espectroscopía infrarroja a transformada de Fourier.

La Figura 3 ejemplifica los resultados de las técnicas necesarias para la identificación de minerales de Mn.

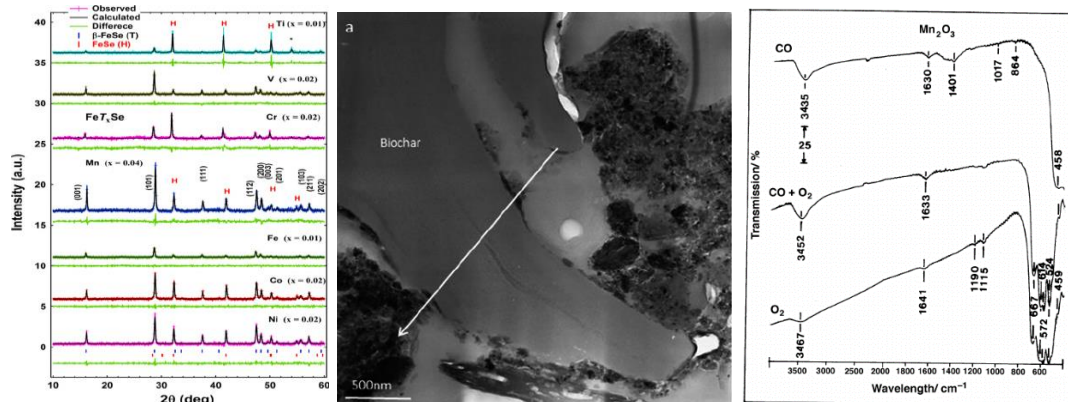


Figura 3: Ejemplo de Difracción RX(izq), TEM (med), Espectroscopía IR(der)

En cuanto a los minerales más frecuentes en la corteza terrestre, el más abundante es la pirolusita (α - MnO_2), que además cuenta con otros dos polimorfos como la Ramsdellita (β -

MnO₂) y Nsutita (γ-MnO₂), cuya diferencia radica en la estructura cristalina en que se presentan en la naturaleza.



Figura 4: Pirolusita (izq), Ramsdellita (med), Nsutita (der)

La Figura 4 muestra los distintos minerales polimorfos con composición química MnO₂, en donde se puede ver la diferencia clara, entre las estructuras cristalinas que forman (Mthombeni et al. 2016).

Si bien el estado de oxidación para los minerales mencionados es +4(IV), existen otros minerales de manganeso que presentan estructuras más complejas, y, por ende, estados multivalentes, como es el caso de Manganita (MnOOH), el cual puede tener los estados principales (II, III y IV) (Mthombeni et al. 2016).

Como contaminante, en residuos líquidos, se encuentra principalmente en estado Mn (II), en medios ácidos. En medios básicos puede encontrarse en estado Mn (III) o Mn (IV). La hidrólisis de manganeso es un factor clave en la acidez de los residuos líquidos de la industria minera (Mthombeni et al. 2016), como muestra la Ecuación 3.



Ecuación 1: Hidrólisis de Manganeso en medio aireado

La presencia de altas concentraciones de manganeso en aguas usadas para el consumo humano puede inducir al Parkinson y pérdida de memoria largo plazo en personas, además de déficit atencional en niños (Lucchini et al., 2009).

Por todo lo mencionado, se hace necesario disminuir los niveles presentes en los residuos mineros. En lo siguiente se analizarán los diversos tipos de tratamiento para remover manganeso de éstos.

2.2 Tecnologías para la remoción de manganeso

No existe un proceso de tratamiento de residuos líquidos único, que sea por excelencia el mejor. Es por esa razón que para resolver este tipo de desafío se trata más bien de desarrollar e implementar técnicas disponibles que generen menores costos y mayores tasas de remoción de residuos.

En la industria, existen procesos genéricos para el tratamiento y remoción de manganeso y los diferentes metales pesados que se encuentran en los residuos líquidos tales como: precipitación, adsorción, osmosis inversa, electrodiálisis, entre otros (Mthombeni et al. 2016). Cada uno de los procesos mencionados posee ventajas y desventajas, pero su utilización está condicionada por diversos factores, entre ellos el factor económico.

A continuación, se presentan dos de los procesos genéricos, que podrían ser de utilidad para la remoción de manganeso, debido a su utilidad probada en otros metales polivalentes.

2.2.1 Procesos de precipitación

Los procesos de precipitación son utilizados ampliamente en la industria, debido a su bajo costo y simpleza en implementación y operación. Consiste principalmente en la producción de sales insolubles, las cuales son causadas debido a la adición de sustratos que reaccionan con los iones metálicos presentes en los residuos. Estos precipitados pueden ser separados, posteriormente, por sedimentación o filtración (Fu & Wang, 2011).

Para el caso de los metales pesados presentes en los residuos líquidos, el tratamiento se implementa comúnmente en dos formas, precipitación para formar hidróxidos y precipitación para formar sulfuros.

La precipitación mediante el uso de hidróxidos es la técnica más usada debido a su simplicidad, bajo costo y la facilidad en su control comúnmente efectuada vía medición de pH. La mayoría de los hidróxidos metálicos reducen su solubilidad en un rango de pH 8-11, en donde pueden ser removidos por floculación y sedimentación (Fu & Wang, 2011).

Algunos de los reactivos que pueden ser utilizados en los procesos de precipitación.

- Cal
- Hidróxido de sodio (NaOH)
- Carbonato de sodio (Na₂CO₃)

Los reactivos más utilizados son: la cal (CaO) y la soda caustica (NaOH). Sin embargo, se debe contar con el uso de floculantes poliméricos para poder acelerar la separación sólido/líquido (Fu & Wang, 2011).

Este tipo de tratamiento, si bien es usado ampliamente en la industria, posee ciertas limitaciones para tratar ciertos residuos, tales como el alto contenido de lodo que se genera que deberá seguir con otra línea para poder ser procesado. Otra desventaja es el pH de precipitación es diferente para cada metal. Otra limitación es la remoción incompleta de metales. La solubilidad deja concentraciones bajas, pero diferente de cero de estos metales y la presencia de complejos solubles puede aún aumentar más la concentración remanente de estos.

2.2.2 Procesos de adsorción

Los procesos de adsorción son procesos de fijación de un componente particular en la superficie o interfase entre dos fases. La operación depende del pH, la temperatura y la composición química de ambas fases (Gupta et al., 2013). En estos procesos, existen dos componentes, el adsorbato, el cual es habitualmente el contaminante, que se adhiere a la superficie de un sólido llamado adsorbente. La Capacidad de adsorción máxima del adsorbente cambia, dependiendo de las condiciones de temperatura, naturaleza del adsorbato o del adsorbente, presencia de otros contaminantes (mezcla), concentración de contaminantes, tiempo de contacto y tamaño de partícula que posee el adsorbente. La presencia de partículas en suspensión, aceites y grasas, también afectan la eficiencia del proceso, y es por esta razón, se agrega una etapa previa de prefiltración.

Cuando el sustrato es colocado en el agua que se quiere tratar, y es agitado con ésta, los contaminantes se adhieren a la superficie de éste física o químicamente hasta lograr un punto de equilibrio. En este último caso, la cantidad adsorbida de contaminantes y presentes en el líquido se hace constante (Gupta et al. 2013).

En la siguiente subsección se abordan algunos modelos matemáticos termodinámicos y cinéticos frecuentemente utilizados para representar y comprender los mecanismos detrás de un proceso de adsorción.

A. Isotermas de Adsorción

La relación obtenida entre la cantidad de contaminante adsorbido por unidad de masa del adsorbente y la concentración del adsorbato en la solución líquida a tiempo final, y a temperatura constante es conocida como isotermas de adsorción. Estas gráficas se construyen exponiendo el adsorbente a distintas concentraciones del adsorbato en solución acuosa en condiciones isotérmicas. Este tipo de experimentos logra evaluar la distribución del adsorbato entre la interfaz sólido-líquido y su concentración en la solución acuosa en equilibrio. Los modelos matemáticos de isotermas más comunes utilizadas en el estudio de procesos de adsorción son las isotermas de Langmuir, la isoterma de Freundlich, la isoterma de Redlich-Peterson, entre otras.

A.i Isoterma de Langmuir

Para este caso, se debe cumplir, siempre y cuando la energía libre de adsorción sea constante, con lo siguiente:

- Adsorción es localizada sobre la superficie, por lo que no existe movilidad del adsorbato sobre la superficie del adsorbente.
- Cada sitio es susceptible de fijar una molécula adsorbida.
- La energía de adsorción es idéntica y no depende de la presencia de partículas adsorbidas en sitios vecinos.

Para el caso de superficies heterogéneas, se debe tener en cuenta que la entalpía y entropía deben decrecer de manera simultánea, para mantener la condición de energía libre constante.

La Ecuación 5 representa el modelo de Langmuir.

$$\theta = \frac{\alpha * C}{1 + \alpha * C}$$

Ecuación 2: Expresión matemática Isoterma de Langmuir

En la Ecuación 2 se tiene que los términos son:

- θ : fracción de cobertura de la superficie (sitios ocupados sobre disponibles)
- C : concentración del adsorbato.
- α : constante de adsorción de Langmuir.

La Ecuación 2 puede ser obtenida a partir de conceptos termodinámicos o cinéticos. A modo de simplicidad, se presenta la derivación cinética de la isoterma de Langmuir, en las siguientes ecuaciones.

$$V_a = K_a C(1 - \theta)$$

Ecuación 3: Proceso de Adsorción

$$V_d = K_d \theta$$

Ecuación 4: Procesos de Desorción

Con $\alpha = \frac{K_a}{K_d}$

De las ecuaciones 3 y 4, las constantes de adsorción y desorción son respectivamente K_a y K_d , C es la concentración del soluto en la solución y θ , representa la proporción de sitios ocupados sobre el total de sitios disponibles en la superficie del adsorbente.

A.ii Isoterma de Freundlich

Este modelo de isoterma fue originalmente desarrollado de manera empírica, donde la capacidad del adsorbente aumenta exponencialmente con la concentración del adsorbato en solución. Este modelo puede ser aplicado tanto para adsorción física como química. Cabe destacar que este modelo no plantea una capacidad máxima de adsorción, debido a que considera etapas de condensación del adsorbato en la superficie, debido a afinidad entre el adsorbato y el adsorbente.

La expresión matemática de esta isoterma viene representada por la Ecuación 8.

$$\frac{x}{m} = K * c^{1/n}$$

Ecuación 5: Expresión matemática Isoterma de Freundlich

En la Ecuación 5 se tiene que los términos son:

- x : masa adsorbato
- m : masa adsorbente
- c : concentración de equilibrio del adsorbato en disolución
- K, n : constantes representa Capacidad de adsorción máxima e intensidad de adsorción respectivamente. (T° constante)

A.iii Isoterma de Redlich-Peterson

Este modelo de isoterma incorpora características de las isotermas de Langmuir y Freundlich. Posee una dependencia lineal entre la concentración del numerador y una función exponencial en el denominador como se define en la Ecuación 6.

$$q_e = \frac{AC_e}{1 + BC_e^g}$$

Ecuación 6: Expresión matemática Isoterma de Redlich-Peterson

Con A y B constantes propias del modelo, con unidades [L/g] y [L/mg] respectivamente, además del parámetro g, valor teórico que puede ser de un valor acotado entre 0 y 1.

B. Modelos cinéticos de procesos de Adsorción

Para el diseño de equipos necesarios, donde ocurrirá la adsorción, es necesario tener conocimiento del tiempo de residencia en el reactor, para lograr la remoción deseada del adsorbato. Dicho conocimiento se logra con análisis cinético, con lo cual se puede obtener la velocidad de adsorción.

A continuación, se presentarán a modo de ejemplo, dos tipos de cinéticas, que pueden ser aplicadas a datos experimentales de adsorción en función del tiempo.

B.i Cinética de pseudo-primer orden

Esta cinética fue desarrollada por Lagergren (1898) para describir la adsorción de ácido oxálico sobre carbón, en donde su comportamiento viene dado por la Ecuación 9.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p1}(q_e - q_t)$$

Ecuación 7: Cinética Adsorción ácido oxálico (Lagergren, 1898)

donde q_t es la Capacidad de adsorción máxima del adsorbente en el tiempo [mg adsorbato/g adsorbente], q_e es la Capacidad de adsorción máxima del adsorbente en el equilibrio con idénticas unidades, k_{p1} es la constante cinética de primer orden [1/min].

B.ii Cinética de pseudo-segundo orden

Esta cinética fue desarrollada por Ho (1995), para describir la adsorción de iones divalentes de metales sobre la superficie de combustibles fósiles. La capacidad de adsorbente es proporcional a los sitios ocupados en su superficie. A continuación, se muestra la cinética de pseudo-segundo orden.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p2}(q_e - q_t)^2$$

Ecuación 8. Cinética pseudo-segundo orden

Con q_t y q_e ya definidos, y k_{p2} es la constante de cinética de segundo orden [g/mg/min]

2.3 Sustratos utilizados para la adsorción de Mn desde soluciones acuosas

Para el tratamiento de aguas residuales con presencia de manganeso se han encontrado diversas alternativas, las cuales pueden disminuir su concentración a niveles por debajo de la norma regida en el país de origen de estos estudios, para el caso chileno, existe la norma NCH409, la cual da cuenta de los límites de concentración de diversos elementos, en donde para el manganeso, la concentración máxima no debe exceder 0.1 mg/L.

Uno de los más conocidos es el carbón activado, material orgánico con estructura interna porosa, posee una gran área superficial, lo cual le da un gran poder de adsorción a una baja concentración de éste. Es producido a partir de materiales de origen carbonífero, como el carbón, madera, entre otros. El componente principal de éste es cualquier material de origen orgánico que posea altas concentraciones de carbón. Éstos son transformados en carbón activado mediante procesos físicos y descomposición térmica en un horno, en ambiente de atmósfera y temperatura controlada.

Del párrafo anterior, se puede decir que el carbón activado va a poseer distintas propiedades, debido a la materia prima utilizada para formarlo, lo que va a derivar en la producción de carbón con distintos tamaños de poros, donde a un tamaño menor va a tener mayor Capacidad de adsorción máxima del metal.

El problema de este sustrato es el elevado costo que posee, es por esta razón que se han empleado nuevas técnicas para poder formar, a partir de materiales de descarte, carbón activado.

- Procesos de adsorción sobre nuevos sustratos

Existen una gama de nuevos sustratos que han sido estudiados por diversos autores y han demostrado ser una buena alternativa a los métodos convencionales mencionados en los párrafos anteriores.

A continuación, se muestran los distintos tipos de nuevos sustratos estudiados y su posibilidad de uso en Chile.

i. Remoción de Mn (II) a partir de *Fly Ash*

La ceniza volante (o *fly ash*), es un subproducto obtenido de la combustión de carbón en una central termoeléctrica el cual, en Chile, se considera como material de descarte de esta industria (Rivera et al. 2015) .En el proceso de generación de energía, se desprenden distintos tipos de residuos que quedan suspendidos en los humos de combustión del carbón pulverizado en forma de partículas fundidas las cuales, por efecto de enfriamiento brusco, se solidifican transformándose en este sustrato.

Según la Unión Europea la ceniza volante se define como granos de polvo compuestos por partículas vítreas esféricas, producidas durante la combustión de carbón pulverizado.



Figura 5: Microfotografía (izq) y fotografía (der) de Ceniza volante (*Fly ash*)

Este subproducto se recoge por medio de electro-filtros o precipitadores electrostáticos, los que pueden reducir un 99% las emisiones de material particulado provenientes del proceso (*Flyash Australia 2010*). Cabe mencionar que mientras menor sea la calidad del carbón tratado, mayores cantidades de *fly ash* se podrían obtener (Sharma et al., 2007). En la Figura 6 se muestra el proceso de obtención mencionado.

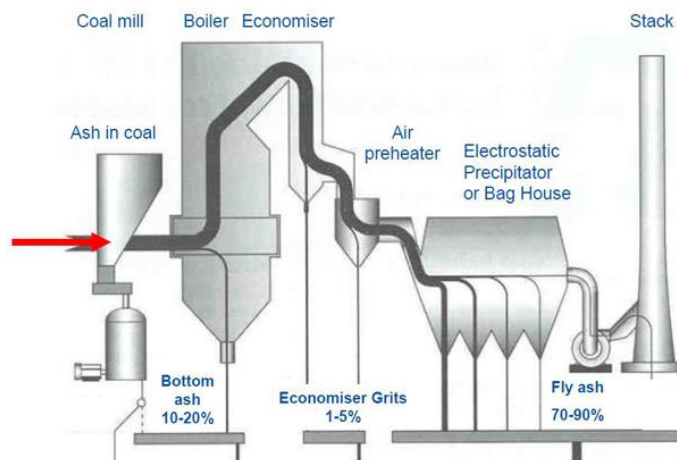


Figura 6: Obtención de *Fly ash* en Termoeléctrica (*Flyash Australia, 2010*)

El fly ash, dependiendo de la composición química que este tenga, se ha estado usando en la elaboración de cementos y hormigones, debido a las propiedades puzolánicas que posee. En efecto, este le da mayor resistencia al hormigón, lo cual lo convierte en una buena alternativa para la industria. Por otro lado, se ha utilizado para remover metales pesados presentes en plantas, por lo que llama la atención en primera instancia (Shende et al., 1994).

En el campo del tratamiento de aguas residuales, se han llevado a cabo estudios para evaluar la adsorción de iones de Mn(II) desde soluciones acuosas usando fly ash (REF). Uno de los estudios destacados es el elaborado por Sharma et al. (2007), en donde se utilizó fly ash compuesto por óxidos metálicos con sílice (44% en masa) y alúmina (28% en masa), como componentes más importantes. Cabe señalar, que la composición química que posea el *fly ash* depende netamente del tipo de carbón utilizado, considerando la pureza y calidad de éste. La Tabla 1 resume la composición química del *fly ash*, según el tipo de carbón de procedencia (Vadillo et al., 1995).

Tabla 1: Composición Química Fly ash según tipo de carbón (en %)

Componente	Bituminoso	Subbituminoso	Lignito
SiO ₂	20-60	40-60	15-45
Al ₂ O ₃	5-35	20-30	10-25
Fe ₂ O ₃	10-40	4-10	4-15
CaO	1-12	5-30	15-40
MgO	0-5	1-6	3-10
SO ₃	0-4	0-2	0-10
Na ₂ O	0-4	0-2	0-6
K ₂ O	0-3	0-4	0-4

En este estudio, se utilizó un *fly ash* proveniente de una central térmica ubicada en Mumbai (India), donde el carbón usado es principalmente lignito. Se hicieron experimentos batch, en donde se agitó 1 gr de fly ash con 50 mL de solución acuosa de Mn(II). Para poder tener un conocimiento de las condiciones en las que existiría mejor adsorción, se estudió el efecto de la temperatura, pH y el tamaño de partícula en la adsorción de manganeso. Además, se realizó un análisis cinético en donde se consideró la aplicación de la ecuación de Lagergren (Ecuación 7).

Para poder medir la concentración adsorbida de Mn(II), fue necesario realizar absorción atómica a la masa flotante que se generó, posterior a los experimentos.

En la Figura 7, se aprecia que al aumentar la concentración de Mn(II) en la solución, el porcentaje de adsorción disminuye de 74% a 47%, en condiciones de pH 8 y una temperatura constante igual a 298 K (25°C). Lo cual da un indicio que, si se tienen aguas residuales con altos niveles de concentración de manganeso, la remoción del metal podría ser baja.

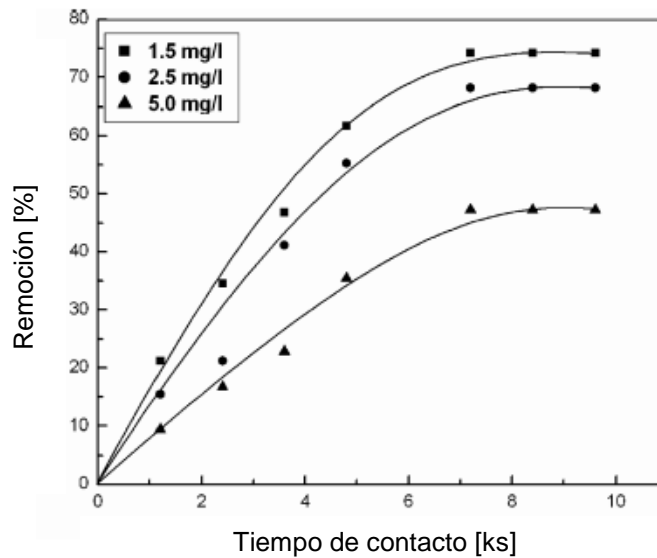


Figura 7: Efecto del tiempo de residencia y la concentración de Mn(II) en la solución, pH 8, 25°C

Por otro lado, al aumentar la temperatura y el tamaño de partícula del *fly ash*, la remoción de Mn(II) se ve disminuida. La Tabla 2 muestra los parámetros termodinámicos relacionados con la adsorción de manganeso sobre *fly ash*. En la Figura 8 se muestra el efecto de la temperatura.

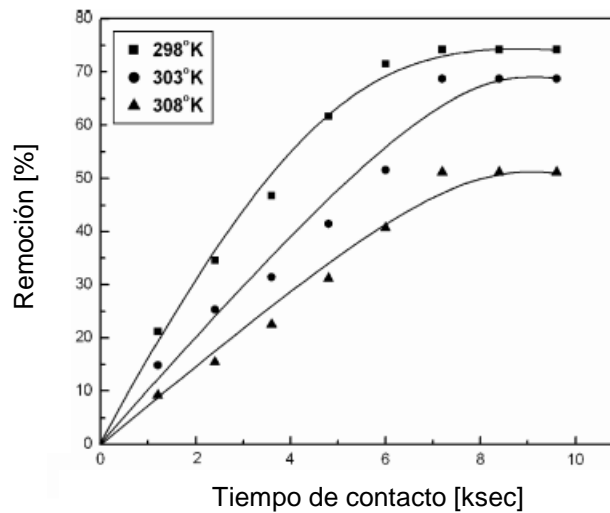


Figura 8: Efecto de la temperatura en la remoción de Mn(II), pH 8

Tabla 2: Parámetros Termodinámicos Remoción Mn(II) a partir de Fly ash

Temperatura (K)	$-\Delta G^0$ [kcal/mol]	$-\Delta H^0$ [kcal/mol]	$-\Delta S^0$ [kcal/mol]
298	0,72	7,34	28,28
303	0,43	4,28	13,49
308	0,31	-	-

Con esto, se obtuvo el calor de adsorción en función de la superficie cubierta.

Se realizaron experimentos de adsorción con tres valores de pH. Al cambiar de pH ácido (3,5) a pH alcalino (8,5), se pudo obtener una adsorción máxima (2.7 h) de 92.2% vs 41.7% a pH 3.5. Esto se debe a que el punto de cero carga (pH_{zpc}) del *fly ash* esta alrededor de 2.4, por lo que a un pH mayor a 2.4 la superficie del adsorbente va a tener mayor carga negativa lo que va a favorecer la remoción de Mn(II).

Otro punto importante en la remoción de manganeso a pH cercanos a la precipitación de este metal, que se encuentra como $Mn(OH)_2$, el cual puede ser removido de manera fácil (Sharma et al., 2007).

La Figura 25 muestra el efecto del pH en la remoción de manganeso. En donde se aprecia el cambio explicado en los párrafos anteriores.

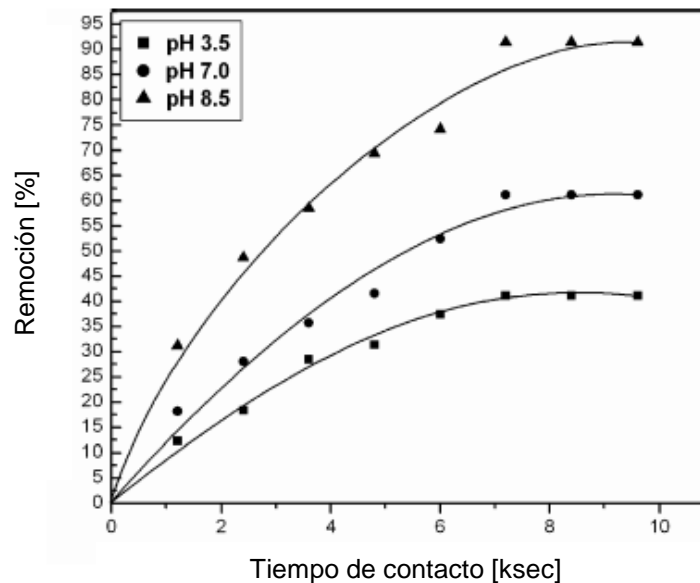


Figura 9: Efecto del pH en la remoción de Mn(II). 25°C

ii. Remoción de Mn (II) a partir de zeolitas

Numerosos estudios se han realizado, para probar el poder de adsorción de metales pesados que poseen las zeolitas en el tratamiento de residuos líquidos (REFS). Su abundancia en la naturaleza y bajo costo reportado en dichos estudios lo hace materiales atractivos para ser implementados en este tipo de aplicaciones a escala industrial.

Las zeolitas son silicatos, pertenecientes al grupo de los minerales aluminosilicatos. Existen más de 40 tipos distintos de zeolitas naturales (Gaines et al., 1997) que se pueden encontrar prácticamente en todas las regiones del mundo y están en todos los tipos de rocas existentes (sedimentarias, ígneas y metamórficas).



Figura 10: Ejemplo de Zeolita

Uno de los puntos a favor del uso de las zeolitas en el tratamiento de aguas residuales y residenciales, es su estructura en forma de caja, la cual favorece el intercambio iónico del Si^{4+} y Al^{3+} con cationes metálicos presentes en el residuo líquido. La zeolita más abundante es la clinoptilolita (Peric et al., 2004). Comúnmente las zeolitas compuestas por 70-80% de clinoptilolita se usan para aplicaciones tecnológicas tales como catálisis, isomerización y síntesis de hidrocarburos (Lenntech 2018). Sin embargo, zeolitas con niveles medios de ésta (~50%) son utilizadas para remover metales, debido a su alta Capacidad de adsorción máxima (Peric et al., 2004).

Se han documentado estudios para remover metales pesados presentes en los procesos de purificación de aguas, utilizando zeolitas (Mthombeni et al. 2016). Uno de estos es el elaborado por Peric et al. (2004) el cual utiliza este mineral, proveniente de Croacia, para remover cinc, cobre y plomo desde una fase acuosa. Los autores encontraron que en la remoción de estos metales ocurre intercambio iónico, adsorción y precipitación de los metales en forma de iones hidróxidos complejos en la superficie de la zeolita. El intercambio iónico se produce entre los metales (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) y los cationes de Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} presentes originalmente en la zeolita.

Este estudio arrojó remociones máximas para los metales de hasta un 97% para el caso del plomo, basado en la concentración inicial de los metales estudiados, alcanzando capacidades del orden de 2.7 mg/g de adsorbente .

Si bien, el estudio según los autores fue satisfactorio para la remoción de los metales analizados, se toma como precedente para estudios posteriores para otros metales pesados presentes en residuos líquidos, como el caso de estudio de este trabajo.

Por lo mencionado en el párrafo anterior, se toma en cuenta el estudio realizado por Duola (2006), en el cual se utilizó Clinoptilolita rica en Ca, estudiando su capacidad de remoción de Mn(II) para dos casos, con hierro y sin hierro. La fórmula química de la zeolita es $\text{Na}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Mg}_{0,7}\text{Ca}_2 \text{Al}_{6,2}\text{Si}_{29,8}\text{O}_{72} \cdot 19,6\text{H}_2\text{O}$. En el caso de la Clinoptilolita-Fe, se obtuvo a partir de la síntesis de goethita (FeOOH) a partir de ferrihidrita. Duola (2006) realizó un experimento de adsorción dividido en 2 etapas a pH 8, donde cada etapa tuvo una duración de 48 h. En la primera etapa se colocaron las muestras de zeolita en la solución acuosa, en donde al término de esta se midió pH de la solución. En la segunda etapa se agregó la solución de manganeso con distintas concentraciones del elemento. Se realizaron réplicas de los experimentos, para determinar la incerteza de los resultados.

El motivo por el cual se utilizó un complejo de Clin-Fe (clinoptilonita-Fe), es porque el Fe^{3+} presente le da un mayor potencial de intercambio iónico, donde una pequeña porción de iones de Fe^{3+} se presentan como “sitios catiónicos” y el resto forma oxo- e hidroxidaciones que precipitan en su superficie. Otro punto a favor del uso de este complejo es que la presencia de Al^{3+} y Si^{4+} , puede producir contaminación en el agua, y la presencia de Fe^{3+} hace que una menor cantidad de estos cationes se pueda desprender de la estructura de la zeolita-Fe.

La Figura 28 muestra la remoción de manganeso utilizando Clinoptilonita y Clin-Fe a partir de distintas concentraciones del metal en solución. Se muestra que el complejo zeolita-Fe posee un mayor grado de remoción de Mn(II) y su Capacidad de adsorción máxima puede llegar a los 27.1 mg/g, es decir, con 1 gramo de Clin-Fe se puede remover 27.1 mg de Mn(II) lo cual es uno de los valores más altos si se consideran los estudios realizados por diversos autores (Mthombeni et al., 2016).

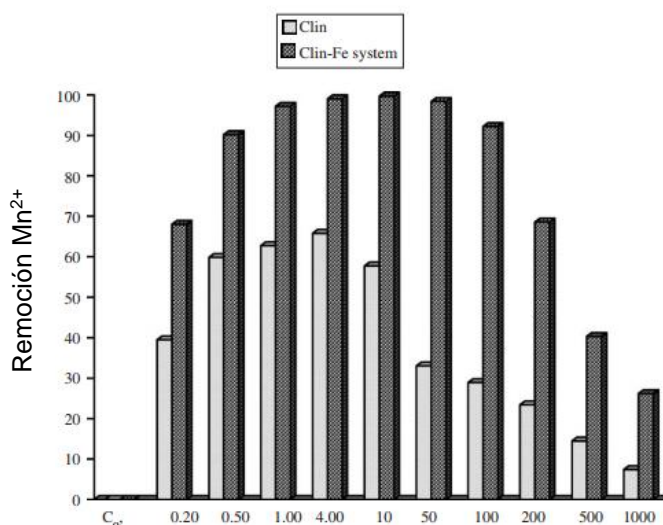


Figura 11: Efecto de la concentración inicial en la remoción de Mn(II) a partir de Clin y Clin-Fe

Por otro lado, Rubio & Taffarel (2009 y 2010) realizaron estudios de remoción de Mn(II), utilizando como sustrato zeolita chilena o Ch-zeolita con hidróxido de manganeso (MOCZ), proveniente de Minera Formas, ubicada en Vallenar (Coquimbo, Chile). En el primer estudio (Rubio y Taffarel, 2009) se concluye que la Ch-zeolita natural posee una alta superficie específica (118 m²/g), además de tener carga negativa, lo que ayuda a la remoción de cationes como el Mn²⁺. Además, en esta primera etapa, se logró determinar que con la creación de una nueva zeolita (Na-zeolita), producto de la activación con NaCl, puede aumentar la Capacidad de adsorción máxima. En el segundo estudio y continuación del anterior (Rubio y Taffarel, 2010), se utilizó un nuevo sustrato creado a partir de Na-zeolita modificada a partir de la precipitación de óxido de manganeso en la superficie de ésta (Ecuación 9).



Ecuación 9: Precipitación de MnO₂ en solución acuosa (Rubio y Taffarel, 2010)

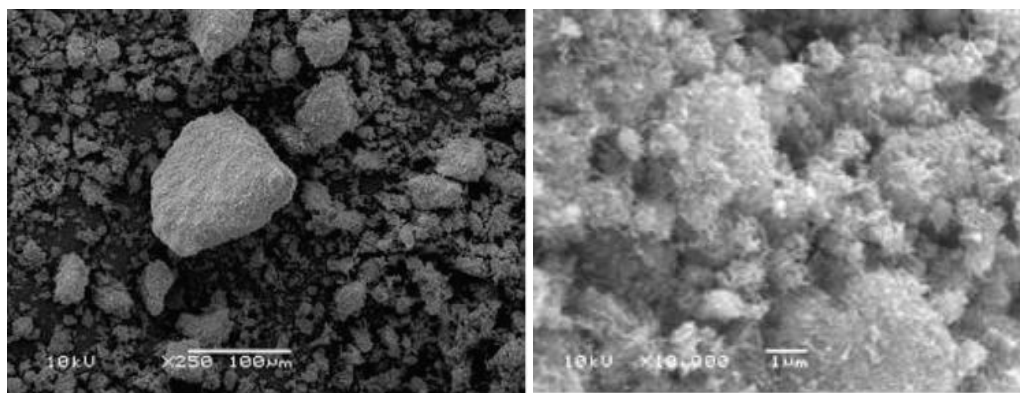


Figura 12: Zeolita Natural (izq), MOCZ (der)

Los resultados obtenidos por los autores mostraron que al aumentar la concentración de MOCZ, aumenta el porcentaje de remoción de Mn^{2+} (hasta 99%) pero la Capacidad de adsorción máxima disminuye. Esto se debe a que aumenta la cantidad de sitios disponibles, pero queda una mayor cantidad de vacíos, ya que se alcanza antes el equilibrio. El comportamiento anterior se muestra en la Figura 13.

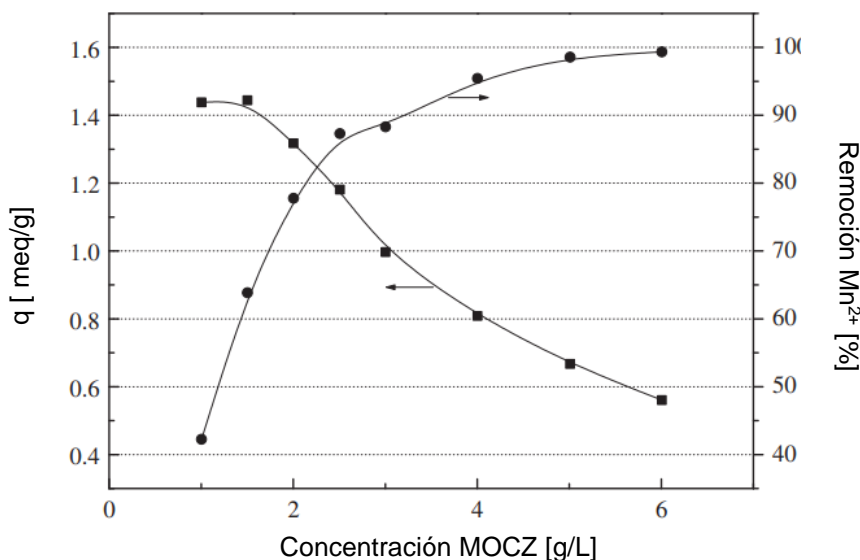


Figura 13: Efecto de la concentración de MOCZ en la remoción y Capacidad de adsorción máxima

Este último estudio demuestra una favorable alternativa para utilizar zeolitas en la remoción de manganeso presente en los residuos líquidos. Además, cabe recalcar el bajo costo del sustrato, debido a que se encuentra en la naturaleza y para el caso de la Ch-zeolita, se encuentra en el territorio chileno, lo que favorecería aún más su posible implementación.

iii. Remoción de Mn(II) a partir de oxi-hidróxidos férricos

Los oxi-hidróxidos férricos han sido utilizados para el tratamiento de metales pesados y sulfato en el tratamiento de aguas de descarte y drenaje de ácido mina, lo cual da una posibilidad para la remoción de manganeso desde aguas de mina (Zhao & Hiemstra, 2016)

Uno de los principales oxi-hidróxidos férricos es la ferrihidrita, la cual se puede encontrar en la corteza terrestre con otros compuestos. Es nanocrystalino, y se forma como el precipitado inmediato por la rápida polimerización y nucleación de iones férricos hidrolizados como hematita (Fe_2O_3) y goetita (FeOOH). Este material posee una gran superficie específica y cuenta con una fuerte afinidad para metales pesados, como el plomo, cadmio y arsénico (Zhao & Hiemstra, 2016). También ha sido utilizado en aguas con gran concentración de sulfatos.

En la Figura 14 se puede mostrar la estructura que puede presentar este sustrato. (Zhao & Hiemstra, 2016).

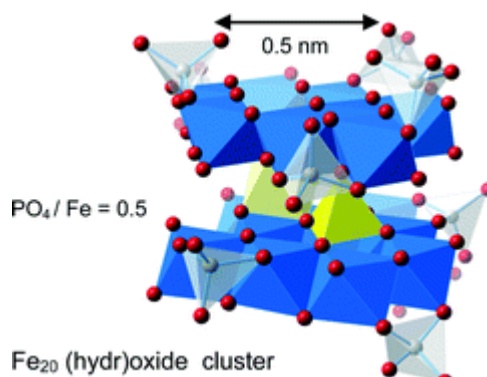


Figura 14: Estructura Ferrihidrita

Si bien la ferrihidrita no tiene una composición definida, diversos estudios han elaborado diversos métodos de síntesis para poder generar un comportamiento igual al presentado por el autor Schwertmann et al (2000).

Lan et al. (2017) realizaron un estudio en el cual se quería evaluar el comportamiento de la ferrihidrita inmersa en soluciones con concentraciones de manganeso. Se observó una generación de complejos que se les llamó Oxi-Hidróxidos de Manganeso, y se obtuvo una Capacidad de adsorción máxima igual a 0.43 mg de Mn/g de sustrato.

Este compuesto tiene amplia aceptación en el tratamiento de aguas, debido a su bajo costo dado que se genera en la corteza terrestre y está presente a todos los ambientes que ocurren en el mundo, por lo que se evalúa como una alternativa a ser estudiada.

Uno de los sustratos que tiene mayores posibilidades de uso en Chile, son las zeolitas cubiertas con óxido de manganeso, las cuales fueron estudiadas por Taffarel & Rubio (2009 y 2010), con motivo de ver su Capacidad de adsorción máxima en residuos líquidos, si bien el estudio fue realizado en Brasil, el material utilizado fue conseguido en Chile, de manera gratuita, el estudio entrega las directrices necesarias para poder realizar pruebas batch para el desarrollo de este tema de memoria.

El Fly ash se muestra con un sustrato de bajo costo, debido a que se encuentra como subproducto de la industria termoeléctrica, que cuenta con presencia en Chile. Por esto es de fácil acceso y, además, con la remoción entregada por la literatura de un 75%, es posible poder incluir en este trabajo este sustrato.

Los oxi-hidróxidos férricos, si bien, no han sido muy estudiados en el campo de la remoción de manganeso en soluciones acuosas; su presencia en la corteza, con su posibilidad de hacer síntesis de laboratorio, para disminuir sus costos de obtención, hacen una clara opción de sustrato para poder ser estudiado y analizado en este trabajo de memoria.

Para este trabajo se seleccionaron 3 sustratos debido al tiempo necesario para el desarrollo de éste y tener un buen análisis comparativo, el cual pueda dar la mejor opción para la remoción de este metal. Además, se escogieron los tres sustratos que fueron de más fácil acceso (*fly ash*, zeolitas y ferrihidrita)

La Tabla 3 presenta un resumen de los distintos tipos de sustratos mencionados en este capítulo y sus bondades en la remoción de manganeso desde soluciones acuosas.

Tabla 3: Resumen Adsorción de Mn, para diferentes sustratos disponibles

Sustrato	Dosis [g/L]	pH	Adsorción Específica [mg/g]	Referencia
Carbón Activado	0.2-5	5	2	Goher et al. (2015)
Fruto de Palma	NR ¹	NR	1.9	Nassar et al. (2004)
Mazorca de Maíz	NR	NR	2	
Arcilla Bickougou	5	4	10	Eba et al. (2010)
Carbón Animal	40 ²	7.3	26.7	Sicupira et al. (2015)
Quitosano	0.008	5	9.2	Abdeen et al. (2015)
Fly Ash	20	3-8.5	NR (74% Remoción)	Sharma et al. (2007)
Clinoptilita	1	7.5	7.69	Duola (2006)
Clinoptilita-Fe	1	8.1	27.1	
MOCZ	2.5	4-8	1.12	Taffarel y Rubio (2010)
Ferrihidrita	5	7	0.4	Lan et al. (2017)

¹ NR=No Reportado

² Valor en gramos de sustrato

CAPÍTULO 3 Metodología

La metodología de trabajo se dividió en 2 etapas principales. En una primera etapa se procedió a realizar experimentos con los distintos sustratos seleccionados, en donde, para el caso de la ferrihidrita, se tuvo que diseñar e implementar un proceso de síntesis debido a que no existe como material comercial. La síntesis se realizó siguiendo protocolos disponibles en la literatura, modificando la manera de secar el material simplificando el procedimiento. Esto se detallará en este capítulo en la subsección 3.1. En la segunda etapa, se logró identificar que sustratos poseen amplia ventaja con respecto al precio de mercado y al costo de transporte. Lo anterior será de utilidad para realizar una evaluación técnica-económica, con el fin de obtener el mejor sustrato.

A continuación, se muestra el detalle de cada etapa realizada en la metodología de este trabajo de memoria.

3.1 Síntesis de laboratorio de Oxi-Hidróxido Férrico.

Se sintetizó ferrihidrita utilizando el método propuesto por Schwertmann (2000). Este consiste en generar el sustrato en cuestión a partir de compuestos químicos, usando como solución de base, nitrato férrico en su estado nonahidratado, cuya fórmula química es $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Se disolvieron 40 g de nitrato férrico en 500 mL de agua destilada. A la solución se adicionó hidróxido de potasio (KOH) para producir la precipitación del sustrato, hasta alcanzar un pH de 7.5 aproximadamente. Luego de esto se procedió a realizar el filtrado de la masa precipitada, utilizando una bomba de vacío. Posterior a esto se realizó el secado del material. En la literatura el proceso se realiza en frío mediante el uso de nitrógeno líquido (Schwertmann & Cornell, 2000). El proceso, en este caso, se realiza a temperatura de 30°C por 48 h, obteniendo una masa con un leve porcentaje de humedad equivalente a 22 gramos.

En la Figura 15 se muestra el agitador magnético (izq) y pH-metro (der) usados para poder disolver el nitrato férrico en agua y para poder medir el pH del precipitado final, respectivamente. En la Figura 16 se muestra la fase de precipitación de la síntesis de ferrihidrita. En la Figura 17 se muestra la muestra filtrada para luego ser llevada a secado, donde el producto final se evidencia en la Figura 18.

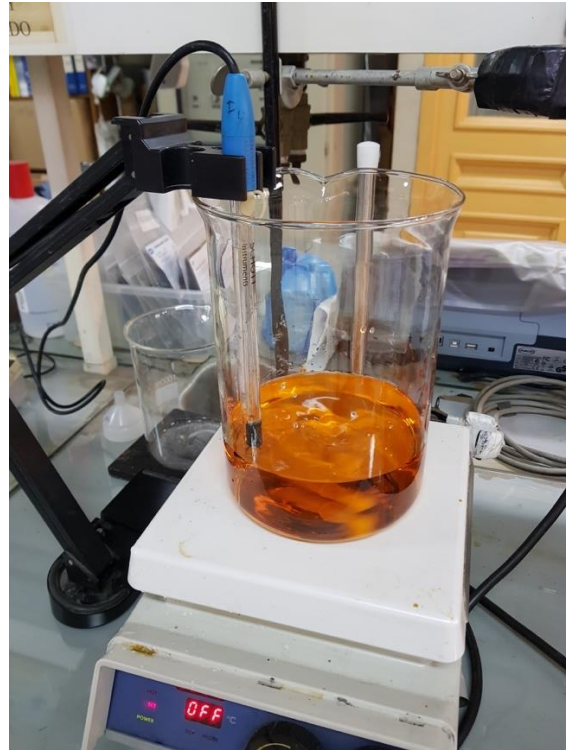


Figura 15: Agitador Magnético (izquierda), pH-metro (derecha)



Figura 16: Síntesis Oxi-Hidróxido Férrico



Figura 17: Muestras Filtradas Húmedas Ox-Hx Fe



Figura 18: Producto Ox-Hx Fe Sintetizado, Final

3.2 Caracterización de sustratos

3.2.1 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros infrarrojo se generan de la interacción de estructuras con radiación electromagnética en el rango de longitudes de onda entre 1 y 300 μm , en donde involucra producción de eventos de vibración, rotación, estiramiento y deformación de ángulos asociados, principalmente a enlaces químicos presentes en las estructuras (Farmer, 1974).

El espectro presenta el porcentaje de radiación adsorbida versus la frecuencia de la radiación incidente. Al aplicar la transformada de Fourier, los datos obtenidos poseen una mejor resolución, lo que a su vez mejora la señal y el ruido.

En este trabajo se sometió una muestra de oxi-hidróxido férrico a esta técnica con el fin de poder identificar los distintos enlaces que existen, a partir de peaks que se asocian a diferentes grupos y enlaces en el espectro FTIR; además de comparar con otras especies que poseen infrarrojos asociados. El equipo utilizado fue un Brucker Modelo IFS 55, propiedad de CEPEDEQ de la Universidad de Chile.

3.2.2 Análisis mineralógico vía SEM/EDS

La tecnología SEM/EDS permite identificar la existencia de diferentes zonas de la muestra, y cuantificar los elementos químicos presentes en ésta para luego, mediante un ajuste estequiométrico, relacionar esta información con un mineral en particular.

En esta tecnología se utiliza un microscopio de barrido, en el cual se genera un haz de electrones los cuales inciden sobre la muestra, y su energía provoca que tres tipos de interacción con los electros presentes en los átomo de esta. Estos tipos son secundarios, retro dispersados y rayos X.

La energía proveniente de la emisión de los electrones es procesada por un par de detectores (particulares para cada tipo) que entregan en una escala de grises una imagen de la muestra en alta resolución, lo que permite identificar zonas de predominancia de un mineral en ella. Luego, un tercer detector, lee la intensidad de la energía de los rayos X, generando un espectro que identifica los elementos químicos presentes en el barrido. Con esta información se ajustan estequiométricamente los elementos a la de un mineral conocido.

En este trabajo se utilizó el equipo FEI Qanta 250 del laboratorio de mineralogía del departamento de geología de la Universidad de Chile.

3.3 Experimentos de cinética de adsorción

Teniendo los sustratos necesarios para la experimentación, se procedió a la realización de éstos, teniendo las siguientes condiciones.

3.3.1 Dosis de Sustrato

Una masa de 40 g de sustrato se puso en contacto con la solución acuosa conteniendo manganeso de modo de mantener un 20% de sólidos.

Cada uno de los sustratos se lavó, filtró y secó a 30°C. Por último, se procedió a utilizar un mortero, con el fin de disgregar la muestra. Este procedimiento se realizó con el fin de activar la superficie del sustrato y así, eliminar ciertas impurezas que estos puedan tener. Las Figuras 33, 34 y 35 muestran el proceso de previo acondicionamiento tanto para zeolita como para fly ash, filtrado de muestra y muestras acondicionadas secas, respectivamente.

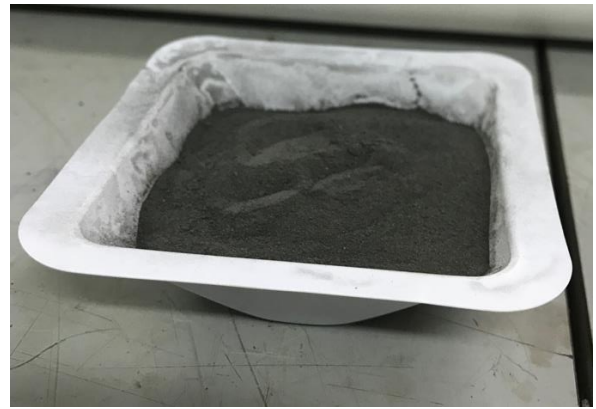
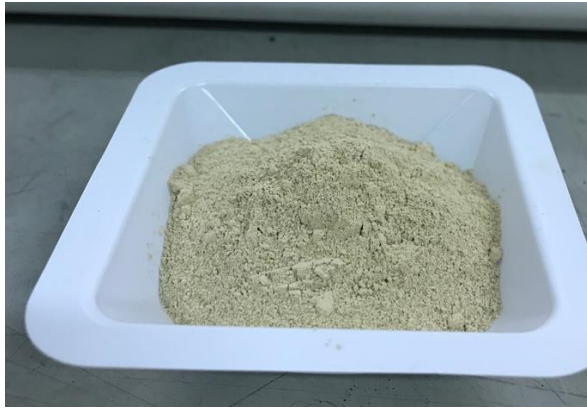


Figura 19: Muestras previo acondicionamiento Zeolita (izquierda) y Fly ash (derecha)



Figura 20: Filtrado muestra Fly ash (Ejemplo)



Figura 21: Muestras preacondicionadas Zeolita (izquierda) y Fly ash (derecha)

3.3.2 pH de solución

Los experimentos de adsorción fueron realizados a un pH igual a 7 debido a que dicho valor se puede observar en el caso de estudio, que por razones de confidencialidad no se mencionará.

3.3.3 Temperatura

La temperatura de los experimentos fue de 25°C, con el fin de entregar un resultado acorde a las temperaturas anuales promedio.

3.3.4 Concentración del Metal

Se prepararon soluciones con diferentes concentraciones de manganeso en solución. Los reactivos utilizados fueron sulfato de manganeso pentahidratado ($\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) de alta pureza, agua bidestilada. Como modificador de pH se utilizó hidróxido de potasio (KOH) también de alta pureza para llegar a un pH igual a 7.

Se realizaron experimentos de adsorción con 4 concentraciones distintas de manganeso: 100 mg/L, 50 mg/L, 25 mg/L y 10 mg/L.

Adicionalmente, se realizaron pruebas con una muestra de agua de descarte de una faena ubicada en la VI Región de Chile, la cual fue enviada a análisis, mediante la técnica de ICP, cuya concentración de Manganeso fue de 10 mg/L. Debido a esto, dicha concentración fue estudiada en mayor detalle.

El procedimiento de preparación de soluciones de manganeso a las diferentes concentraciones fue el siguiente:

- Se preparó una solución madre de 1 g/L de manganeso 4.122 g de $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, agregando 1 L de agua bidestilada y adicionando KOH para llegar al pH 7.
- A partir de la solución madre se procedió a generar las demás concentraciones mencionadas, utilizando matraz de aforo, verificando mantener el pH de 7 de la solución, debido a que se debe agregar agua destilada, para llegar al pH.



Figura 22: Medida de Masa de Sulfato de Manganeso

De esta forma se obtuvieron soluciones iniciales de concentraciones ya mencionadas que fueron estudiadas en experimentos de adsorción con cada uno de los cuatro sustratos. para cada uno de los sustratos. En conclusión, de llevaron a cabo 16 experimentos en triplicado. Los valores promedios con su incerteza son reportados.

3.3.5 Experimentos

Para cada uno de los sustratos y concentraciones del metal, se llevó a cabo un experimento el cual consistía en agregar la dosis de sustrato en la solución de manganeso, bajo agitación magnética.

Para la toma de muestras, el horizonte de tiempo usado fue de 2 h, obteniendo muestras en 4 tiempos distintos, denotados por t_1 , t_2 , t_3 y t_4 iguales a 5, 30, 60, 90 min., respectivamente.

Cada muestra fue de 15 mL de solución, las cuales fueron filtradas para su posterior análisis con filtros de jeringa ($0.44 \mu\text{m}$).

3.4 Estudio Termodinámico

3.4.1 Isotermas de Adsorción

Cada una de las isotermas de adsorción obtenidas experimentalmente para cada uno de los sustratos se representaron considerando los modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson linealizados, en la cual en este trabajo se presenta el modelo que más se ajusta a los resultados experimentales. Este ajuste fue analizado y comparado para cada sustrato.

El ajuste de los modelos se realizó minimizando la suma del error cuadrático entre las capacidades de los datos experimentales y aquellos obtenidos a través del ajuste de parámetros mediante la herramienta de Solver de Excel.

3.5 Estudio de Cinética de Adsorción

A las muestras obtenidas se les realizó análisis químico. Los valores de adsorción a un tiempo dado fueron calculados por diferencia entre la concentración de manganeso al tiempo indicado y la concentración inicial del metal.

Una vez obtenido los resultados de laboratorio, se ajustaron estos resultados a un modelo genérico del tipo $\frac{d[Mn]}{dt} = -k[Mn]^n$. En donde para poder ajustar, se utilizó la función solver de Excel, para encontrar la función más aproximada a la realidad.

El resultado obtenido de la cinética viene a dar el comportamiento de la concentración de manganeso a través del tiempo, por lo que se puede verificar cómo se comportaron y de esto poder seleccionar el mejor de acuerdo con su desempeño.

En el desarrollo de experimentos se encontró un problema con las muestras obtenidas bajo los 5 min de realización y para el caso del Oxi-hidróxido Férrico no se llegó a valores necesarios que estuviesen bajo las 0.1 mg/L que señala la norma chilena, por lo que se realizó un experimento que superó las 5 h de duración, obteniendo una muestra al final de éste.

Cada muestra fue obtenida a partir de la extracción de 20 ml de solución, la cual fue filtrada mediante el uso de filtros de jeringa, distintos a los usados en los experimentos principales; en este caso fueron utilizados filtros de 0.22 μm , obteniendo una muestra cristalina que fue enviada a análisis de laboratorio. (Absorción Atómica)

3.5.1 Experimento Posterior Oxi-Hidróxido Férrico

Usando la misma metodología antes mencionada, se realizó la síntesis de sustrato necesario para la realización de este experimento, en donde se tomaron muestras a los 40 s, 5 min, 30 min y 5 h.

3.5.2 Experimento Posterior Zeolita

En este caso se requería ver la cinética anterior a los 5 min, para poder ver si existía una caída abrupta que se evidenciaba en los experimentos anteriores, por lo que se tomaron muestras a los 30 s y 2 min.

3.6 Análisis técnico-económico para cada sustrato

Para realizar un análisis técnico-económico para cada usado, es necesario tener una estimación de los costos necesarios para poder implementar la tecnología que permita la adsorción de metales mediante estos.

Para esto se consideraron los siguientes costos.

- Costos por Unidad de sustrato [US\$/kg]
- Costos de Transporte [US\$]
- Costos de Construcción [US\$]
- Costo Total [US\$]

Para el costo de transporte se va a considerar como objetivo una faena minera ubicada en la VI Región de Chile a 100 km al sur de Santiago. La Figura 23 muestra un ejemplo de la ruta estimada del proveedor de zeolitas a la faena minera.

Para el caso de la ruta estimada de la planta de origen de *fly ash* a la faena minera de ejemplo, es de 250 km.

En relación a la ferrihidrita y sus derivados, vienen condicionados por la composición del agua de descarte que posee la faena, y también la presencia de hierro en la tierra cercana a la faena.

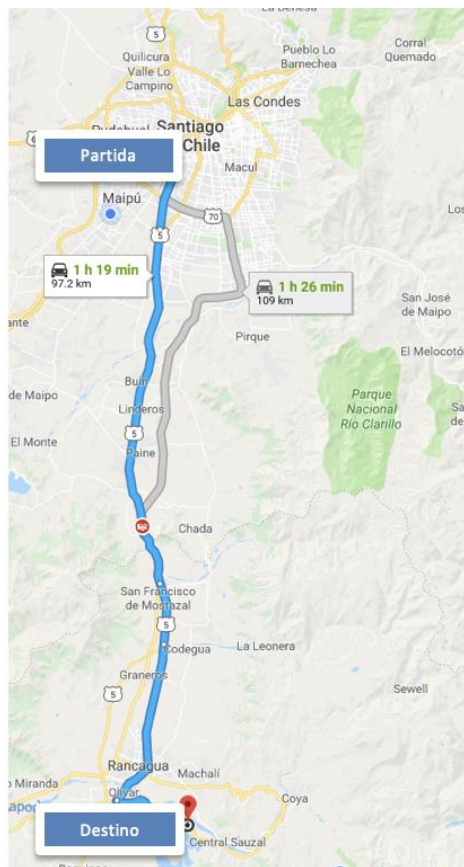


Figura 23: Ruta estimada Proveedor Zeolita - Faena

Para el costo de transporte se tomó como valor por m^3 el mencionado por la empresa Big el Alba Ltda., el cual es de 30 USD/ m^3 para la ruta de 100 km y de 75 USD/ m^3 para la ruta de 250 km.

CAPÍTULO 4 Resultados y Discusión

Este capítulo se refiere a los resultados obtenidos en este trabajo, utilizando la metodología mencionada en el capítulo anterior.

4.1 Síntesis y caracterización de sustratos

4.1.1 Oxi-Hidróxido Férrico

A. Síntesis de sustrato Oxi-Hidróxido Férrico

Siguiendo la metodología descrita se pudo obtener, a partir de 40 gramos de nitrato férrico, una cantidad de sustrato de 25 g. Dicho procedimiento se replicó la cantidad de veces necesaria para poder obtener la mayor cantidad de sustrato para llevar a cabo el diseño experimental predefinido.

En la Tabla 4 se muestra un resumen de la obtención del sustrato vía síntesis.

Tabla 4: Obtención Sustrato Oxi-Hidróxido Férrico

Muestra	Cantidad
Fe(NO₃)₃*9H₂O [gramos]	40
H₂O destilada [mL]	500
KOH 1 M [mL]	310
pH	7.52
Masa Final [g]	25

Con esto se evidencia una eficiencia del proceso de síntesis fue del 62.5%, para el caso de la cantidad ingresada a la solución de nitrato férrico. A su vez esto se valida con lo mencionado por (Schwertmann & Cornell, 2000) en la cual se debería obtener una eficiencia de 50%.

B. Caracterización Oxi-hidróxido Férrico Sintetizado

Para poder identificar el oxi-hidróxido férrico sintetizado en el laboratorio, se realizó un análisis infrarrojo, el cual se muestra en la Figura 24.

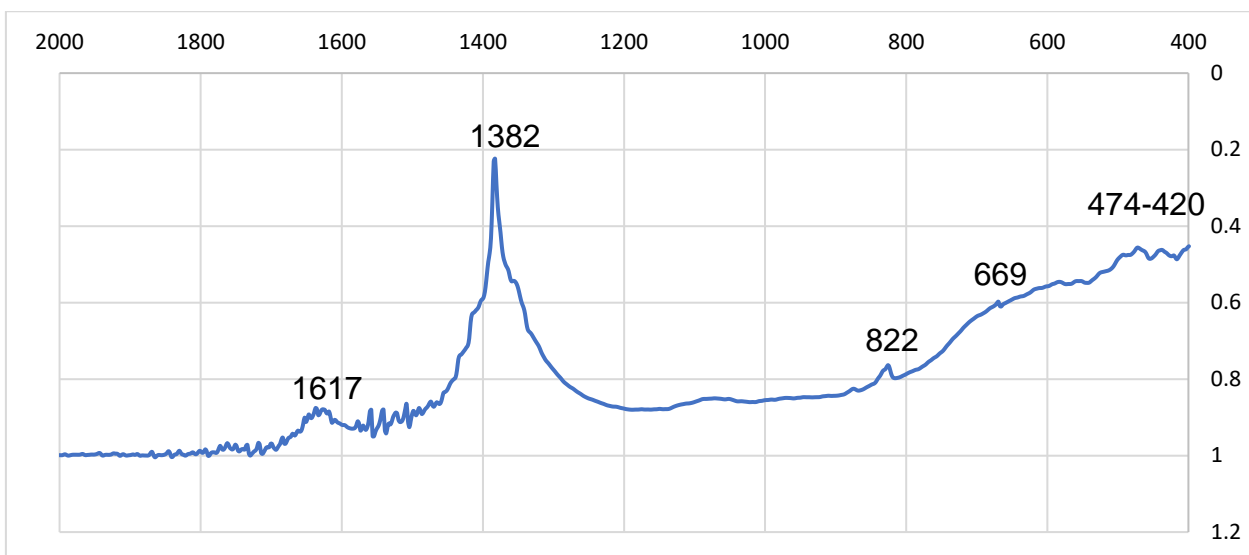


Figura 24: Espectro Infrarrojo Oxi-Hidróxido Férrico

Para poder apreciar los distintos peaks, de una forma más detallada, diversos autores sugieren realizar un análisis mediante el uso de la segunda derivada del espectro, el cual se muestra en la Figura 25.

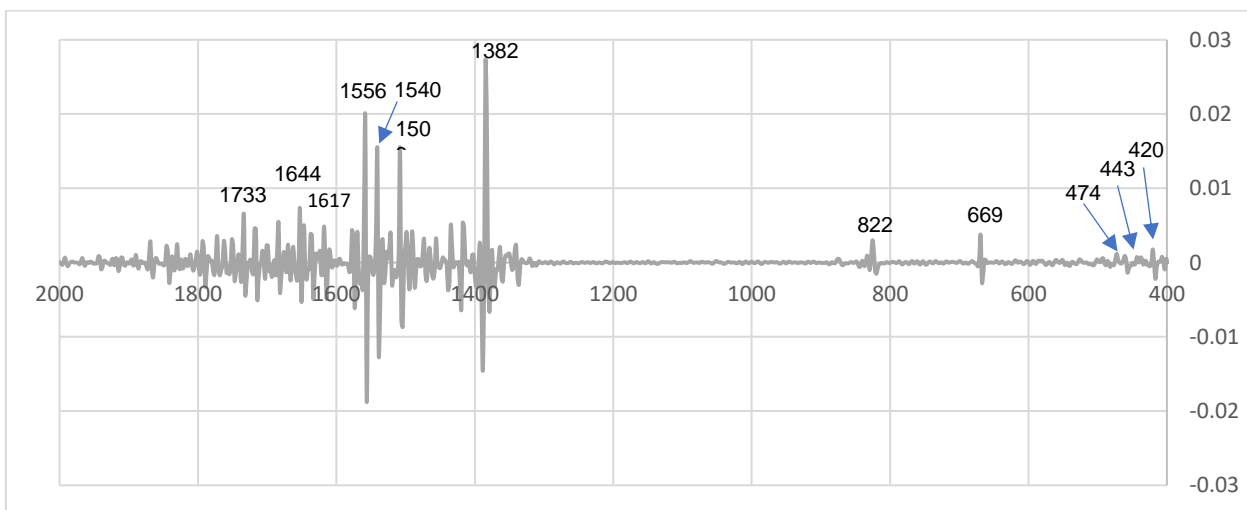


Figura 25: 2da Derivada Espectro Infrarrojo

A partir de los resultados entregados, se puede apreciar un peak predominante a 1382 cm^{-1} , el cual en conjunto con el peak en 822 cm^{-1} se debe a la presencia de NO^{-3} (Eusterhues et al. 2014). Esto es claro de encontrar, debido a que la metodología de experimentación cuenta con el uso de nitrato férrico. Se puede observar en 1617 cm^{-1} se relaciona a flexión a partir de grupos hidroxilos (OH^-), los cuales en la Figura 25 se aprecia como un conjunto de “peaks”, los cuales dan cuenta de estos enlaces. (Abdulla et al. 2010).

En el conglomerado de peaks entre 1560 y 1500 cm^{-1} se puede evidenciar la presencia de enlaces Fe-O.

Para el caso del punto 669 cm^{-1} , se evidencia la presencia de enlaces relacionados a la Hematita (Fe_2O_3), del tipo Fe-O-Fe, sujeto a vibración longitudinal del dipolo paralelo al plano "c" (Vempati et al. 1990). Esto se complementa con los peaks de 474 y 443 , los cuales son del mismo tipo de enlace, pero sujeto a vibración transversal del dipolo paralelo al plano "ab", los cuales se pueden encontrar en los distintos oxi-Hidróxidos férricos, como goetita, hematita, lepidocrocita, ferrihidrita entre otros. (Vempati et al. 1990).

Por último, el peak en 420 cm^{-1} muestra un enlace doble de Fe=O.

C. Análisis SEM Oxi-Hidróxido Férrico

Se realizó un análisis SEM, para obtener el tamaño de partícula promedio que poseen los distintos sustratos. En este caso se muestra en la Figura 26 el resultado obtenido de la aplicación de esta técnica.

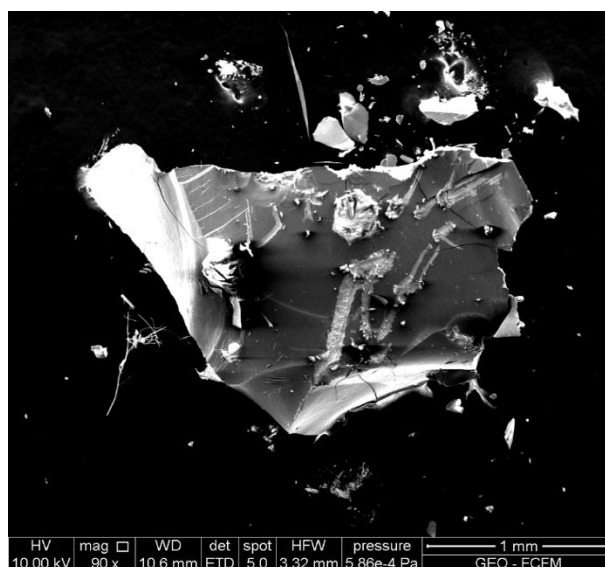


Figura 26: Imagen SEM Oxi-Hidróxido Férrico

De esto se puede obtener que en una vista amplia para un precipitado de oxi-hidróxido férrico, el cual presenta una forma de granos angulosa, en donde el tamaño promedio $210\text{ }\mu\text{m}$, para la muestra estudiada. Por otro lado, las partículas son del tipo anguloso, es decir, no presentan formas esféricas.

En relación a la composición, se caracterizó una superficie representativa de la muestra, la cual presentó como composición en peso, 42.6% de Fe, 11.8% de K y 38.5% O. (Figura 27).

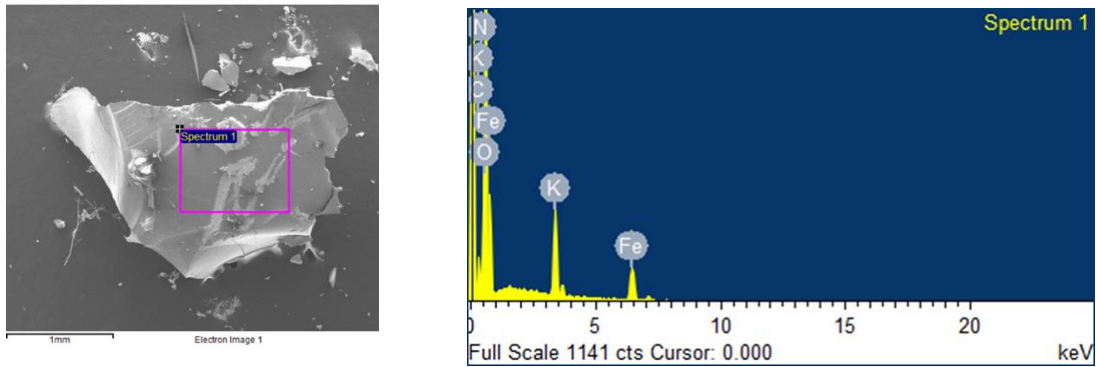


Figura 27: Composición Oxi-Hidróxido Férrico

4.1.2 Zeolitas

En la Figura 28 se muestran los resultados obtenidos por la técnica SEM, en donde se pudo ver que no existen zonas determinadas con relación al tamaño de partículas.

En relación al tamaño promedio, basado en la imagen a un aumento a $300 \mu\text{m}$, fue de $33.29 \mu\text{m}$. Además, se puede ver que las partículas guardan una forma del tipo anguloso, pero en ciertos casos con esquinas redondeadas.

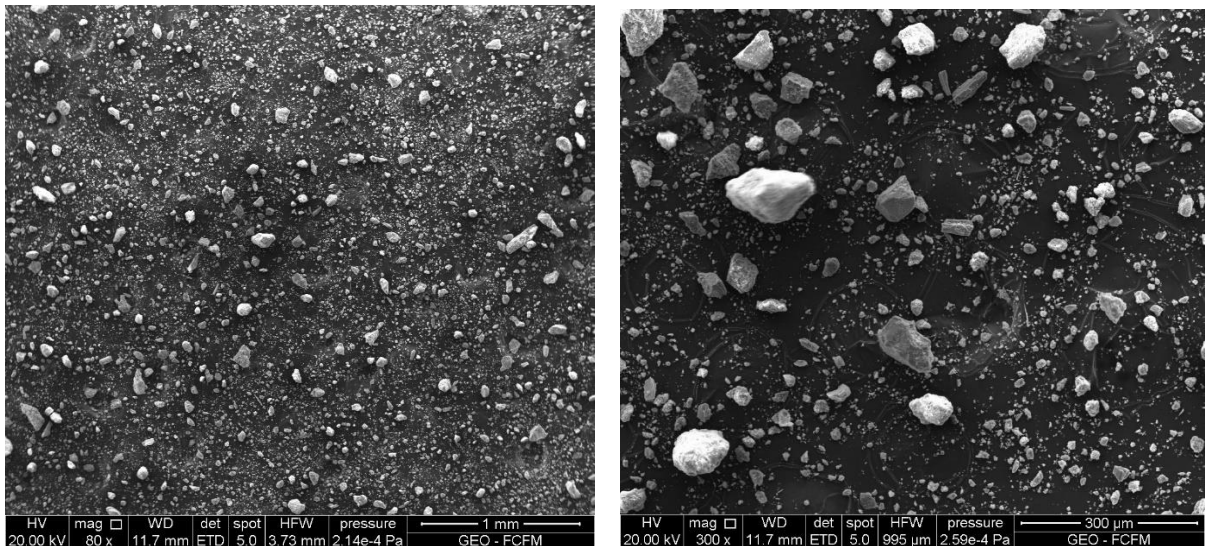


Figura 28: Imagen SEM Zeolitas (izq. 1 mm. , der. 300 μm)

Para obtener la composición de la muestra, que sea representativa, se tomaron distintos puntos para su análisis. En la Tabla 5, se muestra la composición elemental y los porcentajes que representan en promedio. De esto se desprende la razón Al/Si, que fue de 4.12.

Tabla 5: Composición Zeolitas

Elemento (Estándar)	% Peso
O (SiO ₂)	53.4
Na (Albita)	1.3
Mg (MgO)	0.5
Al (Al ₂ O ₃)	7.4
Si (SiO ₂)	30.5
K (Feldespatos)	1.2
Ca (Wollastonita)	2.1
Ti	0.1
Fe	3.3
TOTAL	100

4.1.3 Fly Ash

A continuación, se puede ver el resultado del análisis SEM para el *fly ash*, donde al igual que en el caso de las zeolitas, no se encontraron zonas determinadas en relación a los tamaños, por lo que el aumento para poder evidenciar el tamaño promedio de partícula (Figura 29).

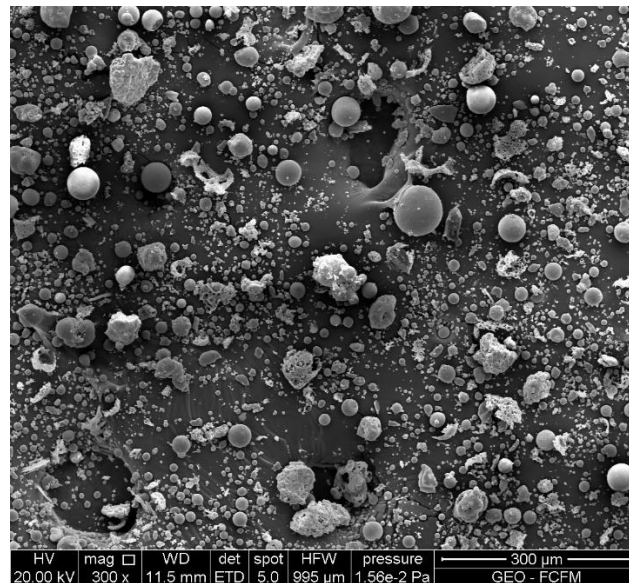


Figura 29: Imagen SEM Fly Ash

En este caso se está bajo la presencia de partículas esféricas en su mayoría, las cuales poseen un tamaño aproximado de 39.62 μm .

En cuanto a la composición de la muestra, la Tabla 6 muestra los porcentajes en promedio de cada uno de los elementos. Se puede mencionar que la relación entre Si/Al fue de 1.85.

Tabla 6: Composición Muestra Fly Ash

Elemento (Estándar)	% en Peso
C (CaCO₃)	42.2
O (SiO₂)	29.5
Na (Albita)	0.2
Mg (MgO)	0.3
Al (Al₂O₃)	6.7
Si (SiO₂)	12.4
K (Feldespatos)	1.4
Ca (Wollastonita)	0.4
Ti	3.7
Fe	3.2
TOTAL	100

De estos resultados se puede ver en la Tabla 7 un resumen de cada uno de los sustratos analizados.

Tabla 7: Resumen Resultados SEM Sustratos

Elemento (Estándar)	Ox-Hx Fe % Peso	Zeolitas % Peso	Fly Ash % Peso
C (CaCO₃)	0	0	42.2
O (SiO₂)	38.5	53.4	29.5
Na (Albita)	0	1.3	0.2
Mg (MgO)	0	0.5	0.3
Al (Al₂O₃)	0	7.4	6.7
Si (SiO₂)	0	30.5	12.4
K (Feldespatos)	11.8	1.2	1.4
Ca (Wollastonita)	0	2.1	0.4
Ti	0	0.1	3.7
Fe	42.6	3.3	3.2
TOTAL	100	100	100

De la Tabla 7 se puede identificar que el *fly ash* posee un alto porcentaje de carbono, lo cual era esperable, de acuerdo a la literatura, debido a que se obtiene a partir de procesos de combustión de carbón, además, el porcentaje de este elemento da indicios de un poder de adsorción, de acuerdo a lo planteado por diversos autores en la revisión bibliográfica.

Por otro lado, de este resumen, se da cuenta de que la muestra de zeolitas da cuenta de la mayor presencia de Si y Al, por sobre otros elementos, como se puede ver en diversas estructuras de aluminosilicatos.

Por último, la composición en Fe de la muestra de Ox-Hx férrico, da cuenta de que existe un menor porcentaje en peso de este metal en comparación con una ferrihidrita (Fh)

convencional (66% Fe en peso), pero esto no condiciona la estructura, debido a la compleja estructura y de la existencia de múltiples tipos de Fh.

El tamaño promedio de partícula, el cual guarda estrecha relación con la superficie específica de cada uno de los sustratos se muestra en la Tabla 8.

Tabla 8: Resumen Tamaños Promedios Sustratos

Tamaño Promedio [μm]		
Ox-Hx Fe	Zeolitas	Fly Ash
210.00	33.29	39.62

De la Tabla 9, y considerando el tipo de partícula (esférica o angulosa), se puede obtener el área de partícula, donde a modo de simplicidad se considera la forma angulosa, como un rombo.

Tabla 9: Resumen Áreas promedio

Área Promedio [cm^2]		
Ox-Hx Fe	Zeolitas	Fly Ash
44.10	1.11	1.23

4.2 Termodinámica

4.2.1 Isotermas de adsorción

Con los resultados obtenidos, mostrados en la Tabla 21, se puede realizar el estudio de isotermas de adsorción, explicados en la revisión bibliográfica, en donde los datos experimentales se ajustan correctamente a la Isoterma de Freundlich.

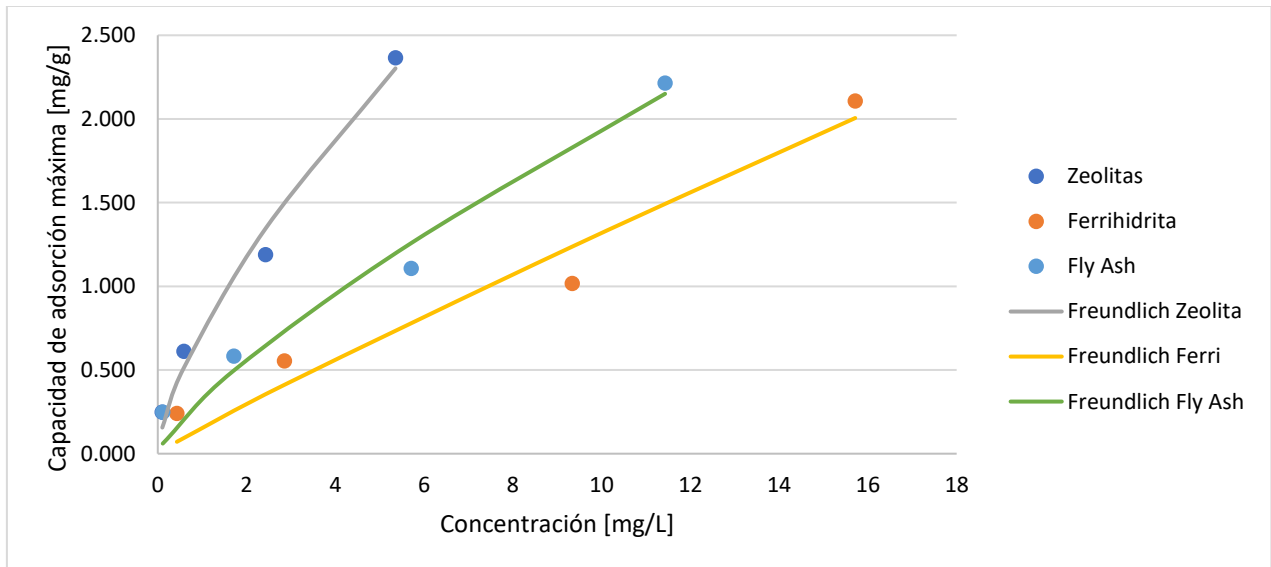


Figura 30: Isotermas de Adsorción

En la Figura 30 se describen isotermas de Freundlich, definida a continuación

$$q_e = K_F * C_e^{1/n}$$

Donde K_F es a constante de Freundlich, la cual se refiere a la Capacidad de adsorción máxima, mientras que n da cuenta de la intensidad de ésta. (Montes et al. 2014)

Por lo tanto, se obtuvo el siguiente resultado

Zeolitas

$$q_e = 0.736 * C_e^{0.679}$$

Ecuación 10: Isoterma Zeolita

Error promedio relativo = 0.04

Oxi-hidróxido férrico

$$q_e = 0.115 * C_e^{0.922}$$

Ecuación 11: Isoterma Oxi-hidróxido Férrico

Error promedio relativo = 0.10

Fly ash

$$q_e = 0.328 * C_e^{0.772}$$

Ecuación 12: Isoterma Fly ash

Error promedio relativo = 0.06

4.3 Estudios cinéticos de adsorción de manganeso (II) sobre diferentes sustratos

A continuación, se van a presentar los resultados de los experimentos realizados, en una primera parte evidenciando el impacto que tiene la concentración inicial de manganeso (II) y en una segunda parte para ver el efecto que tiene el sustrato en cada experimento.

Para dar consistencia, los resultados experimentales se unirán con trazos rectos previo a su modelación

4.3.1 Impacto de la concentración inicial de manganeso (II)

A. Experimentos impacto concentración inicial manganeso (II) utilizando Fly Ash

Tabla 10: Experimentos cinéticos de adsorción de manganeso (II) utilizando Fly Ash variando concentración inicial del metal.

Tiempo [min]	Fly Ash 100 [mg/L]	Fly Ash 50 [mg/L]	Fly Ash 25 [mg/L]	Fly Ash 10 [mg/L]
0	100.000	50.000	25.000	10.000
5	-	14.286	-	0.200
30	26.286	-	2.100	0.140
60	11.429	-	-	-
90	-	5.714	1.714	0.110
REMOCIÓN	88.5%	88.6%	93.1%	98.9%
CAPACIDAD DE ADSORCIÓN MÁXIMA	2.214 mg/g	1.107 mg/g	0.582 mg/g	0.247 mg/g

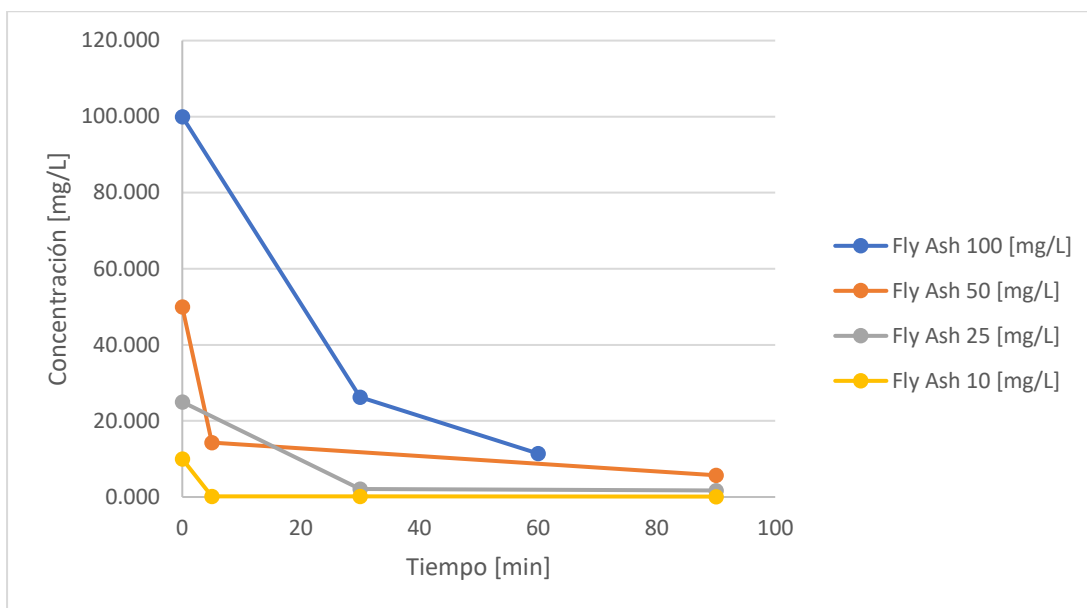


Figura 31: Experimentos cinéticos de adsorción de manganeso (II) utilizando Fly Ash variando concentración inicial del metal.

La Tabla 10 y Figura 31 indica que, a menor concentración inicial de manganeso, la remoción de éste, provocada por la Capacidad de adsorción máxima de *fly ash*, es mayor, siendo su menor remoción de 88.5% con 100 mg/L, logrando a una remoción de 98.9% a concentraciones iniciales de 10 mg/L de manganeso, esto es un 10.4% menos remoción para una concentración inicial 10 veces mayor.

B. Experimentos concentración inicial manganeso (II) utilizando Zeolitas

Tabla 11: Experimentos cinéticos de adsorción de manganeso (II) utilizando Zeolitas variando concentración inicial del metal.

Tiempo [min]	Zeolitas 100 [mg/L]	Zeolitas 50 [mg/L]	Zeolitas 25 [mg/L]	Zeolitas 10 [mg/L]
0	100.000	50.000	25.000	10.000
5	-	2.857	-	0.180
30	5.700	-	0.663	0.130
60	5.356	-	-	-
90	-	2.431	0.571	0.100
REMOCIÓN	94.7%	95.1%	97.7%	99.0%
CAPACIDAD DE ADSORCIÓN MÁXIMA	2.366 mg/g	1.189 mg/g	0.610 mg/g	0.247 mg/g

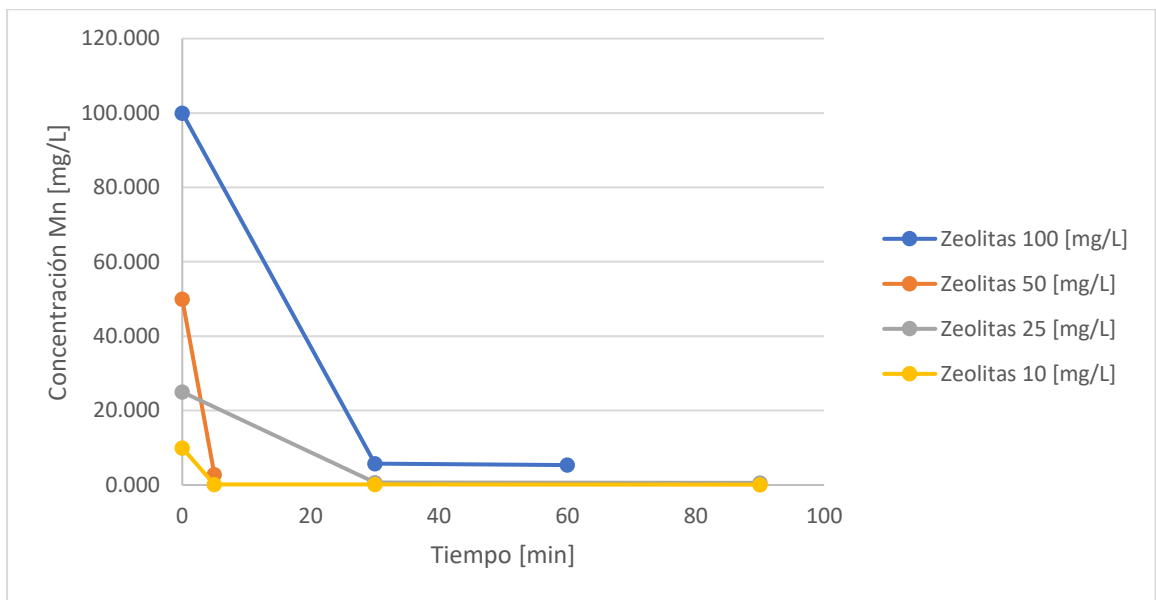


Figura 32: Experimentos cinéticos de adsorción de manganeso (II) utilizando Zeolitas variando concentración inicial del metal.

La Tabla 11 y Figura 32 Tabla 10 muestran que, a menor concentración inicial de manganeso, la remoción de éste, provocada por la Capacidad de adsorción máxima de las zeolitas, es mayor, siendo su menor remoción de 94.7% con 100 mg/L, llegando a una remoción de 99.0% a concentraciones iniciales de 10 mg/L de manganeso, esto es un 4.3% menos remoción por una concentración inicial 10 veces mayor.

C. Experimentos concentración inicial manganeso (II) utilizando Oxi-hidróxido Férrico

Tabla 12: Experimentos cinéticos de adsorción de manganeso (II) utilizando Oxi-Hidróxido Férrico variando concentración inicial del metal.

Tiempo [min]	Oxi-Hx Fe 100 [mg/L]	Oxi-Hx Fe 50 [mg/L]	Oxi-Hx Fe 25 [mg/L]	Oxi-Hx Fe 10 [mg/L]
0	100.000	50.000	25.000	10.000
5	-	17.143	-	2.330
30	30.371	-	6.571	0.690
60	15.714	-	-	-
90	-	9.343	2.857	0.530
REMOCIÓN	84.3%	81.3%	88.5%	94.7%
CAPACIDAD DE ADSORCIÓN MÁXIMA	2.107 mg/g	1.016 mg/g	0.554 mg/g	0.239 mg/g

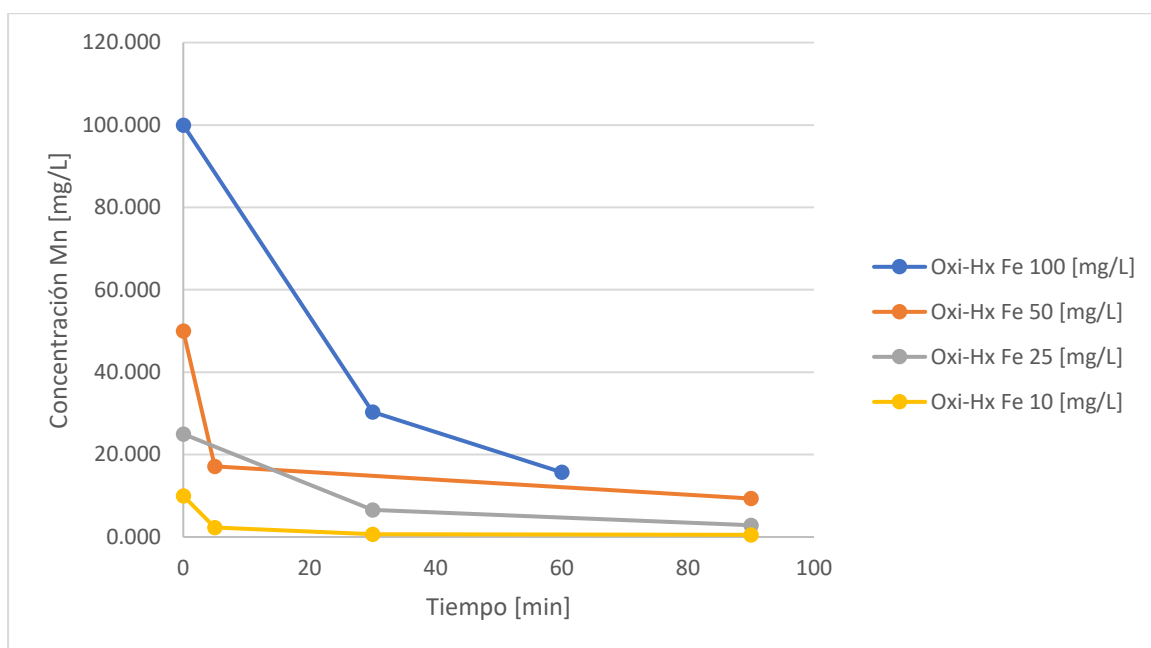


Figura 33: Experimentos cinéticos de adsorción de manganeso (II) utilizando Oxi-Hidróxido Férrico variando concentración inicial del metal.

En la Tabla 12, Tabla 11, Tabla 10 y Figura 33 se presenta que, existen un comportamiento distinto al de los sustratos antes mencionados, en donde a concentración inicial de 100 mg/L de manganeso, la remoción es mayor que para el experimento con una concentración de 50 mg/L, pero luego, toma el mismo comportamiento de aumentar de manera gradual la remoción, al disminuir la concentración inicial, donde la mínima se alcanza en el experimento de 50 mg/L, obteniendo una remoción de 81.3%, posterior a esto para un concentración inicial de 10 mg/L se llegó a una remoción de 94.7%, es decir, para una concentración 5 veces mayor, la remoción disminuye en un 13.4%. una disminución significativa, si se le compara con los dos sustratos anteriores.

4.3.2 Efecto del sustrato utilizado, para las distintas concentraciones de manganeso (II)

A. Experimentos bajo concentración inicial de manganeso (II) de 100 mg/L

Tabla 13: Experimentos bajo concentración inicial de manganeso (II) de 100 mg/L

Tiempo [min]	Fly Ash [mg/L]	Zeolitas [mg/L]	Oxi-Hidróxido Férrico [mg/L]
0	100.000	100.000	100.000
30	26.286	5.700	30.371
60	11.429	5.356	15.714
REMOCIÓN	88.5%	94.7%	84.3%
CAPACIDAD DE ADSORCIÓN MÁXIMA	2.214 mg/g	2.366	2.107 mg/g

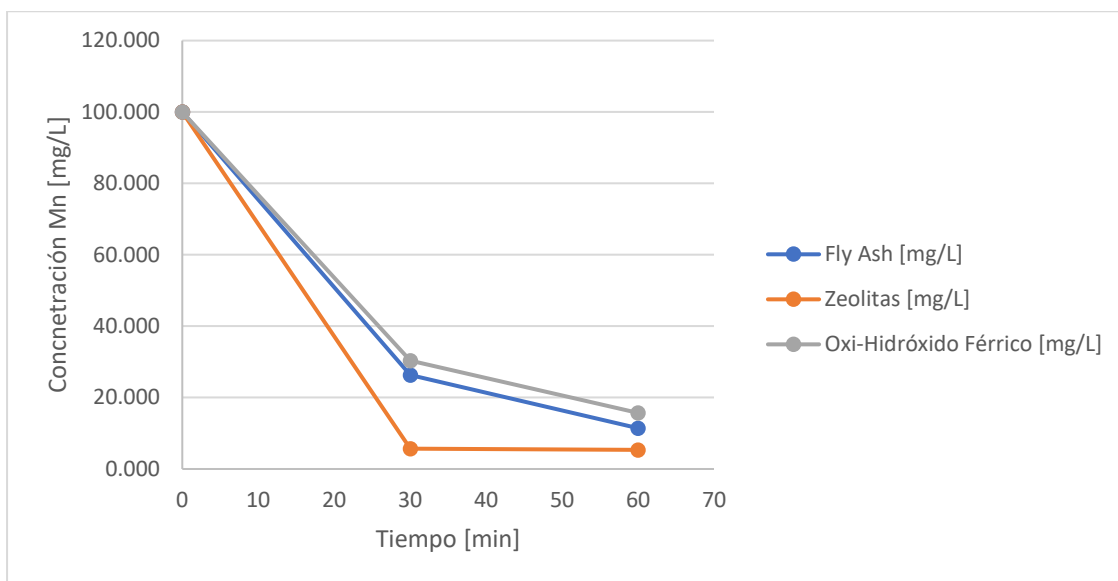


Figura 34: Experimentos bajo concentración inicial de manganeso (II) de 100 mg/L

La Tabla 13 muestra que, en relación a la remoción total, las zeolitas poseen un mayor poder de remoción versus sus demás competidores, siendo superior en 6.2% y 10.4% en la remoción del metal, por *fly ash* y oxi-hidróxido férrico respectivamente. Esta diferencia se puede ver gráficamente en la Figura 34.

B. Experimentos bajo concentración inicial de manganeso (II) de 50 mg/L

Tabla 14: Experimentos bajo concentración inicial de manganeso (II) de 50 mg/L

Tiempo [min]	<i>Fly Ash</i> [mg/L]	Zeolitas [mg/L]	Oxi-Hidróxido Férrico [mg/L]
0	50.000	50.000	50.000
5	14.286	2.857	17.143
90	5.714	2.431	9.343
REMOCIÓN	88.6%	95.1%	81.3%
CAPACIDAD DE ADSORCIÓN MÁXIMA	1.107 mg/g	1.189 mg/g	1.016 mg/g

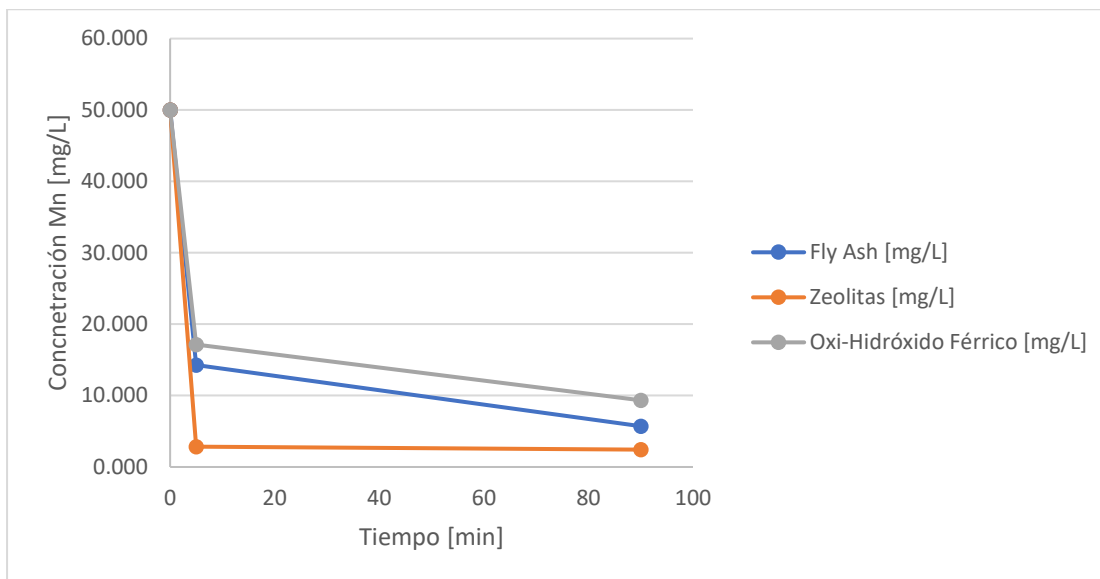


Figura 35: Experimentos bajo concentración inicial de manganeso (II) de 50 mg/L

La Tabla 14 indica que, en relación a la remoción total, las zeolitas poseen un mayor poder de remoción versus sus demás competidores, siendo superior en 6.5% y 13.8% en la remoción del metal, por *fly ash* y oxi-hidróxido férrico respectivamente. Esta diferencia se puede ver gráficamente en Figura 35.

C. Experimentos bajo concentración inicial de manganeso (II) de 25 mg/L

Tabla 15: Experimentos bajo concentración inicial de manganeso (II) de 25 mg/L

Tiempo [min]	<i>Fly Ash</i> [mg/L]	Zeolitas [mg/L]	Oxi-Hidróxido Férrico [mg/L]
0	25.000	25.000	25.000
30	2.100	0.663	6.571
90	1.714	0.571	2.857
REMOCIÓN	93.1%	97.7%	88.5%
CAPACIDAD DE ADSORCIÓN MÁXIMA	0.582 mg/g	0.610 mg/g	0.554 mg/g

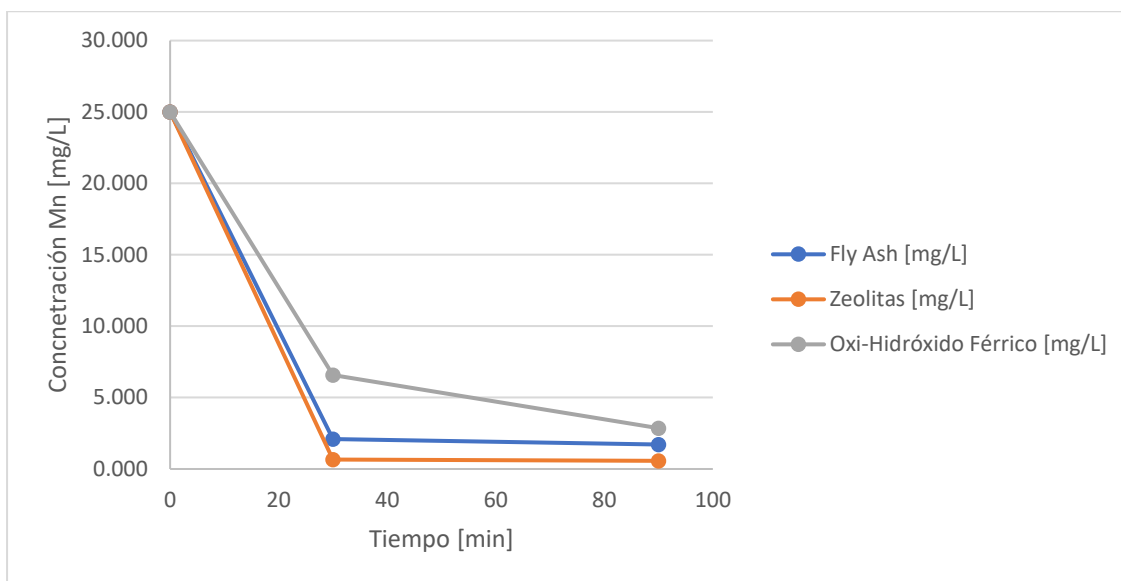


Figura 36: Experimentos bajo concentración inicial de manganeso (II) de 25 mg/L

En la Tabla 15 se presenta que, en relación a la remoción total, las zeolitas poseen un mayor poder de remoción versus sus demás competidores, siendo superior en 4.1% y 9.2% en la remoción del metal, por *fly ash* y oxi-hidróxido férrico respectivamente. Esta diferencia se puede ver gráficamente en la Figura 36.

D. Experimentos bajo concentración inicial de manganeso (II) de 10 mg/L

Tabla 16: Experimentos bajo concentración inicial de manganeso (II) de 10 mg/L

Tiempo [min]	<i>Fly Ash</i> [mg/L]	Zeolitas [mg/L]	Oxi-Hidróxido Férrico [mg/L]
0	10.000	10.000	10.000
5	0.200	0.180	2.330
30	0.140	0.130	0.690
90	0.110	0.100	0.530
REMOCIÓN	98.9%	99.0%	94.7%
CAPACIDAD DE ADSORCIÓN MÁXIMA	0.247 mg/g	0.247 mg/g	0.239 mg/g

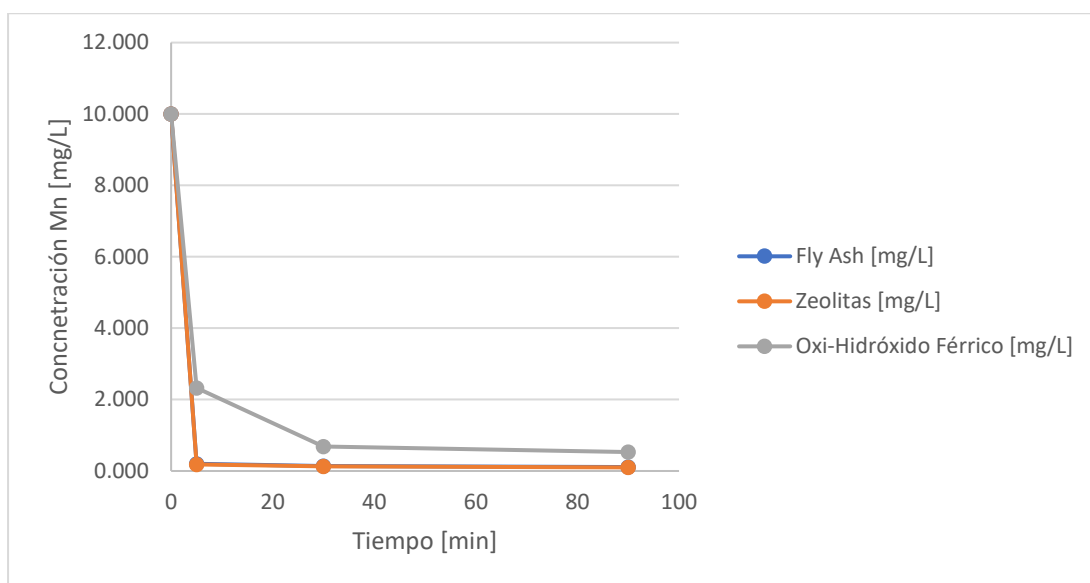


Figura 37: Experimentos bajo concentración inicial de manganeso (II) de 10 mg/L

En la Tabla 16 se puede extraer que, en relación a la remoción total, las zeolitas poseen un mayor poder de remoción versus sus demás competidores, siendo superior en 0.1% y 4.3% en la remoción del metal, por *fly ash* y oxi-hidróxido férrico respectivamente. Esta diferencia se puede ver gráficamente en la Figura 37.

En resumen, el efecto del sustrato evidencia que, en todas las concentraciones estudiadas, el sustrato con mejor rendimiento, en relación a su capacidad de remoción del metal, son las zeolitas. Luego el *fly ash* posee un buen comportamiento, obteniendo remociones superiores al 88%, llegando a tener una diferencia mínima con las zeolitas de 0.1% en los experimentos de 10 mg/L.

4.4 Estudio de Cinética de Adsorción

Como se mencionó en el capítulo anterior, se busca estudiar la cinética por lo que fue necesario obtener la mejor aproximación al comportamiento de cada uno de los sustratos bajo condiciones planteadas.

Es importante destacar los experimentos realizados a 10 mg/L, debido a que los resultados que arrojó el análisis de muestra de agua de descarte, fue de 10 mg/L aproximadamente, cuya tabla se adjunta en Anexos, dado que sólo se utilizó como base de estudio.

Cabe mencionar que la cinética para cada sustrato se ajustó a un modelo de orden n con corrección de límite según la Ecuación 13, con L, n y k constantes y C_0 como la concentración inicial de estudio.

$$[Mn^{+2}] = L + \frac{1}{\sqrt[n-1]{\frac{1}{C_0^{n-1}} + kt(n-1)}}$$

Ecuación 13: Modelo orden n con corrección de límite

La constante k corresponde a la constante específica de velocidad de adsorción, n es el pseudo orden de la reacción (genérico para efectos iniciales) y L se relaciona con la Capacidad de adsorción máxima, donde a mayor valor de esta constante, representa una menor Capacidad de adsorción máxima.

Al derivar la Ecuación 13 se obtiene la velocidad de reacción, la cual se muestra en la Ecuación 14.

$$\frac{d[Mn^{+2}]}{dt} = -k(k(n-1)t + C_0^{-n} - 1)^{-1/(n-1)-1}$$

Ecuación 14: Velocidad de reacción modelo cinético con corrección de límite

De esto, se obtiene el comportamiento de la concentración de manganeso a través del tiempo, por lo tanto, se puede analizar cualitativamente el desempeño que obtuvieron los sustratos en cada experimento.

La Tabla 17 muestra los valores de las constantes L, k y n, según la Ecuación 13, para cada sustrato estudiado en los experimentos utilizando 10 mg/L como concentración inicial de manganeso (II).

Tabla 17: Constantes modelo para experimentos con concentración inicial de manganeso (II) de 10 mg/L

Constantes /Sustrato	Fly Ash	Zeolitas	Oxi-Hidróxido Férrico
L	1.85*10 ⁻³	5.09*10 ⁻³	3.37*10 ⁻²
k	43.06	25.45	3.24*10 ⁻²
n	5.30	4.74	2.55

De acuerdo a los valores mostrados por la Tabla 17, se muestra que el sustrato con mayor desempeño es el que posee mayor constante k y menor constante L, debido a que k da cuenta de la velocidad de adsorción, es decir, una mayor velocidad evidencia un mejor rendimiento; con relación a lo mencionado de la constante L, el mejor rendimiento de adsorción lo da el sustrato que posea menor valor de L.

Del párrafo anterior se puede concluir que el sustrato con mejor desempeño de adsorción es el *fly ash* y el peor es el Oxi-Hidróxido férrico.

A continuación, se muestran los modelos para los experimentos para una concentración inicial de manganeso (II) de 10 mg/L.

Tabla 18: Experimento bajo concentración inicial de manganeso (II) de 10 mg/L utilizando fly ash

Tiempo [min]	Laboratorio [mg/L]	Teórico [mg/L]	Error Cuadrático medio	Error total relativo
0	10.000	10.002	3.43.E-06	0.006 %
5	0.200	0.206	3.39.E-05	
30	0.140	0.136	1.40.E-05	
90	0.110	0.106	1.66.E-05	

Tabla 19: Experimento bajo concentración inicial de manganeso (II) de 10mg/L utilizando zeolitas

Tiempo [min]	Laboratorio [mg/L]	Teórico [mg/L]	Error Cuadrático medio	Error total relativo
0	10.000	10.005	2.59.E-05	0.04 %
5	0.180	0.198	3.12.E-04	
30	0.130	0.124	3.11.E-05	
90	0.100	0.094	3.52.E-05	

Tabla 20: Experimento bajo concentración inicial de manganeso (II) de 10mg/L utilizando oxi-hidróxido férrico

Tiempo [min]	Laboratorio [mg/L]	Teórico [mg/L]	Error Cuadrático medio	Error total relativo
0	10.000	10.034	1.13.E-03	2.63 %
5	2.330	2.315	2.27.E-04	
30	0.690	0.792	1.04.E-02	
90	0.530	0.409	1.46.E-02	

La Figura 38 muestra el resultado gráfico del modelamiento para una concentración inicial de manganeso (II) de 10 mg/L, usando oxi-hidróxido férrico. Los demás sustratos se muestran en el capítulo de anexos debido a que en un tiempo inferior a los 5 min, se tuvo una caída que no muestra una curvatura, pero sí en la Tabla 18, Tabla 19 y Tabla 20 se muestra la diferencia entre modelos y valores experimentales.

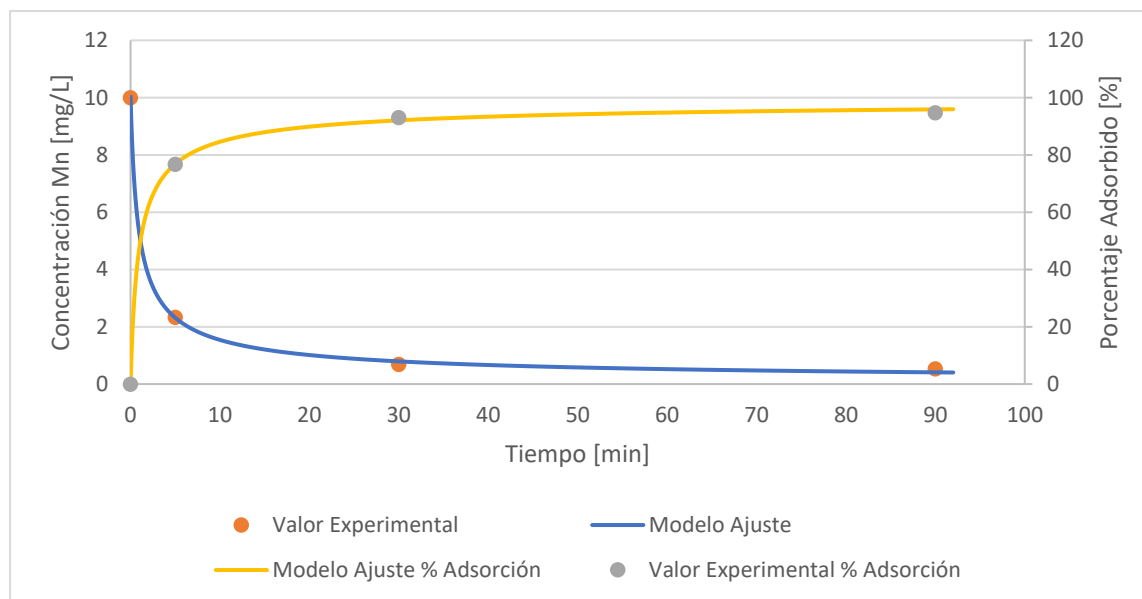


Figura 38: Modelamiento cinética de adsorción para experimento con concentración de Mn (II) de 10 mg/L para oxi-hidróxido férrico

4.5 Velocidad de reacción para experimentos a concentración inicial de manganeso de 10 mg/L

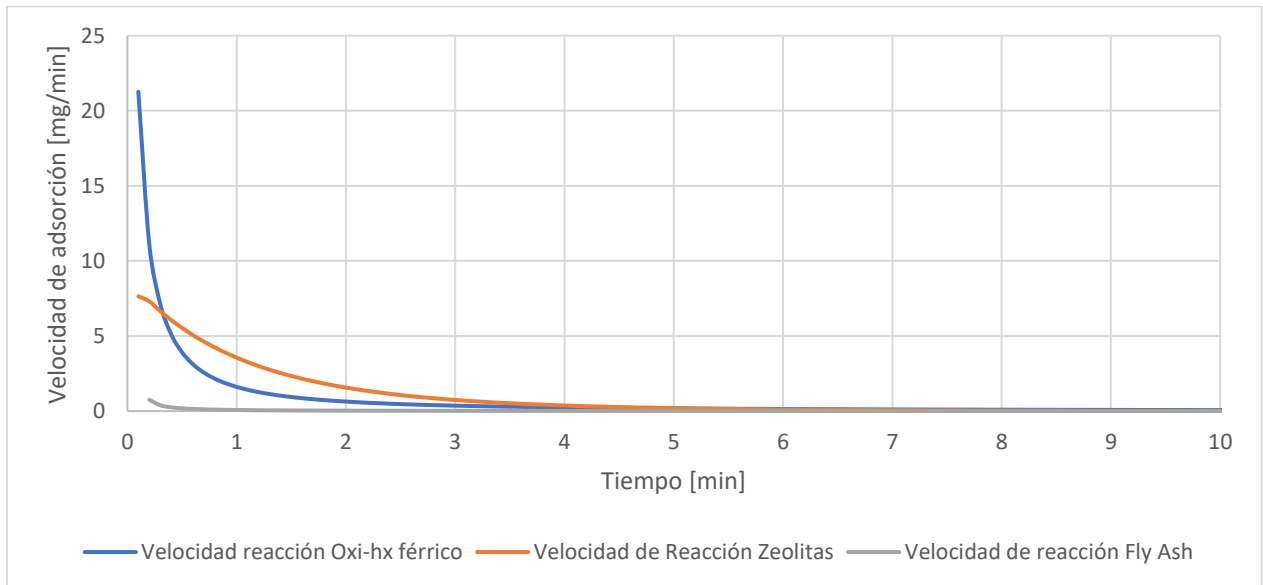


Figura 39: Velocidad de reacción experimentos bajo condición inicial de concentración de manganeso (II) de 10 mg/L para sustratos utilizados

La Figura 39 muestra que la velocidad de reacción del oxi-hidróxido férrico posee una mayor velocidad de reacción por debajo de los 20 s, comparado con las zeolitas. Pero al pasar los 20 s, las zeolitas pasan a tener una mayor velocidad de reacción, donde la caída porcentual hasta 1 min es de un 66.1% para las zeolitas y un 92.4% para el oxi-hidróxido férrico. En relación al *fly ash* se ve que la velocidad por sobre los 20 segundos de corrido el experimento se ve que existe una baja velocidad de adsorción comparada a los otros dos sustratos; esto se debe a la abrupta baja que tiene la concentración en los primeros 5 minutos de reacción.

Las capacidades de adsorción para los distintos sustratos utilizados se muestran en la Tabla 21:

Tabla 21: Resumen Capacidad de adsorción máxima para Experimentos de adsorción de manganeso (II)

Experimento	Concentración [mg/L]	Capacidad de adsorción máxima [mg/g]
Exp. Zeolitas 100 mg/L	5.356	2.366
Exp. Zeolitas 50 mg/L	2.431	1.189
Exp. Zeolitas 25 mg/L	0.587	0.610
Exp. Zeolitas 10 mg/L	0.102	0.247
Exp. Ox-Hx Fe 100 mg/L	15.714	2.107
Exp. Ox-Hx Fe 50 mg/L	9.343	1.016
Exp. Ox-Hx Fe 25 mg/L	2.857	0.554
Exp. Ox-Hx Fe 10 mg/L	0.430	0.239
Exp. Fly Ash 100 mg/L	11.429	2.214
Exp. Fly Ash 50 mg/L	5.714	1.107
Exp. Fly Ash 25 mg/L	1.714	0.582
Exp. Fly Ash 10 mg/L	0.112	0.247

4.6 Resultados Análisis técnico económico

4.6.1 Costo por unidad de Sustrato

A. Fly ash

Este sustrato posee distintas características, las cuales vienen condicionadas por el proveedor de éste, ya que no va a ser lo mismo un producto que posea una concentración de 20% de C en su estructura que de otro que posea un 10% de C. De acuerdo a la revisión bibliográfica, a mayor porcentaje de carbono, existe una mayor adsorción de metales en solución, lo cual puede ser extrapolado a la adsorción de manganeso (II).

Es por esta razón que el costo por unidad de fly ash se toma a partir de un promedio de precios, que es de 400 US\$/ton, es decir 0.40 US\$/kg (Quiminet, 2018)

B. Oxi-Hidróxido Férrico

Al igual que el sustrato mencionado anteriormente, su composición interna va a depender de diversos factores, pero en este caso no existe un proveedor específico, pero para datos prácticos de cálculo se tomaron precios de los insumos necesarios para poder generar este sustrato, sin contar costo de agua.

La Tabla 22 indica cómo se pudo obtener el costo por unidad de sustrato para el caso del oxi-hidróxido férrico, donde se utilizaron precios industriales de cada uno de los compuestos necesarios para sintetizarlo (Alibaba, 2018).

Tabla 22: Obtención de costo por unidad de oxi-hidróxido férrico bajo precios industriales, a partir de compuestos necesarios para su síntesis

Compuesto	Cantidad	Costo [US\$/ton]	Costo Generación [US\$/ton]
Nitrato Férrico	40 g	500	10,115
KOH	330 mL	700	

C. Zeolitas

El proveedor principal en Chile de zeolitas es Minera Formas S.A., la cual es una empresa que se dedica a la extracción y comercialización de zeolitas, esta empresa entrega a este estudio, un costo de 0.46 US\$/kg.

4.6.2 Costo de Transporte

A. Fly ash

Como se mencionó en la metodología, el proveedor de este sustrato se encuentra en la V Región de Chile, a 250 km de la faena base de estudio. Y el costo de transporte total asociado a un flete de 20 m³ de material, es de 1,500 US\$.

B. Oxi-Hidróxido Férrico

El alcance de este estudio no da para que se tenga un valor aproximado del costo de transporte asociado a este sustrato, aunque al tener como condición que el sustrato puede ser generado en la misma faena base, su costo a priori, viene dado por 0 US\$.

C. Zeolitas

Basado en la ubicación principal de la empresa proveedora de zeolitas, la Región Metropolitana de Santiago de Chile, su costo asociado al transporte sería de 600 US\$, con una distancia aproximada a la faena base de 100 km.

4.6.3 Costo de Construcción

El costo de construcción para términos prácticos de este trabajo se tomará como el mismo para todos los sustratos incluidos en éste, ya que se trata de estandarizar un método de tratamiento de aguas.

Se consulta a la empresa Rhino Tanks, con sede en Australia, pero cuenta con operaciones en Chile, la cual menciona que, para poder implementar un estanque, se requiere una inversión inicial de 30,000 US\$.

El estanque mencionado cuenta con las siguientes características:

Tabla 23: Dimensiones Estanque (Rhino Tanks, Australia)

Estanque de Tratamiento de Aguas	
Altura [m]	2.2
Diámetro [m]	7.8

4.6.4 Costo Total

Tomando lo mencionado en los párrafos anteriores, en la Tabla 24 se muestra un resumen con los costos asociados a cada sustrato y con su respectivo costo total, para 10 toneladas de sustrato.

Tabla 24: Resumen de costos implementación estanque para los distintos sustratos utilizados

Costo/Sustrato	Fly Ash	Zeolitas	Oxi-Hidróxido Férrico
Unidad de Sustrato [US\$]	4,000	4,600	10,115
Transporte [US\$]	1,500	600	0
Construcción [US\$]	30,000	30,000	30,000
COSTO TOTAL [US\$]	35,500	35,200	40,115

CAPÍTULO 5 **Análisis de Resultados**

De los resultados obtenidos se puede realizar un análisis punto por punto del desarrollo que tomó este trabajo, el cual se detalla a continuación:

5.1 Síntesis y caracterización de sustratos

5.1.1 Oxi-Hidróxido Férrico

A partir del espectro infrarrojo se puede decir que se trata de ferrihidrita, según lo mencionado por el autor Eusterhues (2010), el cual toma un espectro similar y lo usa como ferrihidrita de control. Pero es necesario recalcar que diversos otros autores mencionan la ferrihidrita con otro tipo de espectros; se puede decir sin pérdida de la generalidad, aunque dada su compleja estructura, el Oxi-Hidróxido férrico utilizado en este trabajo de memoria es ferrihidrita.

En cuanto a la obtención de este sustrato, el precipitado obtenido, en relación a la cantidad de nitrato férrico utilizado, fue de un 37.5% en masa. Si bien la síntesis de este sustrato no tiene mayor dificultad, existen detalles con respecto al secado, en donde, si se deja el precipitado secando por más tiempo del medido (48 hrs a 30°C), se comienzan a formar cristales alrededor de la muestra, los cuales disminuyen el poder de adsorción, debido a que se forma una masa insoluble e impermeable. Esto último puede provocar a su vez, que el precipitado obtenido llegue a estar reducido al 95% en masa, con respecto a la adición de nitrato.

Tal como se mencionó en el capítulo anterior, la metodología de secado fue cambiada con respecto a la literatura, pero no generó problemas más allá de los evidenciados en el párrafo anterior.

En cuanto a los resultados obtenidos por en análisis SEM que se le practicó a la muestra, se puede decir que la muestra en composición, guarda directa relación con oxi-hidróxidos férricos, ya que posee 42.6% de Fe, 11.8% de K y 38.5% de O en su precipitado. La diferencia que posee en composición con una ferrihidrita estándar, la cual posee 66% de Fe, se debe a que existe la presencia de otros elementos como el nitrógeno, en forma de nitratos, el cual se puede ver en el análisis de infrarrojo. Este elemento se puede suprimir, realizando un lavado al precipitado, luego de su secado.

Por último, el tamaño promedio de partícula para este sustrato es alto considerando a los demás sustratos utilizados en este trabajo, pero esto se debe a que el sustrato analizado, en su etapa de secada es difícil generar particulado fino.

5.1.2 Zeolitas

En este caso se puede ver que la muestra de zeolitas analizadas por análisis SEM, efectivamente guarda relación con aluminosilicatos, debido a su alta presencia de Si proveniente, de sílice y Al, proveniente de Al_2O_3 . De esto también se puede mencionar que, al tener estos elementos presentes en su composición, van a dar cuenta del intercambio iónico que se tiene al poner en contacto este sustrato en un medio acuoso con presencia de metales en solución, tal como se menciona en el capítulo de revisión bibliográfica.

En el análisis SEM, no se evidenció presencia de zonas en donde la composición cambia de manera importante, fue por esta razón, que se trató como un promedio la composición final obtenida de más de 15 partículas analizadas, que fueron escogidas de manera aleatoria, pero mostrando un alto grado de representatividad.

Existen partículas aglomeradas, las cuales se deben a que el mortero utilizado, no fue suficiente para poder obtener partículas más pequeñas, pero esto a niveles de laboratorio no fue demostrado, por lo que la Capacidad de adsorción máxima de partículas más finas no se evidenció.

5.1.3 Fly Ash

A partir de la caracterización proporcionada por el análisis SEM, se puede mencionar que la composición de la muestra de *fly ash* estudiada, y de acuerdo a la Tabla 1, se estaría con la presencia de un carbón del tipo bituminoso.

Para el caso de la forma de la partícula, se puede ver que las partículas son, en su mayoría, de tipo esféricas, lo cual da una mayor opción a la adsorción en la superficie, debido a que no existe la presencia de esquinas como en los sustratos anteriores. Por otro lado, se puede ver que, al igual que el análisis de zeolitas, que no presenta zonas en donde la composición de elementos cambia de manera significativa, lo cual ayuda a la homogeneidad de la muestra.

5.2 Termodinámica

5.2.1 Isotermas de Adsorción

De acuerdo al estudio termodinámico realizado, se consideraron tres isotermas más estudiadas, mencionadas en el capítulo de revisión bibliográfica, en donde la isoterma de Freundlich obtuvo la mayor correlación con respecto a los datos experimentales, por lo que se consideró ésta para ser mostrada en este trabajo.

En la Tabla 25 se resumen los resultados obtenidos para el estudio de isotermas presentados en la sección anterior,

Tabla 25: Parámetros Isoterma Freundlich

Sustrato	K_F	$1/n$
Zeolitas	0.736	0.679
Ox-Hx Fe	0.155	0.928
Fly Ash	0.327	0.772

A partir de los resultados entregados, se puede decir que la Capacidad de adsorción máxima, definida por la constante K_F , es mayor en las zeolitas, lo cual es una clara razón de elección de sustrato. Además, al ser la constante $1/n$ menor que la del resto de sustratos, quiere decir que el valor de “n” es mayor, por lo que la intensidad de adsorción es mayor.

5.3 Cinética Química

5.3.1 Impacto Concentración Inicial

De los resultados obtenidos para ver el impacto que tenía la concentración inicial en cada uno de los sustratos, se pudo encontrar que, a mayor concentración, independiente del sustrato analizado, la remoción disminuye. Esto puede deberse principalmente a que como se tiene una mayor concentración de metal en solución, la dosis de sustrato disminuya su efectividad, ya que puede existir la probabilidad de que los sitios disponibles se hayan llenado.

5.3.2 Efecto Sustrato

En cuanto al efecto que tiene el sustrato utilizado para cada una de las concentraciones de metal estudiadas, se puede ver que las zeolitas dan la mayor de adsorción, obteniendo desde 94.7% a 99%, más de un 10% de remoción con respecto a la ferrihidrita y más del 5% con respecto al *fly ash*.

De esto, comparando a su vez la superficie promedio de partícula de cada sustrato, se puede decir que a mayor superficie promedio, menor es la remoción, ya que las zeolitas tienen una menor superficie, lo que hace que el contacto sea más efectivo en la remoción de metales.

Es importante recalcar que para 10 mg/L de concentración sólo se logra con el uso de zeolitas, una remoción del 99.0%, es decir, 0.1 mg/L de metal en solución, lo cual es lo que dicta la norma chilena de medio ambiente, antes mencionada. Por lo que el mejor sustrato a aplicar es la zeolita.

5.3.3 Estudio de Cinética de Adsorción

Se puede ver que en todos los experimentos realizados se logró una disminución de la concentración de metal en solución muy rápida, la cual, a la hora de analizar las gráficas obtenidas, en donde se tuvo que utilizar una cinética con corrección de límite, obteniendo errores relativos inferiores al 3%, como lo muestra la Tabla 26. El error cuadrático es muy cercano a 0, por lo que se ve que los valores obtenidos se ajustan a la cinética que ocurre en estos experimentos.

Tabla 26: Resumen Experimentos 10 mg/L

	Tiempo [min]	Laboratorio [mg/L]	Teórico [mg/L]	Error Cuadrático medio	Error total
Ox-Hx Férrico	0	10.000	10.034	1.13.E-03	2.63.E-02
	5	2.331	2.315	2.27.E-04	
	30	0.689	0.792	1.04.E-02	
	90	0.529	0.409	1.46.E-02	
Fly Ash	0	10.000	10.002	3.43.E-06	6.79.E-05
	5	0.197	0.206	3.39.E-05	
	30	0.143	0.136	1.40.E-05	
	90	0.114	0.106	1.66.E-05	
Zeolitas	0	10.000	10.005	2.59.E-05	4.05.E-04
	5	0.184	0.198	3.12.E-04	
	30	0.134	0.124	3.11.E-05	
	90	0.102	0.094	3.52.E-05	

A partir de la adsorción obtenida para cada uno de los sustratos, se puede mencionar que, si se compara con los límites que estipula la norma chilena, para el caso de las zeolitas y fly ash, éstos son elegibles como sustrato.

Por otro lado, es necesario poder determinar que pasa por sobre el tiempo de experimentación para el caso del oxi-hidróxido férrico, debido a que su obtención y disponibilidad en la naturaleza da garantías de que podría ser implementada, pero se llega a niveles superiores a la norma, que debería llegar a las 0.1 mg/L, pero se están llegando a niveles sobre 0.5 mg/L.

5.3.4 Resultados Capacidad de adsorción máxima

Se puede ver que en la Tabla 21 al aumentar la concentración de manganeso, y manteniendo la dosis constante de sustrato, las capacidades de adsorción disminuyen. Esto es lógico, ya que, al tener mayor concentración disponible a ser adsorbida por la misma cantidad de sustrato, mayor es la capacidad que adsorbe este si se obtienen valores muy pequeños al cabo de finalizados los experimentos.

5.3.5 Resultados Análisis Técnico económico

De los resultados obtenidos que muestra la Tabla 24, se puede ver que el sustrato que posee el menor costo total para su implementación es la zeolita, la cual es 0.8% de menor costo que el *fly ash* y 12% de menor costo que el oxi-hidróxido férrico.

Con esto se puede concluir que las zeolitas son la opción económica para el uso en los procesos de adsorción de manganeso (II).

CAPÍTULO 6 Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo es posible concluir lo siguiente.

La síntesis de ferrihidrita se logró a partir de una serie de experiencias, en donde la experiencia que generó mejores rendimientos fue utilizando 40 gramos de nitrato férrico nona hidratado, llegando a un pH de solución final de precipitación de 7.5 y obteniendo 22 gramos de producto final, después de su secado. Por lo tanto, en la síntesis se logró la obtención del oxi-hidróxido férrico propuesto en la literatura, para poder realizar los experimentos de laboratorio.

Los resultados de adsorción indican que las capacidades de adsorción específica para las zeolitas, ferrihidrita y fly ash, considerando experimentos con 10 mg/L de concentración de manganeso fueron 0.248, 0.239 y 0.247, respectivamente. Esto se obtuvo a partir de las concentraciones en equilibrio, las cuales fueron de 0.102, 0.430, 0.112 respectivamente. En cuanto a la termodinámica de adsorción, en los experimentos realizados, estas pueden ser modelos por Freundlich. Con esto se puede mencionar que para un límite fijado por la norma chilena de 0.1 mg/L para consumo humano, las zeolitas se ven como el sustrato más favorable en este ámbito.

Los modelos cinéticos que describen estos sustratos siguen un modelo con corrección de límite, no muy comúnmente usados, debido a que su adsorción es alta en un horizonte de tiempo inferior a los 10 min.

En cuanto a los oxi-hidróxidos férricos, con la dosis utilizada en los experimentos, no fue posible llegar a una concentración inferior a los 0.1 mg/L, esto se debe principalmente a la Capacidad de adsorción máxima de este sustrato, entonces para poder llegar a resultados más favorables es necesario el aumento de dosis de éste.

Al evaluar económicamente cada sustrato usado en el desarrollo de este trabajo, se tomaron distintos costos como, costo de transporte, costo por kg de producto, costo de implementación. El resultado fue, para una faena base ubicada en Rancagua, para una carga a transportar de 10 toneladas de sustrato, los costos totales serían 35,500 USD (4,000 USD sustrato, 1,500 USD transporte, 30,000 USD estanque agitación), 35,200 USD (4,600 USD sustrato, 600 USD transporte, 30,000 USD estanque agitación) y 41,115 USD (10,115 USD sustrato, 0 USD transporte, 30,000 USD estanque agitación) para fly ash, zeolitas y ferrihidrita respectivamente. De esto se puede concluir que el uso de zeolitas en este ámbito da como una opción económica.

CAPÍTULO 7 **Recomendaciones**

Es necesario hacer estudios de análisis multi-elementos para poder ver si la capacidad de adsorción máxima de sustrato aumenta o disminuye con la presencia de otros metales en solución, ya que si bien, se llegó en este trabajo a disminuir la concentración de manganeso, ajustándose a la norma chilena, no sabe con antelación los efectos que se producirían al tener al sustrato en contacto con otros elementos, presentes en el medio.

Diseñar y construir un reactor industrial para la realización de pruebas industriales para evaluar la adsorción de manganeso (II) mediante el uso de zeolitas.

Finalmente, se requiere de un estudio complementario del complejo que se forma por la adsorción, para evaluar una desorción de este metal, para la posterior reutilización de sustratos utilizados, que puedan disminuir los costos operacionales.

CAPÍTULO 8 Bibliografía

- Abdeen, Z., Mohammad, S., & Mahmoud, M. (2015). Adsorption of Mn(II) ion on polyvinyl alcohol/chitosan dry blending from aqueous solution. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 3, 1-9.
- Budinova, T., Savova, D., Tsyntsarki, B., Ania, C., Cabal, Parra, J., & Petrov, N. (2009). Biomass waste-derived activated carbon for the removal of arsenic and manganese ions from aqueous solutions. *Applied Surface Science* 255, 4650-4657.
- Cochilco. (2008). *Análisis comparativo de normativas de descarga de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales de 1997-2008*. Santiago: Boletín Cochilco.
- Doula. (2006). Removal of Mn(II) ions from drinking water by using Clinoptilolite and a Clinoptilolite-Fe oxide system. *Water Research* 40, 3167-3176.
- Eba, F., Gueu, S., Eya'A-Mvongbote, A., Ondo J, Yao, B., Ndong Nlo, J., & Kouya Biboutou, R. (2010). Evaluation of the adsorption capacity of the natural clay from Bikougou(Gabon) to remove Mn(II) from aqueous solution. *International Journal of Engineering Science and Technology* 2, 5001-5016.
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy ions from wastewaters: A review. *Environmental Management* 92, 407-418.
- Goher, M., Hassan, A., Abdel-Moniem, Fahmy, A., Abdo, M., & El-sayed, S. (2015). Removal of aluminium, iron and manganese ions from industrial wastes using granular activated carbon and Amberlite. *The Egyptian Journal of Aquatic Research* 41, 155-164.
- Gupta, V. K., & Ali, I. (2013). Water Treatment for Inorganic Pollutants by Adsorption Technology. En V. Gupta, & I. Ali, *Environmental Water* (págs. 29-91). India: Elsevier.
- Hegedus, A., Erdei, S., & Horváth, G. (2001). Comparative studies of H₂O₂ detoxifying enzymes in green and greening barley seedling under cadmium stress. *Plant Sci.* 160, 1085-1093.
- Hydrometrics, I. (2011). *www.Hydrometrics.com*.
- Illanes, J. (2016). *Diseño y Evaluación de Sustratos de Bajo Costo para la Extracción de Selenio desde residuos líquidos mineros via procesos de adsorción*. Tesis para optar al grado de magister en ciencias de la ingeniería mención metalurgia extractiva, Santiago: Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas.
- Instituto Nacional de Normalización . (2005). *Norma Chilena 409*. Chile: Ciper Chile.

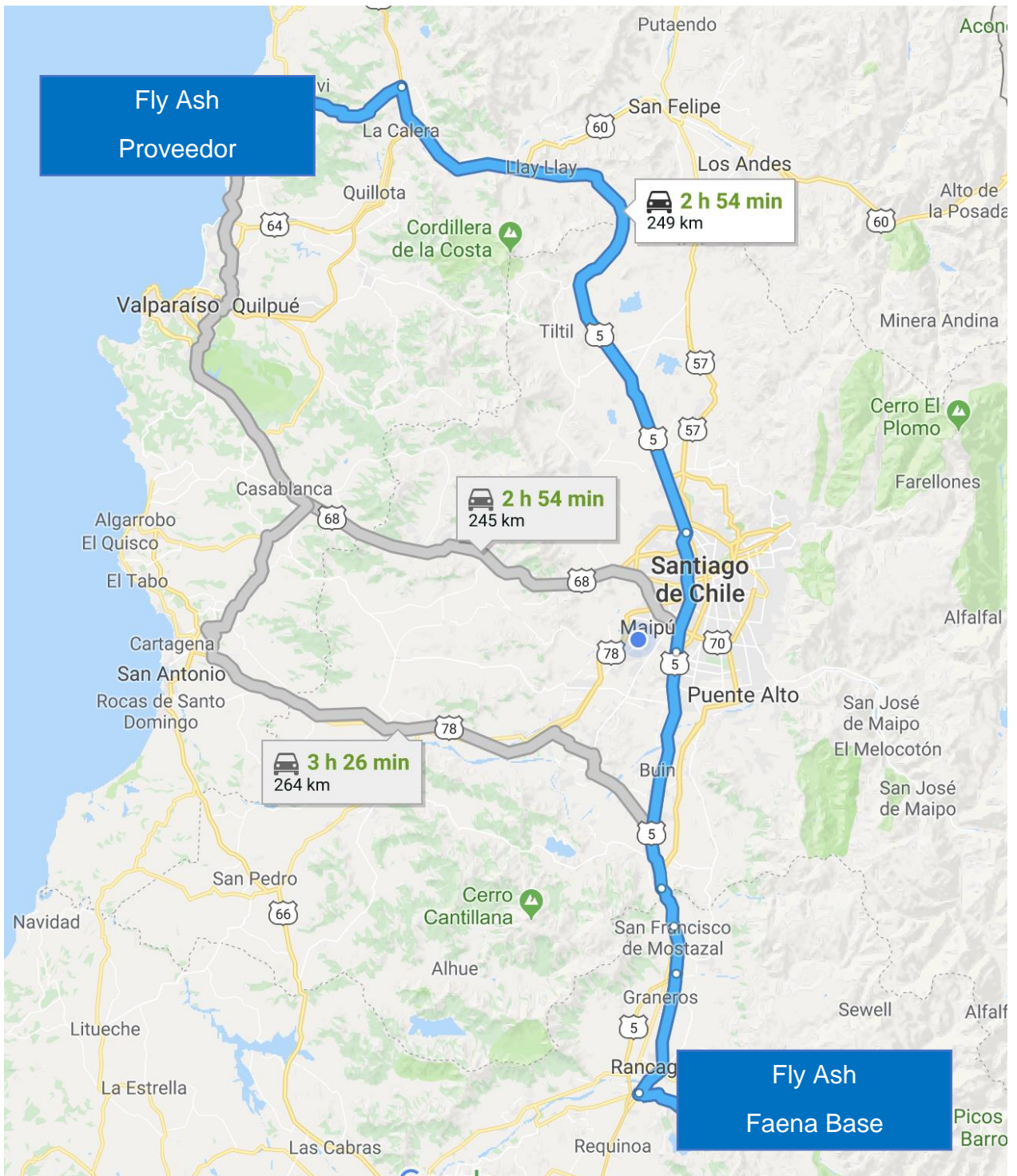
- Ko, D., Porter, J., & McKay, G. (2000). Optimised correlations for the fixed-bed adsorption of metal ions on bone char. *Chemical Engineering Science* 55, 5819-5829.
- Lan, S., Wang, X., Xiang, Q., Yin, H., Tan, W., Qiu, G., . . . Feng, X. (2017). Mechanisms of Mn(II) catalytic oxidation on ferrihydrite surface and formation of manganese (oxyhydr)oxides. *Geochimica et Cosmochimica* 211, 79-96.
- Langergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, 1-39.
- Mármol, Z., Páez, G., Rincon, M., Araujo, K., Aiello, C., Chandler, C., & Gutierrez, E. (2011). Quitina y quitosano polímeros amigables. Una revisión de sus aplicaciones. *Tecnocient. Venezuela*, 53-58.
- Millaleo, R., Reyes-Diaz, M., Ivanov, A. G., Mora, M. L., & M, A. (2010). Manganese as essential and toxic element for plants: transport, accumulation and resistance mechanisms. *J. Soil Sci. Plant Nutr.* 10, 470-481.
- Montes, G., Valenzuela, F., & Montes, S. (2014). The application of diffusion–reaction mixed model to assess the best experimental conditions for bark chemical activation to improve copper(II) ions adsorption. *Environmental Earth Sciences* 72, 1625-1631.
- Mthombeni, N., Mbakop, S., & Onyango, M. (2016). Adsorptive removal of manganese from industrial and mining wastewater. *2016 Annual Conference on Sustainable Research and Innovation*, (págs. 36-45).
- Nassar, M., Ewida, K., Ebrahiem, E., & Mheaedi, M. (2004). Adsorption of iron and manganese using low cost materials as adsorbents. *Adsorption, Science & Technology* 22, 25-37.
- Noroozi, B., & Sorial, G. (2013). Applicable models for multi-component adsorption of dyes: A Review. *Journal of Environmental Sciences* 25, 1-11.
- Peric, J., Trgo, M., & Vukojevic Medvidovic, N. (2004). Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite. *Water Research* 37, 1893-1899.
- Puttamat, S., & Pavarajarn, V. (2016). Adsorption study for removal of Mn(II) ion in aqueous solution by hydrated ferric (III) oxides. *International Journal of Chemical Engineering and Applications* 7, 239-243.
- Quiminet. (2018). *Quiminet*. Obtenido de www.Quiminet.com
- Rahamad, M. S., Basu, A., & Islam, M. R. (2008). The removal of As(III) and As(V) from aqueous solutions by waste materials. *Bioresource Technology*, 2815-2823.
- Rivera, F., Martinez, P., Castro, J., & Lopez, M. (2015). Massive-Volume fly-ash concrete: using fly ash as cementitious material and as aggregate. *Cement and Concrete Composites* 63, 104-112.

- Schwertmann, U., & Cornell, R. (2000). *Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization*. Weinheim (Alemania): Wiley-Vch.
- Sharma, Y., Uma, Singh, S., Paras, F., & Gode, F. (2007). Fly ash for the removal of Mn(II) from aqueous solutions and wastewaters. *Chemical Engineering Journal* 132, 319-323.
- Sicupira, D., Tolentino Silva, T., Ladeira, A., & Mansur, M. (2015). Adsorption of manganese from acid mine drainage effluents using bone char. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 32.
- Taffarel, S., & Rubio, J. (2010). Removal of Mn(II) from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite. *Minerals Engineering* 23, 1131-1138.
- Taffarel, S., & Rubio, J. (2009). On the removal of Mn(II) ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. *Minerals Engineering* 22, 336-343.
- Zhao, W., & Hiemstra, T. (2016). Reactivity of ferrihydrite and ferritin in relation to surface structure, size, and nanoparticle formation studied for phosphate and arsenate. *Environmental Science: Nano* 6, 1265-1279.

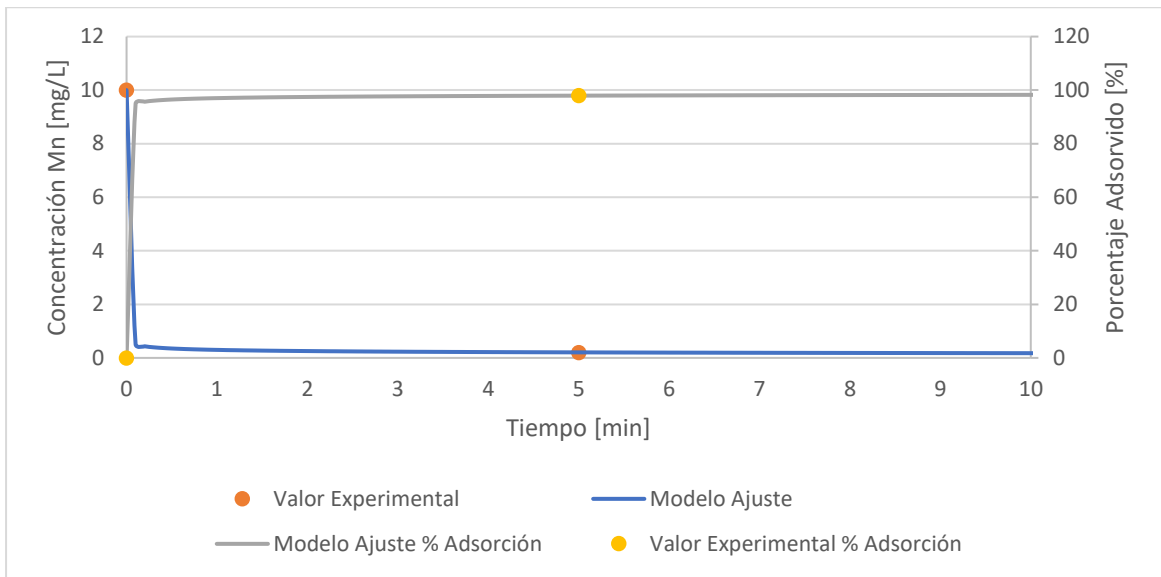
Anexos

Analyte	Na D- ICPMS µg/L Limit	Li D- ICPMS µg/L	Be D- ICPMS µg/L	Mg D- ICPMS µg/L	Al D- ICPMS µg/L	Si D- ICPMS µg/L	K D- ICPMS µg/L	Ca D- ICPMS µg/L	Sc D- ICPMS µg/L	Ti D- ICPMS µg/L	V D- ICPMS µg/L	Cr D- ICPMS µg/L
M426	62772	50	0,8	74925	5875	15302	74649	498114	11	7,4	< 0.1	< 0.5
	Mn D- ICPMS µg/L Limit	Fe D- ICPMS µg/L	Co D- ICPMS µg/L	Ni D- ICPMS µg/L	Cu D- ICPMS µg/L	Zn D- ICPMS µg/L	Ga D- ICPMS µg/L	Ge D- ICPMS µg/L	As D- ICPMS µg/L	Se D- ICPMS µg/L	Rb D- ICPMS µg/L	Sr D- ICPMS µg/L
	10144,9	84	589,978	250	150488,7	2333,7	< 0.01	< 0.01	< 0.03	2	159,178	2565,57
	Y D- ICPMS µg/L Limit	Zr D- ICPMS µg/L	Nb D- ICPMS µg/L	Mo D- ICPMS µg/L	Ag D- ICPMS µg/L	Cd D- ICPMS µg/L	In D- ICPMS µg/L	Sn D- ICPMS µg/L	Sb D- ICPMS µg/L	Te D- ICPMS µg/L	Cs D- ICPMS µg/L	Ba D- ICPMS µg/L
	37,288	< 0.01	0,023	0,2	< 0.2	72,2	0,004	< 0.1	0,11	< 0.1	4,537	11,2
	La D- ICPMS µg/L Limit	Ce D- ICPMS µg/L	Pr D- ICPMS µg/L	Nd D- ICPMS µg/L	Sm D- ICPMS µg/L	Eu D- ICPMS µg/L	Gd D- ICPMS µg/L	Tb D- ICPMS µg/L	Dy D- ICPMS µg/L	Ho D- ICPMS µg/L	Er D- ICPMS µg/L	Tm D- ICPMS µg/L
	1,864	5,06	1,043	7,168	3,426	1,399	4,796	0,857	4,828	0,945	2,483	0,282
	Yb D- ICPMS µg/L Limit	Lu D- ICPMS µg/L	Hf D- ICPMS µg/L	Ta D- ICPMS µg/L	W D- ICPMS µg/L	Hg D- ICPMS µg/L	Tl D- ICPMS µg/L	Pb D- ICPMS µg/L	Bi D- ICPMS µg/L	Th D- ICPMS µg/L	U D- ICPMS µg/L	B D- ICPMS µg/L
	1,734	0,227	0,033	0,005	< 0.02	< 0.2	< 0.001	< 0.01	< 0.3	0,012	1,766	< 3

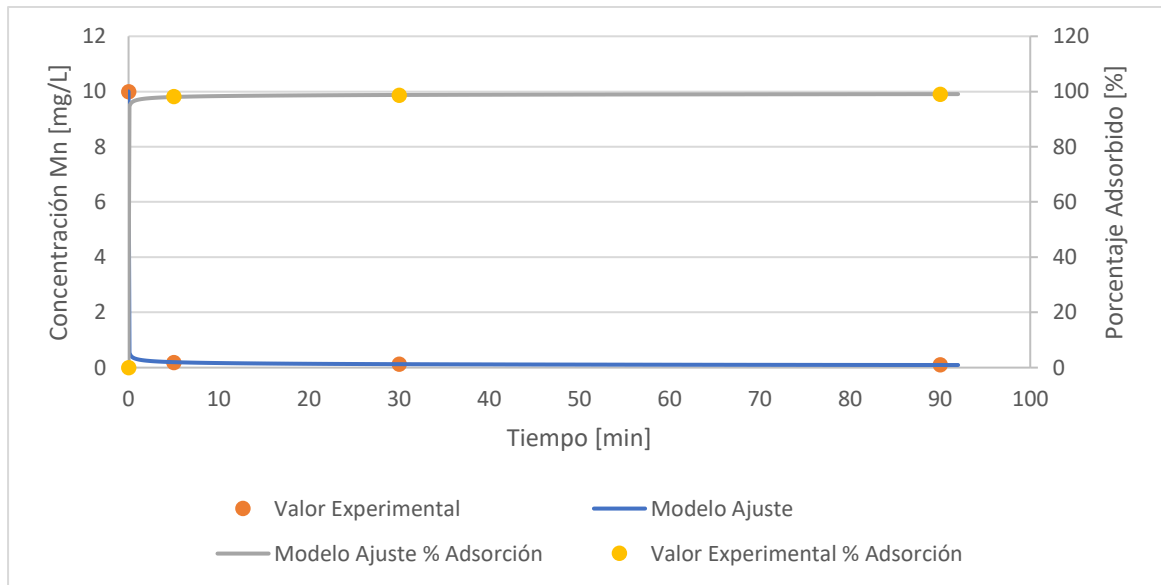
Anexo 1: Resultados ICP Agua Proceso (Metalquim Ltda.)



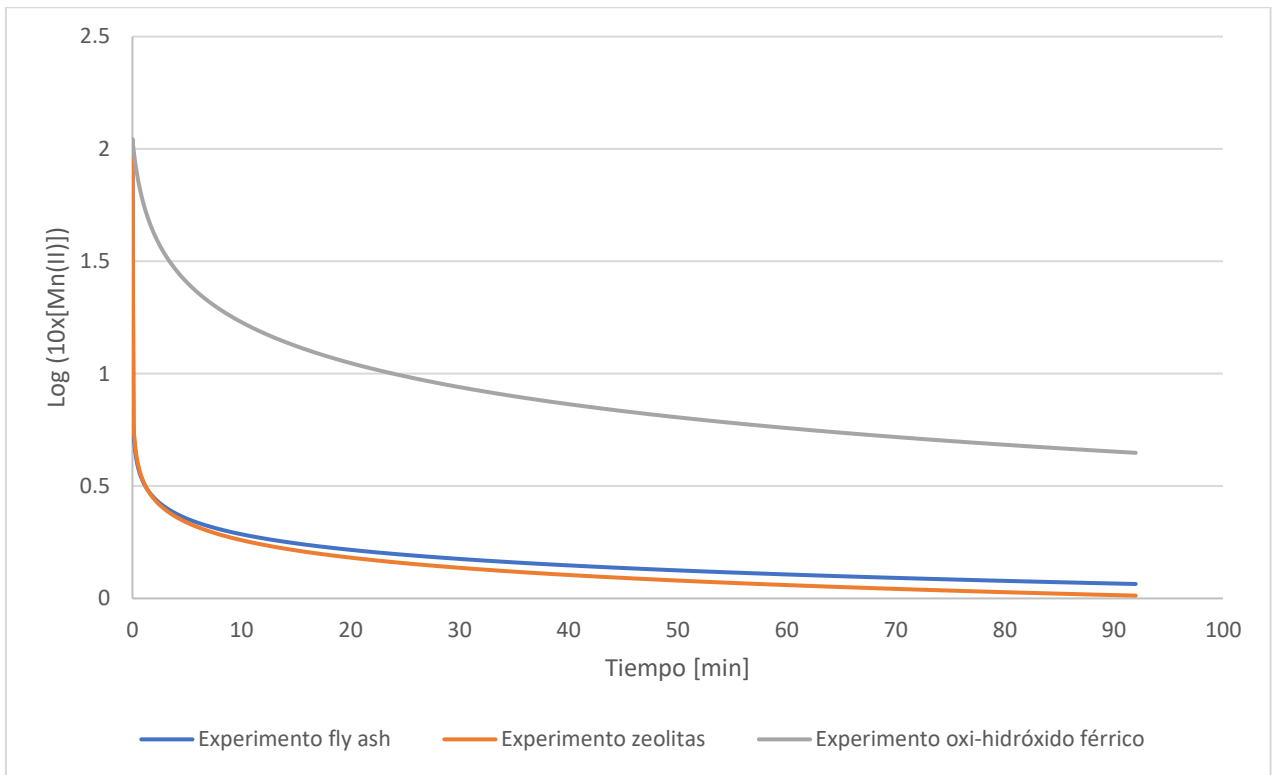
Anexo 2: Distancia Proveedor Fly ash - Faena Base



Anexo 3: Modelamiento cinética de adsorción para experimento con concentración de Mn (II) de 10 mg/L para fly ash



Anexo 4: Modelamiento cinética de adsorción para experimento con concentración de Mn (II) de 10 mg/L para zeolitas



Anexo 5: Modelamiento cinética de adsorción para experimento con concentración de Mn (II) de 10 mg/L para distintos sustratos