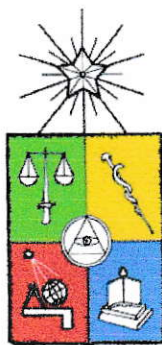


UCV-FC
Q. Ambiental
P 739
C-1



**USO DE ZEOLITA NATURAL DE ORIGEN CHILENO PARA LA REMOCIÓN DE
IONES METALICOS PROCEDENTES DE EFLUENTES MINEROS**

Seminario de Título

entregado a la

Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile

en cumplimiento parcial de los requisitos

para optar al título de

QUIMICO AMBIENTAL

MACARENA DE LOS ANGELES POBLETE PERINES

Director de Seminario de Título : M. Cs. JORGE SAFFIE VEGA

Profesor Patrocinante : Prof. M^a INEZ TORAL PONCE

: Dra. MARCELA URZUA ACEVEDO

NOVIEMBRE, 2006

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACIÓN

SEMINARIO DE TITULO

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

MACARENA DE LOS ANGELES POBLETE PERINES

ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación del Seminario de Título como requisito para optar al título de Químico Ambiental.

Director de Seminario de Título: M. Cs. JORGE SAFFIE VEGA

Profesor Patrocinante: Prof. M^a INEZ TORAL PONCE

Dra. MARCELA URZUA ACEVEDO

Comisión de evaluación de Seminario de Título:

Dr. PABLO RICHTER DUK

M. Ing. FERNANDO VALENZUELA LOZANO

Four handwritten signatures in blue ink are positioned to the right of the text, each written over a horizontal line. The signatures are: 1. A signature above the line for Director de Seminario de Título. 2. A signature above the line for Profesor Patrocinante, with the name 'Inez Toral' written in cursive above the line. 3. A signature above the line for Dra. Marcela Urzua Acevedo, with the name 'Marcela Urzua' written in cursive above the line. 4. A signature above the line for the Comisión de evaluación de Seminario de Título.

FOTO Y RESEÑA



IDENTIFICACION

Nombre: Macarena de los Angeles Poblete Perines.

Fecha de nacimiento: 28 Julio 1981.

Estado civil: Soltera.

Dirección: El Notro #1139, La Florida, Santiago.

Fono: 02-4540411.

E-mail: makitagenius@gmail.com

ANTECEDENTES ACADEMICOS

Educación Básica: Colegio Santa Cruz, Santiago.

Educación Media: Colegio Alcántara, Santiago.

Educación Superior: Licenciatura en Ciencias Ambientales con mención en Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Santiago.

INVESTIGACION

Unidad de investigación

Abatimiento de Pentaclorofenolato y Catión Cobre con Polielectrólitos, 2003, Laboratorio Físicoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Santiago.

Congresos

- Encuentro nacional de estudiantes de Ciencias Ambientales, 2002, Facultad de Ciencias Agronómicas, Universidad de Chile, Santiago, Chile.
- Presentación en categoría poster, *Interacción Polielectrolitos Aniónicos y Micelas Cationicas*, 2002, Dr. Andrés Olea, Facultad de Ciencias, XXV Congreso Latinoamericano de Química, Cancún Quintana Roo, México.
- Presentación en categoría poster, *Desactivación de la Fluorescencia de Pireno en Micelas Intrapoliméricas*, 2002, Dr. Andrés Olea, Facultad de Ciencias. XXV Congreso Latinoamericano de Química, Cancún Quintana Roo, México.
- Presentación en categoría poster *Solubilidad de Complejos de Cobre-Poli(Acido maleico-co-1-olefinas*, 2003; Prof. Raúl Barraza , Facultad de Ciencias, II Simposio Binacional de Polímeros Argentino Chileno, Archipol II, Viña del Mar, Chile.
- Presentación en categoría poster *Asociación de Aniones Orgánicos a un Polielectrólito Cationico*, 2003, Prof. Raúl Barraza, Facultad de Ciencias, II Simposio Binacional de Polímeros Argentino Chileno, Archipol II. Viña del Mar, Chile.
- Presentación en categoría poster *Agregados hidrofobicos formados por complejos interpolielectrolitos*, 2003, Prof. Raúl Barraza, Facultad de Ciencias, II Coloquio de macromoléculas, Tomé, Chile.

Para todos aquellos que me han apoyado incondicionalmente y que siempre han confiado en mí, en especial, a mi maravillosa Familia y mis grandes Amigos.....

AGRADECIMIENTOS

Quisiera manifestar mi más sincero agradecimiento a todos aquellos que hicieron posible la realización de este seminario de título. A mis compañeros del Programa de Tecnologías Ambientales de Fundación Chile, quienes me acogieron por un año con todo el apoyo necesario, especialmente, a Andrea, Ulrike y Jorge Saffie. A mis profesores patrocinantes, M^a Inés por su gran disposición a instruirme y abrirme las puertas de su laboratorio. A Marcela Urzúa por su exigencia y colaboración en la corrección de este trabajo.

Mis especiales agradecimientos a mis compañeros del laboratorio de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias, en especial, a M^a Luz Peña por su entrega desinteresada y la ayuda brindada durante tantos años. Al Profesor Raúl Barraza quien me apoyo a lo largo de mi formación profesional e inculco en mí las ganas de aprender haciendo.

Sin duda, mi paso por la Universidad no hubiera sido lo mismo sin los grandes amigos que encontré y con los que compartimos momentos inolvidables, gracias a todos ellos por su cariño y confiar en mi, especialmente, a Chica y Gaby, nos queda toda una vida por delante para seguir compartiendo.

Mi agradecimiento más profundo a mi familia quienes me ha entregado todo su amor y han luchado para que hoy sea una profesional.

INDICE DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Industria minera del cobre.....	5
1.2 Planteamiento del problema	8
1.3 Técnicas de remoción de metales.....	12
1.3.1 Neutralización-precipitación química	12
1.3.2 Osmosis inversa	13
1.3.3 Electrodialisis	15
1.3.4 Intercambio iónico.....	16
1.4 Zeolitas naturales.....	18
1.4.1 Fundamentos teóricos.....	18
1.4.1.1 Proceso de adsorción.....	22
1.4.1.2 Proceso de intercambio iónico.....	24
1.5 Operaciones de transferencia de masa aplicadas a separación sólido-líquido.....	26
1.5.1 Operación tipo batch	27
1.5.2 Operación tipo continuo en columnas de lecho fijo	30
1.6 Aplicaciones ambientales de las zeolitas naturales.....	33
1.7 Hipótesis.....	40
1.8 Objetivos.....	41
1.8.1 Objetivo general.....	41
1.8.2. Objetivos específicos	41
2. MATERIALES Y METODOS	43
2.1 Reactivos y disoluciones.....	43
2.2 Aparatos e instrumentos	44
2.3 Métodos de análisis	46
2.3.1 Voltamperometría de redisolución anódica.....	47
2.3.2 Espectrofotometría de absorción atómica	50

2.4 Procedimiento experimental.....	51
2.4.1 Caracterización fisicoquímica de zeolita.....	52
2.4.2 Acondicionamiento de zeolita.....	52
2.4.2.1 Acondicionamiento físico.....	53
2.4.2.1.1 Selección del tamaño de partícula de la zeolita	54
2.4.2.2 Acondicionamiento químico.....	55
2.4.2.2.1 Mordenita protonada	57
2.4.2.2.2 Mordenita sódica	59
2.4.2.2.3 Test de cloruro de plata.....	59
2.4.2.2.4 Selección de la disolución acondicionadora.....	60
2.4.3 Preparación de disoluciones sintéticas de metales	61
2.4.4 Estudio de remoción de metales con muestras sintéticas	61
2.4.4.1 Estudios en operación tipo batch.....	61
2.4.4.1.1 Estudios en reactores con agitación	62
2.4.4.1.2 Estudios en columnas de lecho fijo.....	65
2.4.4.2 Estudios en operación tipo continuo	66
2.4.5 Estudios de remoción de metales con RIL minero.....	68
2.4.6 Estudio de la capacidad de regeneración de la zeolita.....	69
3. RESULTADOS Y DISCUSION.....	71
3.1 Métodos de análisis	71
3.1.1 Límites de detección y cuantificación	71
3.2 Caracterización fisicoquímica de la zeolita.....	73
3.3 Acondicionamiento de zeolita	78
3.3.2 Selección del tamaño de partícula de la zeolita.....	79
3.3.3 Selección de la disolución acondicionadora	83
3.4 Estudio de remoción de metales con muestras sintéticas	89
3.4.1 Estudios en operación tipo batch	89

3.4.1.1 Estudios en reactores con agitación.....	89
3.4.1.2. Estudios en columnas de lecho fijo	102
3.4.2 Estudios en operación tipo continuo.....	106
3.5 Estudios de remoción de metales con RIL minero	110
3.5.1 Descripción planta La Cocinera de ENAMI	111
3.5.1.1 Situación actual planta La Cocinera de ENAMI	112
3.5.2 Caracterización RIL planta La Cocinera de ENAMI	114
3.5.3 Isotherma de adsorción RIL	115
3.5.4 Curva de ruptura RIL.....	119
3.6 Estudio de la capacidad de regeneración de la zeolita.....	127
4. CONCLUSIONES.....	129
5. ANEXOS	133
5.1 Cálculos de variables de operación en columnas	133
5.1.1 Calculo de caudal.....	133
5.1.2 Calculo del volumen de saturación teórico	134
5.1.3 Calculo de eficiencia de etapa de Murphree.....	136
5.2 Descripción planta piloto.....	137
6. BIBLIOGRAFIA	141

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representación esquemática de osmosis inversa	14
Figura 2: Representación esquemática de electrodiálisis	16
Figura 3: Representación esquemática unidades tetraédricas de zeolitas.....	19
Figura 4: Estructuras geométricas de distintas zeolitas	21
Figura 5: Esquema de operación de un sistema de separación en una sola etapa.....	27
Figura 6: Esquema de curva de ruptura en columnas de lecho fijo.....	30
Figura 7: Equipo Voltammetric Analyzer.....	47
Figura 8: Esquema celda electroquímica.....	48
Figura 9: Esquema del procedimiento experimental a nivel de laboratorio.	51
Figura 10: Esquema del procedimiento experimental de acondicionamiento.....	53
Figura 11: Sistema acondicionamiento físico a escala de laboratorio.....	54
Figura 12: Representación esquemática acondicionamiento químico.....	55
Figura 13: Sistema de acondicionamiento químico a escala de laboratorio.....	56
Figura 14: Esquema de sistema acondicionamiento químico a contracorriente.....	57
Figura 15: Esquema de operación en una etapa en columnas de lecho fijo.	62
Figura 16: Sistema de operación en reactores con agitación a escala de laboratorio.....	63
Figura 17: Sistema de operación en columnas de lecho fijo a escala de laboratorio.	67
Figura 18: Sistema de regeneración zeolita a escala de laboratorio.....	70
Figura 19: Imagen de la topografía de mordenita.	75
Figura 20: Efecto del tamaño de partícula en función del tiempo de equilibrio.....	80
Figura 21: Efecto del acondicionamiento sobre la remoción de metales.....	84
Figura 22: Efecto de la concentración inicial en la remoción del metales.	91
Figura 23: Efecto del pH de la disolución contaminante en la remoción de metales.	95
Figura 24: Efecto de competencia de metales en la capacidad de remoción.....	100
Figura 25: Esquema de operación en una etapa en columna de lecho fijo.	102
Figura 26: Curva de ruptura del cobre.....	107

Figura 27: Vista panorámica de planta La Cocinera de ENAMI.	110
Figura 28. Esquema de lixiviación de iones metálicos planta La Cocinera de ENAMI	111
Figura 29. Estanque de sedimentación planta La Cocinera de ENAMI.....	112
Figura 30: Isotermas de adsorción RIL.....	115
Figura 31: Curva de ruptura RIL.....	120
Figura 32: Diagrama de procesos planta piloto	139

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Niveles máximos de descargas de metales en residuos industriales líquidos.....	9
Tabla 2. Aplicaciones ambientales de zeolitas.	33
Tabla 3. Condiciones experimentales de análisis de cationes metálicos mediante ASV...	49
Tabla 4. Estudios de remoción de metales en disoluciones sintéticas.....	67
Tabla 5. Estudios realizados con RIL minero.....	70
Tabla 6. Límites de detección cationes metálicos mediante ASV	72
Tabla 7. Límites de detección cationes metálicos mediante EAA	72
Tabla 8. Composición química mordenita.....	73
Tabla 9. Capacidad de remoción máxima en función del pH	96
Tabla 10. Variables experimentales de curva de ruptura de cobre	106
Tabla 11. Parámetros operacionales establecidos a partir de curva de ruptura del cobre	108
Tabla 12. Parámetros óptimos de remoción de metales desde disoluciones acuosas....	109
Tabla 13. Concentraciones iniciales RIL planta La Cocinera ENAMI.....	113
Tabla 14. Variables experimentales de curva de ruptura RIL	119
Tabla 15. Parámetros operacionales establecidos en curva de ruptura RIL	122
Tabla 16: Comparación parámetros operacionales establecidos en curvas de ruptura ..	123
Tabla 17. Porcentaje de eficiencia de desorción	127
Tabla 18. Parámetros de cálculo de V_{EF} y Q	133
Tabla 19. Isoterma de adsorción cobre a pH 4,0.....	134
Tabla 20. Parámetros de cálculo de V_{ST}	135

LISTA DE ABREVIATURAS

ASV	Voltamperometría de Redisolución Anódica
CIC	Capacidad de Intercambio Cationico
COCHILCO	Comisión Chilena del Cobre
CONAMA	Comisión Nacional del Medio Ambiente
CORFO	Corporación de Fomento de la Producción
C_b	Concentración de ruptura
C_{eq}	Concentración de equilibrio
C_f	Concentración final
C_0	Concentración inicial
D_c	Diámetro columna
D_p	Diámetro de partícula
DRX	Difracción de Rayos X
D.S	Decreto Supremo
EPA	Agencia de Protección Ambiental USA
ρ_a	Densidad aparente
ρ_r	Densidad real
ξ	Porosidad
EAA	Espectrofotometría de Absorción Atómica
ENAMI	Empresa Nacional de Minería
FDI	Fondo de Desarrollo e Innovación
FRX	Fluorescencia de Rayos X
HT	Longitud de lecho

ICP/AES	Inductived Coupled Plasma/ Atomic Emission Spectroscopy
m_z	Masa zeolita
Mor-Nat	Mordenita natural
Mor- H ⁺	Mordenita protonada
Mor- Na ⁺	Mordenita sodica
Q	Caudal
RIL(es)	Residuo (s) Industrial(es) Líquido(s)
%R	% de remoción
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
SONAMI	Sociedad Nacional de Minería
T_{eq}	Tiempo de equilibrio
T_s	Tiempo de saturación
V_r	Volumen de ruptura
V_L	Volumen de lecho
V_s	Volumen de saturación
W	Capacidad de remoción
W_r	Capacidad remoción hasta ruptura
W_s	Capacidad remoción hasta saturación

Con la información generada en este estudio se obtuvieron parámetros operacionales destinados al diseño de una planta piloto de tratamiento de aguas contaminadas cuya unidad principal consiste en columnas de lecho fijo empaquetadas con zeolitas. Dicha planta piloto se ha puesto en operación en un pilotaje llevado a cabo en una empresa minera de la IV Región del país.

El diseño y operación de la planta piloto queda fuera del alcance de este seminario de título y corresponde a la segunda etapa del proyecto FDI, sin embargo, para demostrar la aplicabilidad del presente estudio se incluye el diseño preliminar de la planta piloto que ha sido desarrollado en el Programa de Tecnologías Ambientales de Fundación Chile.

ABSTRACT

This research is framed inside the project FDI “Innovative technologies for the recirculation of the water and effluent treatment in mining processes using Chileans zeolites” carried out by the Program of Environmental Technologies of Foundation Chile. The first stage of this project constitutes the present work and it corresponds to the study at level of laboratory of removal of metal cations, Cu^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , from aqueous solutions using Chilean zeolites.

The study has been divided in two phases, the first focus on the experimental design and optimization of operational parameters for the removal of metal cations from synthetics solutions. The optimum parameters found was: Na-enriched mordenite, grain size 0.25 – 1.0 mm, pH operation 4.0.

In the second phase were applied optimal parameters established from the study with synthetics samples to studies of removal of metal cations in a mining RIL in continuous and batch operation systems, demonstrate the capacity of zeolites to remove metal cations from wastewaters. Finally, preliminary tests were carried out in order to examine the regeneration capacity of the zeolites employed on the removal metal ions used solution NaCl for elution of the ions from zeolite.

With the information generated in this study were obtained operatives parameters oriented to the design of pilot wastewater treatment plant which the main unit consists in packed fixed beds with zeolites. This pilot plant has been carried out experimentally in a mining company in the IV Region of the country.

The design and operation of pilot plant is beyond the scope of this investigation and belongs to the second phase of this FDI project, however, to demonstrate the applicability of this study the preliminary design of the pilot plant there includes that has been developed in the Program of Environmental Technologies of Foundation Chile.

1. INTRODUCCIÓN

Durante el siglo XX la población humana tuvo un ritmo de crecimiento acelerado, superando los 6 mil millones de habitantes hacia el año 2000 (Ashford, L. 2001), lo cual conlleva a una mayor demanda de bienes y servicios. Para satisfacer estas necesidades, la explotación de los recursos naturales se ha incrementado conjuntamente con el aumento de la población y de la actividad productiva. Esta situación, ha impuesto una fuerte presión sobre ecosistemas del planeta, generando impactos ambientales significativos (Bureau, 2004). Además, en todo el ciclo de producción se generan residuos que al ser emitidos a los medios receptores (agua, aire, suelo), entran en una compleja cadena de transformaciones físicas, químicas y biológicas naturales que pueden provocar el deterioro del medio ambiente. En este sentido, la contaminación es una de las consecuencias más evidentes de la actividad económica y ha provocado en la comunidad una mayor preocupación respecto a los impactos ambientales adversos generados en los procesos productivos.

El escenario anterior, sumado a los requerimientos del mercado internacional, hace necesario que el sector industrial incorpore la variable ambiental a sus procesos productivos, a fin de lograr un mínimo impacto sobre el medio ambiente. La incorporación de la dimensión ambiental en el diseño de procesos apunta a prevenir o reducir la generación de los contaminantes en su fuente. Sin embargo, en la práctica, las limitaciones tecnológicas y las restricciones impuestas por los procesos mismos hacen casi inevitable la generación de residuos industriales sólidos, líquidos, o gaseosos, por lo que se hace necesario contar regulaciones ambientales que controlen la emisión de contaminantes al medio ambiente (Hinrichsen D. y Robey B. 2000).

En Chile, se han establecido una serie de normas ambientales cuyo objetivo es prevenir la contaminación y mantener la calidad ambiental de los recursos agua, aire y suelo. Dentro de las actividades productivas que se deben acoger a las exigencias ambientales del país, está la industria minera. Ello debido a que este sector genera en sus procesos productivos una elevada cantidad de residuos sólidos, líquidos y gaseosos.

Los residuos industriales líquidos, RILes, deben cumplir con la normativa de emisión vigente, como son los Decretos Supremos, D.S 90/00 que regula la descarga de residuos industriales líquidos a aguas superficiales, el D.S 46/02 que regula la descarga de residuos industriales líquidos a aguas subterráneas y el D.S 609/98 que regula la descarga de residuos líquidos a sistemas de alcantarillado (CONAMA, 2004).

Para cumplir con la normativa vigente, existen tecnologías de tratamiento de residuos que tienen como objetivo disminuir el impacto ambiental de dichas descargas, y generar residuos finales que cumplan con los flujos y concentraciones de contaminantes estipulados en la legislación vigente o en las políticas de la empresa.

El presente seminario de título se enmarca dentro del Proyecto “Tecnologías innovativas para la recirculación del agua y tratamiento de efluentes en procesos mineros usando zeolitas naturales chilenas” llevado a cabo por el Programa de Tecnologías Ambientales de Fundación Chile y financiado por el Fondo de Desarrollo e Innovación, FDI, de la Corporación de Fomento de la Producción, CORFO. Este proyecto busca desarrollar una alternativa tecnológica para la captación de iones metálicos presentes en RILes mineros, utilizando un producto nacional como son las zeolitas naturales y ha sido diseñado en tres etapas correspondientes a:

Primera etapa: Investigación a nivel de laboratorio

Segunda etapa: Desarrollo de la tecnología a nivel piloto y diseño industrial

Tercera etapa: Evaluación económica y propiedad intelectual

La primera etapa de este proyecto FDI constituye el presente trabajo y corresponde al estudio a nivel de laboratorio de remoción de cationes metálicos, Cu^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , desde disoluciones acuosas empleando zeolita natural de origen chileno.

A su vez, el estudio se ha dividido en dos fases, la primera se enfocó en el diseño experimental y optimización de parámetros de operación para la remoción de cationes metálicos desde disoluciones sintéticas. En la segunda fase, se aplicaron los parámetros óptimos establecidos a partir del estudio con muestras sintéticas a estudios de remoción de iones metálicos en un RIL minero proveniente de planta La Cocinera de ENAMI localizada en la IV Región del país. Finalmente, se efectuaron pruebas preliminares para estudiar la capacidad de regeneración de la zeolita empleada en la remoción de iones metálicos.

Con la información generada en este estudio se obtuvieron parámetros operacionales destinados al diseño de una planta piloto de tratamiento de aguas contaminadas con cationes metálicos, por lo cual, el presente trabajo constituye una etapa fundamental del proyecto FDI y la consecución de las etapas posteriores. En su conjunto, las distintas etapas de proyecto FDI permitieron el diseño, construcción y puesta en marcha de una planta piloto de tratamiento de aguas, cuya unidad principal consiste en columnas de lecho fijo empaquetadas con zeolitas.

Dicha planta piloto se ha puesto en operación en un pilotaje llevado a cabo en una empresa minera de la IV Región del país.

El diseño y operación de la planta piloto queda fuera del alcance de este seminario de título y corresponde a la segunda etapa del proyecto FDI, sin embargo, para demostrar la aplicabilidad del presente estudio se incluye el diseño preliminar de la planta piloto desarrollado en el Programa de Tecnologías Ambientales de Fundación Chile.

La tecnología desarrollada da cuenta de aplicabilidad de las zeolitas como sistema de tratamiento de RILes y apunta a ser una alternativa económicamente viable para las empresas mineras. Se estima que por utilizar un producto nacional y además, por tener costos de operación relativamente bajos, esta tecnología es una alternativa técnica y económicamente factible. En caso, que el residuo líquido requiera abatir otro tipo de contaminantes, esta tecnología será parte de un paquete tecnológico que Fundación Chile está desarrollando para descontaminar, en un alto grado, las aguas residuales mineras.

1.1 Industria minera del cobre

La industria minera, y en especial la del cobre, es una de las más importantes para el país y uno de los pilares fundamentales de nuestro desarrollo económico. Prueba de ello, es que del total de los ingresos del país por concepto de exportaciones en el año 2005, la minería fue responsable de más del 56,5%, y de esta, el cobre cuenta con una participación del 26,4% con un volumen de producción 5.320.000 de toneladas de cobre fino, convirtiendo a Chile en el mayor productor mundial de cobre (SONAMI, 2006). El alto precio del cobre en el mercado, junto con el aumento de los volúmenes físicos exportados, que se estima se mantendrán en niveles promedio similares durante todo el año 2006, posibilitó que en el primer cuatrimestre de este año las exportaciones de cobre alcanzaran un valor de US\$ 3.002 millones, aportando con un 25% de los ingresos fiscales, con lo cual el país obtuvo grandes divisas (COCHILCO, 2006). Sin embargo, el crecimiento del sector minero tiene su contraparte en efectos ambientales significativos, debido a que esta actividad genera una gran cantidad de residuos.

En efecto, del total de mineral extraído en una mina metálica, sólo el 2% corresponde al metal deseado, el resto es descartado como diferentes residuos: 50% estéril, 44% relaves y 4% escorias. A esto hay que agregar que la producción de plantas cupríferas tiene directa relación con la disponibilidad del recurso hídrico. Esto debido a que en los procesos de extracción, purificación y procesamiento de minerales para la obtención de cobre, implica la utilización de grandes volúmenes de agua con la consecuente generación de residuos industriales líquidos (López P. y col. 2003).

En Chile, la contaminación de los recursos hídricos es un factor económico limitante, ya que la mayor parte de las faenas mineras desarrolla sus actividades en la zona norte del país, fundamentalmente en la II Región, donde el recurso agua es escaso y, por lo tanto, se requiere contar con sistemas de tratamiento eficaces que permitan la reutilización del agua. Además, su uso intensivo en la minería podría llegar afectar el suministro de agua para consumo de comunidades cercanas, el desarrollo de otras actividades y/o el hábitat de zonas y terrenos con valor ambiental (Acuerdo Marco de Producción Limpia, 2004).

La composición de las aguas residuales de la industria minera incluye un amplio rango de compuestos, según los reactivos utilizados y las sustancias o elementos que se disuelven e incorporan a la fase líquida. En términos genéricos, los principales parámetros que se ven afectados en la minería son:

- pH; acidez o basicidad del RIL.
- Sólidos sedimentables y/o suspendidos.
- Sales disueltas.
- Metales pesados.
- Sustancias orgánicas.

La contaminación con metales pesados en RILes mineros, provienen principalmente de los procesos de lixiviación de mineral oxidado con ácido sulfúrico y las aguas de drenaje de los relaves mineros. También, se generan en refineries de cobre que llevan a cabo el proceso por electro-refinación, o por electro-obtención, utilizando para ello soluciones sulfúricas de sulfato de cobre (Acuerdo Marco de Producción Limpia, 2004).

Para efectos del presente estudio se consideraran como metales pesados aquellos contemplados por la norma chilena oficial NCh 2313/10 Of. 96 y que corresponden a cadmio, zinc, cobre, cromo, hierro, manganeso, níquel y plomo.

Las aguas residuales con alto contenido de metales pesados generadas en los procesos mineros al ser emitidos a cuerpos receptores que, eventualmente sean fuente de agua potable, regadío o pesca debe ser evaluada y normada, ya que dichos metales se caracterizan por ser tóxicos y altamente bio-acumulables. Aun cuando estos contaminantes se descarguen en bajas concentraciones, al no ser biodegradables se acumulan en el medio receptor. En muchos casos, se produce un aumento de la concentración de dichos contaminantes cuando entran a formar parte de la cadena alimenticia de los diferentes niveles tróficos, lo que puede tener consecuencias para la salud humana (Zaror C. 1991).

Algunos metales son esenciales para la vida, mientras otros no tienen función biológica conocida, los riesgos tóxicos de los metales pesados son muy variados, pero la exposición humana a varios de éstos pueden producir enfermedades. Bioquímicamente, la acción tóxica se manifiesta por la fuerte afinidad de las formas catiónicas de estos metales a los grupos sulfhidrilos, presentes en las enzimas. La contaminación con metales pesados impide que la enzima actúe normalmente y así la salud humana puede ser gravemente afectada. La toxicidad de los metales pesados depende principalmente de la concentración y de la especiación del metal. Esto último, se refiere a la forma química a través de la cual ingresa al organismo, la cual está sujeta al pH, potencial redox y de reacciones diversas que ocurren en medios acuosos (Chang L. y col. 1996).

1.2 Planteamiento del problema

- La industria minera y en especial la del cobre es un pilar fundamental en el desarrollo económico del país. Sin embargo, la explotación de los yacimientos mineros generan una alta cantidad de residuos que provocan el deterioro de los recursos hídricos.
- La contaminación con metales pesados en los RILes mineros es de especial relevancia, debido a que estos metales presentan distintos grados de toxicidad, con el consiguiente riesgo en la salud de la población y daño en el medio ambiente.
- Las plantas cupríferas utilizan grandes volúmenes de agua en sus procesos de producción, por lo cual la disponibilidad del recurso hídrico es indispensable para sus operaciones.
- La actividad minera en nuestro país se desarrolla principalmente en la zona norte, donde el agua es un recurso escaso, siendo un factor limitante en la expansión productiva ya que en la utilización del agua se debe competir con otros usos industriales y domésticos.
- El crecimiento de la producción de cobre tiene relación directa con la disponibilidad del recurso hídrico, con la eficiencia en su uso y el contar con sistemas eficaces para recircular el agua. Actualmente, si bien el agua se recircula, ésta no puede ser usada muchas veces ya que los metales pesados se concentran, y podrían afectar los procesos productivos de obtención de cobre.

- Las tecnologías de tratamiento de metales disponibles actualmente en el país son de un alto costo de operación, lo que ha sido un desincentivo para la construcción de plantas de tratamiento de estos residuos por parte de las empresas mineras.
- Los efluentes mineros deben cumplir con la normativa de emisión vigente como son: el D.S 46/02 que establece norma de emisión de residuos líquidos a aguas subterráneas y el D.S 90/00 que regula la descarga de residuos líquidos a aguas submarinas y superficiales.

La Tabla 1, detalla los niveles máximos de descarga de residuos industriales líquidos, para los cationes metálicos que se estudiarán en el presente trabajo, fijados en las normas de emisión vigentes en el país (CONAMA, 2004).

Tabla 1. Niveles máximos de descargas de metales en residuos industriales líquidos

Metal	D.S 609/98	D.S 90/00					D.S 46/02	
	[mg/L]	[mg/L]					[mg/L]	
	(1)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(1)	(2)
Cobre	3	1	3	0,1	1	3	1	3
Hierro	-	5	10	2	10	-	5	10
Plomo	1	0,05	0,5	0,2	0,2	1	0,05	0,005
Zinc	5	3	20	5	5	5	3	20

D.S 609/98 Descarga de residuos líquidos industriales a sistemas de alcantarillado.

- (1) Límites máximos permitidos para descargas de efluentes que se efectúan a redes de alcantarillado que cuenten con plantas de tratamiento de aguas servidas.

D.S 90/00 Descarga de residuos líquidos a aguas submarinas y superficiales.

- (1) Límites máximos permitidos para la descarga de residuos líquidos a cuerpos de agua fluviales.
- (2) Límites máximos permitidos para la descarga de residuos líquidos a cuerpos de agua fluviales considerando capacidad de dilución.
- (3) Límites máximos permitidos para la descarga de residuos líquidos a cuerpos de agua lacustre.
- (4) Límites máximos permitidos para la descarga de residuos líquidos a cuerpos de agua marinos dentro de la zona de protección litoral.
- (5) Límites máximos permitidos para la descarga de residuos líquidos a cuerpos de agua marinos fuera de la zona de protección litoral.

D.S 46/02 Establece norma de emisión de residuos líquidos a aguas subterráneas.

- (1) Límites máximos permitidos para descargar residuos líquidos en condiciones de vulnerabilidad media.
- (2) Límites máximos permitidos para descargar residuos líquidos en condiciones de vulnerabilidad baja.

Dados los problemas medioambientales, económicos y la estricta normativa de emisión detallados en los párrafos anteriores, se hace necesario contar con tecnologías costo-efectivas que sean capaces de descontaminar RILes mineros y permitir la reutilización de las aguas de procesos mineros.

El propósito de este trabajo, es la remoción de cationes metálicos, Cu^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , provenientes de RILes mineros, empleando zeolita natural de origen chileno. Actualmente, en el país existen yacimientos de zeolitas y se está iniciando la explotación comercial de estos minerales, fundamentalmente orientada a aplicaciones tradicionalmente conocidas, tales como, aditivos de fertilizantes y para nutrición animal. Numerosos estudios realizados en otros países, demuestran que las zeolitas tienen una diversidad de aplicaciones que aún no han sido explotadas en Chile, y que le pueden dar valor agregado a estos minerales, como la remoción de iones metálicos presentes en RILes mineros.

Debido a que este seminario de título forma parte de un proyecto FDI es una oportunidad de desarrollar nuevas tecnologías de abatimiento de cationes metálicos que permitirá resolver problemas de contaminación y generar conocimiento para aplicaciones de zeolitas naturales en tratamiento de aguas residuales.

1.3 Técnicas de remoción de metales

Entre las técnicas utilizadas para abatir metales, principalmente, metales pesados desde aguas contaminadas se encuentran: neutralización-precipitación química, osmosis inversa, electrodiálisis e intercambio iónico (Patterson W. J. 1985).

Cada técnica presenta ventajas y limitaciones, su aplicación depende principalmente, del volumen del afluente a tratar, la carga contaminante del afluente, de las concentraciones que se requieren en el efluente tratado y de los costos de inversión disponibles para aplicar la tecnología. Por consiguiente, hay que analizar cuidadosamente distintos factores antes de decidir cual es la tecnología que más se adecua a los requerimientos del efluente a tratar.

1.3.1 Neutralización-precipitación química

En la técnica de neutralización-precipitación (EPA, 1983; Ritcey G.M. 1989; Lehman R.D. 1999), se trata el afluente con carga contaminante, a través de la adición de agentes químicos precipitantes tales como, cal, piedra caliza, soda cáustica o carbonato de sodio.

El fundamento de esta técnica es que, en sistemas acuosos con valores de pH cercanos a la neutralidad, los cationes de los metales pesados se hidrolizan y precipitan como hidróxidos. El precipitado se forma cuando se supera el producto de solubilidad. Los aniones también pueden formar compuestos insolubles con distintos metales pesados y pueden ser removidos simultáneamente.

Además, las especies metálicas iónicas pueden ser adsorbidas sobre el hidróxido precipitado, esta adsorción ocurre incluso contra las fuerzas de repulsión electrostáticas, en un rango de pH dado, donde se inicia la hidrólisis. Por ejemplo, el Zn^{2+} , Cu^{2+} y Cd^{2+} son fuertemente adsorbidos por $Fe(OH)_3$ precipitado a pH 8-9. A un pH dado, el grado de adsorción depende del tipo de anión, de las concentraciones de las especies y del tipo de metal.

Esta técnica, ha sido ampliamente utilizada debido a su simplicidad y bajo costo, sin embargo, tiene una serie de limitaciones ambientales. Entre éstas se encuentran, la generación de grandes cantidades de sedimentos, altos niveles de metales residuales y aumento del pH de las aguas de desecho, además de grandes tiempos de espera.

1.3.2 Osmosis inversa

La osmosis inversa (Lyonnaise Des Eaux, 1998), es una técnica de filtración, en la que una disolución contaminante se hace pasar a través de una membrana semi-permeable, aplicando una presión superior a la presión osmótica de la disolución. En los poros de la membrana se retienen las sales disueltas y contaminantes de bajo peso molecular, obteniéndose agua purificada de alta calidad.

En el caso que posterior a la osmosis inversa el efluente tratado se someta a un proceso de desinfección, éste puede ser reutilizado como agua potable.

La eficiencia de esta técnica, es afectada por la presencia de sólidos suspendidos, hierro, manganeso, sílice y dureza. De este modo, su aplicación requiere de pretratamiento del afluente, en el que se considere como mínimo un ajuste de pH y filtración.

El ajuste de pH es muy importante para evitar la formación de precipitados en la superficie de las membranas, lo que puede ocurrir debido a la polarización de ciertos compuestos o a la presencia de carbonatos y sulfatos en el agua. La presencia de estos compuestos, en general, disminuirá la eficiencia de tratamiento del agua del sistema. Las membranas, por lo general, son de acetato de celulosa o poliamida, poseen una corta vida útil y el costo de reposición puede involucrar hasta un 50% de los costos totales de una planta.

Esta técnica es muy eficiente en la remoción de contaminantes inorgánicos, sin embargo, su uso ha sido limitado debido a las altas presiones requeridas y el elevado costo de inversión.

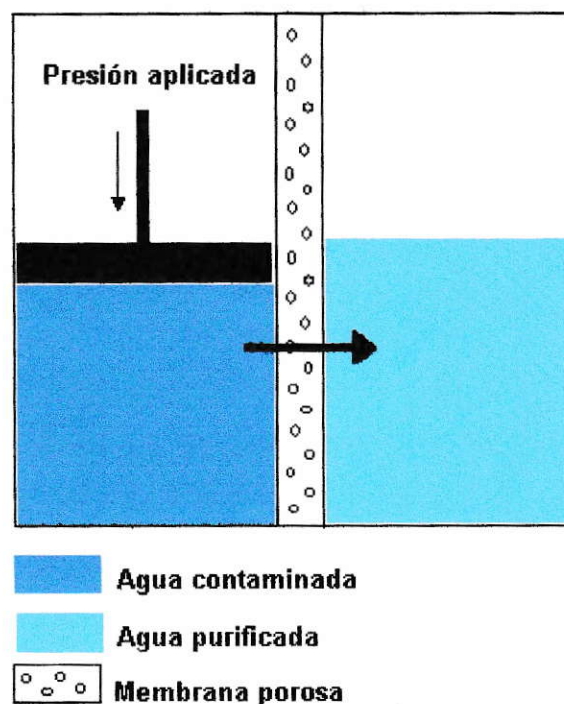


Figura 1: Representación esquemática de osmosis inversa

1.3.3 Electrodiálisis

La técnica de electrodiálisis (Lyonnaise Des Eaux, 1998), consiste en aplicar una corriente eléctrica, a través de un cuerpo de agua separada en capas verticales por membranas altamente permeables a cationes y aniones. Los iones cargados positivamente se desplazan en dirección al cátodo y los cargados negativamente se desplazan hacia el ánodo. Los cationes pueden pasar a través de las membranas permeables a los cationes, pero no pueden traspasar las membranas permeables a los aniones y viceversa, siendo así atrapados en compartimentos alternados. Como resultado, se obtiene un efluente con baja concentración de iones y una salmuera concentrada.

Las membranas de electrodiálisis son porosas, elaboradas a partir de resina de intercambio iónico sintética. La matriz de la membrana permeable a los cationes tiene una carga negativa, debido a la ionización de sus sitios de intercambio catiónico. Dado que la matriz de la membrana tiene carga negativa, los aniones son repelidos.

Una de las limitaciones que presenta la electrodiálisis es que se debe realizar un tratamiento previo del afluente, para evitar la obstrucción de los poros de las membranas, ya que los iones orgánicos grandes y las partículas coloidales migran a las superficies de las membranas, ensuciándolas u obstruyéndolas, y reducen considerablemente su eficiencia.

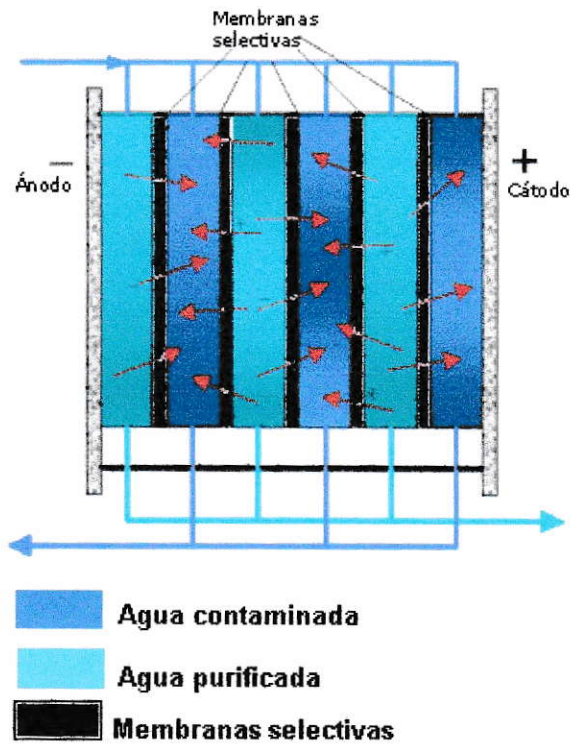


Figura 2: Representación esquemática de electrodiálisis

1.3.4 Intercambio iónico

En la técnica de intercambio iónico (Arden T. 1968), la disolución contaminante se coloca en contacto con una matriz sólida, que contiene sitios activos con carga eléctrica, positiva o negativa, neutralizada por un ión de carga opuesta o contraión. Estos últimos, son los que se intercambian con los iones de la disolución, cediéndolos a ésta, mientras que retiene los iones disueltos en la misma.

Cuando el intercambiador iónico posee en su estructura cargas negativas, será capaz de retener e intercambiar iones cargados positivamente, en este caso, se denominan intercambiadores catiónicos. Entre las ventajas de esta técnica se encuentra, que las reacciones de intercambio iónico son, por lo general, reversibles y el material intercambiador puede ser regenerado. Esto, permite utilizar el intercambiador en varios ciclos de operación y disminuir los costos de insumo.

Esta técnica, ha demostrado tener una alta eficiencia en el tratamiento y purificación de aguas residuales, no obstante, su uso se ha visto limitado debido al alto costo de los materiales intercambiadores. Estos materiales pueden ser naturales o sintéticos y se suelen clasificar en dos grandes grupos; intercambiadores inorgánicos e intercambiadores orgánicos. En la naturaleza, dentro del primer grupo se encuentran numerosos minerales abundantes en la corteza terrestre como zeolitas, arcillas minerales y feldespatos. Como intercambiadores orgánicos se encuentran polímeros como la celulosa, dextrano, agarosa, chitina y resinas sintéticas (Helfferich y Friedrich G. 1986). Debido a su alta especificidad y elevadas capacidades de remoción, las resinas sintéticas han sido ampliamente investigadas y utilizadas, sin embargo, su elevado costo ha frenado su aplicación para el tratamiento de aguas residuales a nivel industrial. Aquella restricción, se ha visto revertida en el último tiempo, y el intercambio iónico ha surgido como una alternativa tecnológica costo-efectiva. Esto, debido a la utilización de materiales de bajo costo y de gran aplicabilidad como son las zeolitas naturales (Shanableh A. y Kharabsheh A. 1996; Misaelides P. y col. 1994).

1.4 Zeolitas naturales

Desde principios de 1970, la investigación sobre zeolitas naturales, como materiales con capacidad de llevar a cabo en su superficie procesos de adsorción e intercambio iónico, ha despertado un especial interés como resultado del descubrimiento de importantes yacimientos de estos minerales. Las zeolitas, presentan la capacidad de retener en su estructura una variedad de compuestos inorgánicos, poseen una excelente estabilidad a los procesos químicos y térmicos que permite su regeneración y utilización en varios ciclos. Estas características, convierten a las zeolitas naturales en materiales con potenciales aplicaciones en la industria (Dyer A. 1998).

1.4.1 Fundamentos teóricos

Las zeolitas naturales son aluminosilicatos cristalinos hidratados, conformados por tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ y $(\text{AlO}_4)^{5-}$, unidos a través de los átomos de oxígeno en los vértices. La sustitución isomórfica de Si(IV) por Al(III) produce un desequilibrio de carga, y ocasiona que cada tetraedro de $(\text{AlO}_4)^{5-}$ tenga una carga negativa neta en su estructura, la cual se compensa por cationes que tienen una gran libertad de movimiento y pueden ser intercambiados por otros cationes. La Figura 3, muestra como los tetraedros de aluminio y silicio se unen, a través de los átomos de oxígeno, conformando una estructura cristalina bien definida. Los círculos amarillos representan a los átomos de silicio, los rojos a los átomos de aluminio y los más pequeños a los átomos de oxígeno.

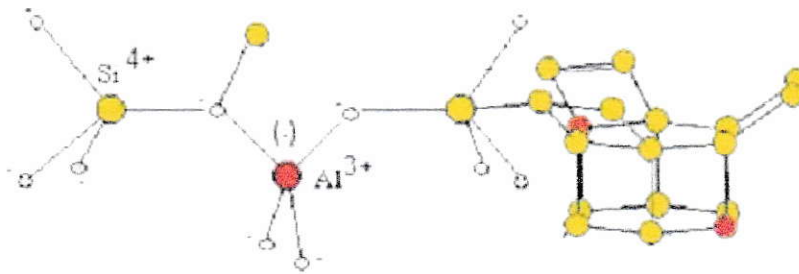


Figura 3: Representación esquemática unidades tetraédricas de zeolitas.

La fórmula química de las zeolitas, por celda unitaria, se representa como:



Donde M, es un catión de estado de oxidación n que, por lo general, son metales alcalinos o alcalinos térreos, m es el número de moléculas de agua y la suma de x e y, indica el número de tetraedros de aluminio y silicio por celda unitaria (Breck D. W. 1974).

Estos sólidos, presentan canales y cavidades de dimensiones moleculares definidas por su estructura cristalina constituyendo una red microporosa, con un tamaño de poros que varía entre 3-10 Å. La superficie interna de las zeolitas es extremadamente grande, entre 500 y 1000 m²/g, con relación a su superficie externa. (Breck D. W. 1974). Los sitios activos disponibles, dados por los cationes de intercambio, y la estructura microporosa de las zeolitas permite la transferencia de materia entre el espacio intracristalino y el medio que lo rodea.

Esta transferencia, está limitada por el diámetro de los poros de la zeolita y, convierten a estos sólidos en verdaderos tamices moleculares, ya que sólo podrán ingresar o salir del espacio intracristalino aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un cierto valor, el cual varía de una zeolita a otra (Cortez-Martínez R. y col. 2004).

Hasta la actualidad, se han identificado más de 40 tipos de zeolitas naturales, sin embargo, solamente unas pocas han sido utilizadas con fines científicos e industriales. Para clasificar las zeolitas naturales se han utilizado diversos criterios, en este trabajo, se considerará la clasificación propuesta por Breck, el cual divide a las zeolitas en siete grupos, basándose en la topología del mineral. Dentro de cada grupo, las zeolitas poseen unidades de construcción primarias, UCP, y secundarias, UCS. Las UCP, corresponden a cada unidad tetraédrica de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ y $(\text{AlO}_4)^{5-}$. Las unidades de construcción secundarias, consisten en una conformación espacial específica, de dos o más tetraedros de Al o Si, por lo general, éstas unidades son anillos de cuatro y seis tetraedros denominados 4-anillos y 6-anillos, respectivamente. Estas unidades tetraédricas se entrelazan entre sí, formando una red tridimensional de variadas geometrías, la adopción de una u otra, determina las propiedades intrínsecas de cada zeolita (Breck D. W. 1974). La Figura 4, muestra la geometría de distintos tipos de zeolita, pertenecientes a cada uno de los grupos de clasificación de Breck (Database of Zeolite Structure, 2004).

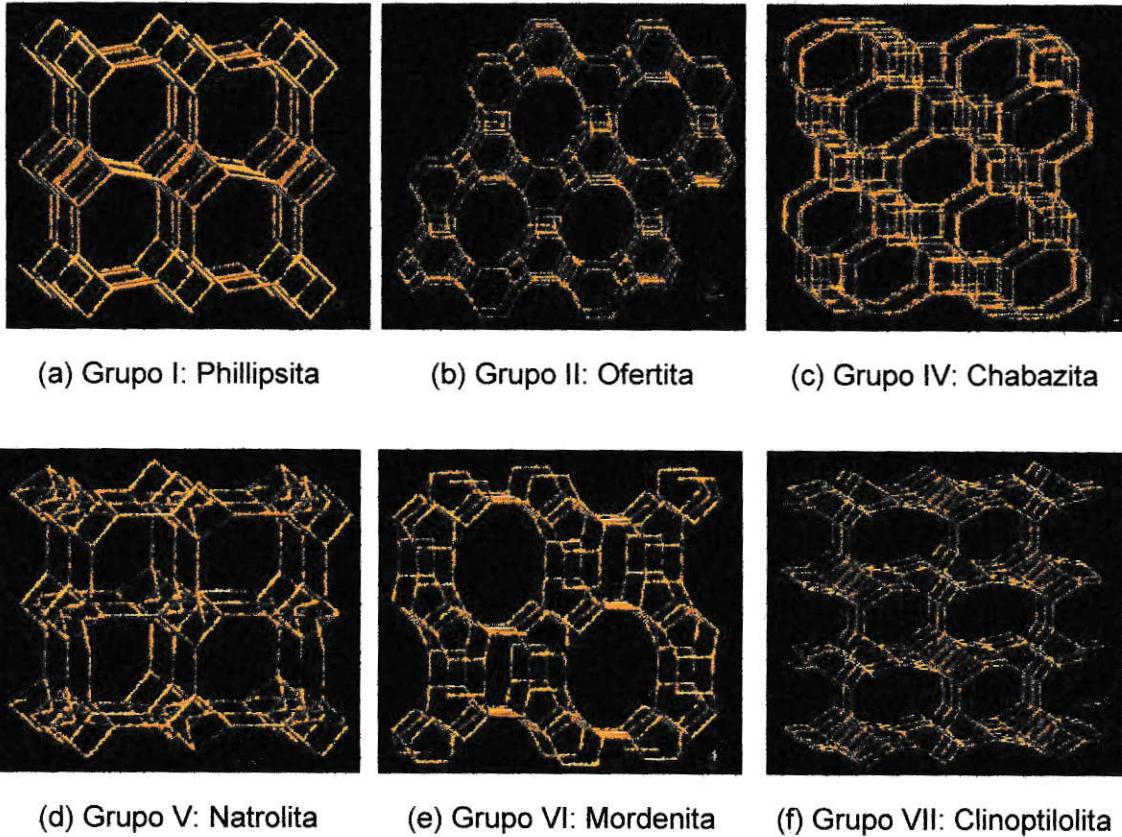


Figura 4: Estructuras geométricas de distintas zeolitas

El mineral que se utilizará en este trabajo corresponde a zeolita de tipo mordenita, posee una relación Si/Al con valores entre 4,3-6,0 (Passaglia E. 1975), siendo uno de los minerales zeolíticos con mayor contenido de silicio. La fórmula química teórica, por celda unitaria, para la mordenita corresponde a (Breck D. W. 1974):



Según esta fórmula, la mordenita posee 48 tetraedros de Al y Si por celda unitaria, como principal catión intercambiable posee sodio, además contiene calcio y potasio.

La conformación espacial de los tetraedros de silicio y aluminio que otorgan a las zeolitas una estructura cristalina microporosa, sumado a los cationes intercambiables que poseen en su estructura, confieren a las zeolitas la capacidad de retención de iones metálicos mediante procesos de adsorción e intercambio iónico.

1.4.1.1 Proceso de adsorción

El proceso de adsorción (Ruthven D.M. 1984), consiste en un proceso de transferencia de masa donde el o los constituyentes de la fase líquida son adsorbidos sobre una fase sólida o superficie activa. La sustancia que es adsorbida desde la fase acuosa recibe el nombre de adsorbato y el material reactivo o fase sólida es conocida como adsorbente.

La capacidad de adsorción de un sólido se debe fundamentalmente a las fuerzas de cohesión existentes en las superficies sólidas. A medida que una molécula se acerca a la superficie, comienza a verse atraída por ella hasta un mínimo, en el cual las fuerzas de repulsión se igualan a las de atracción. La tasa y la magnitud de adsorción son proporcionales al área superficial del material adsorbente (Metcalf E. 1995).

En el caso de los materiales microporosos, la distancia entre las superficies es pequeña, los potenciales de adsorción se suman, de forma que una molécula situada en el interior del poro se ve atraída por toda la superficie del poro aumentando la fuerza de atracción (Jorgensen S. E. y col. 1976).

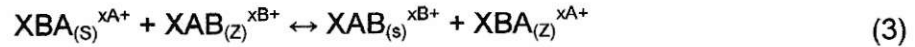
Es decir, a medida que disminuye el tamaño del poro se produce un incremento significativo del potencial de adsorción, ocasionado por el solapamiento de los potenciales de las paredes del poro. Así, para un mismo adsorbato, la interacción con las paredes del poro es mayor cuanto menor es el tamaño del poro, y por tanto, mejor el confinamiento de la molécula adsorbida.

La cantidad de una molécula o ión adsorbido a una temperatura dada, para distintas concentraciones iniciales del adsorbato, se conoce como isoterma de adsorción, estas curvas son muy útiles para la caracterización de sólidos porosos.

En los sólidos microporosos, como es el caso de las zeolitas, la adsorción ocurre fundamentalmente dentro de las cavidades. Los canales centrales y las cavidades de las zeolitas se llenan de moléculas de agua, que forman las esferas de hidratación alrededor de los cationes intercambiables. Si el agua es eliminada y las moléculas tienen diámetros seccionales suficientemente pequeños para que éstas pasen a través de los canales de entrada, entonces son fácilmente adsorbidos en los canales deshidratados y cavidades. Existe proceso de intercambio iónico cuando los cationes metálicos de la zeolita pueden ser cambiados por los cationes en disolución.

1.4.1.2 Proceso de intercambio iónico

El proceso de intercambio iónico, en el que se involucran los iones A^{x_A+} y B^{x_B+} , puede ser representado por la siguiente ecuación:



Donde, XA y XB son las cargas de los cationes de intercambio A y B. Los subíndices, Z y S se refieren a los cationes en el material sólido y en disolución acuosa, respectivamente. Los aniones también están presentes en fase acuosa y mantienen la electroneutralidad en dicha fase (Olguín Gutiérrez M.T. 2000).

La relación de equilibrio entre la concentración de un catión en particular en la fase acuosa y la fase sólida, a una temperatura determinada, se puede describir mediante isothermas de adsorción. Estas curvas, se obtienen graficando las concentraciones de equilibrio del ión en disolución en función del ión retenido en la fase sólida, para una determinada concentración inicial del ión.

Uno de los parámetros de importancia que se puede obtener a partir de las isothermas de adsorción, es la capacidad de intercambio catiónico, CIC, de una zeolita. Este término se utiliza para comparar diferentes materiales zeolíticos y es una medida del monto de equivalentes de un catión, que es capaz de retener una masa de zeolita, bajo condiciones específicas de operación. Esta capacidad está directamente relacionada con la cantidad de aluminio presente en la red zeolítica y de su composición química (Breck D. W. 1974).

Una alta capacidad de intercambio iónico corresponde a zeolitas con baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Una zeolita natural con CIC mayor a 1,20 meq/g, es una zeolita con un buen intercambio iónico, frente a otros materiales, como las arcillas, que no sobrepasan de los 0,3 a 0,5 meq/g (Hanson A. 1995). La CIC teórica máxima, se refiere al máximo nivel de intercambio, expresado como la cantidad total de cationes intercambiables en una cantidad específica de material zeolítico. La CIC_T , es un valor constante, independiente de cualquier pretratamiento del material intercambiador y no siempre puede ser alcanzada debido a la existencia de sitios de intercambio inaccesibles (Leyva R. y col. 2001).

Debido a esto, el término CIC_T , ha ido evolucionando para poder ser utilizado de manera más efectiva y en aplicaciones industriales y surge la denominada capacidad de intercambio catiónico efectiva, CIC_E , que se refiere a la cantidad real de cationes intercambiables por una cantidad de material, bajo condiciones de operación específicas (Helfferich F. 1995).

La capacidad de intercambio iónico de las zeolitas depende de varios factores (Barrer R. M. 1978) tales como:

- Naturaleza de los cationes.
- Temperatura.
- Concentración de los cationes en disolución.
- Aniones asociados con los cationes en disolución.
- Disolvente.
- Características estructurales de la zeolita.

Los factores mencionados anteriormente, se encuentran directamente relacionados con la afinidad de las zeolitas. Este parámetro, da cuenta de la preferencia del intercambiador por un ión determinado, cuando se encuentra presente conjuntamente con otros iones, en disolución acuosa. La afinidad, depende de las interacciones electroestáticas que se establezcan entre el ión y el intercambiador, y de la formación de enlaces en los sitios activos.

La estructura cristalina con canales y poros altamente estructurados también influye en la afinidad de las zeolitas, ya que les permite actuar como tamices moleculares, impidiendo la entrada de ciertos iones sencillamente por sus tamaños.

1.5 Operaciones de transferencia de masa aplicadas a separación sólido-líquido

Los procesos de adsorción e intercambio iónico que ocurren en la superficie de las zeolitas pueden ser utilizados en operaciones de separación sólido-líquido. Las técnicas de separación, se basan en operaciones de transferencia de masa desde una fase homogénea a otra. La transferencia de masa es resultado de la diferencia de concentraciones, o gradiente, en donde una sustancia, difunde de una zona de alta concentración a una zona de baja concentración. En las operaciones de transferencia de masa se pueden utilizar distintos tipos de dispositivos, en este trabajo se utilizarán operaciones tipo batch y operaciones tipo continuo.

1.5.1 Operación tipo batch

En operaciones tipo batch (Treybal R. E. 1980) se opera sobre una cantidad de material, el cual se somete a un número definido de etapas sucesivas, hasta obtener el producto final. En el caso de separación sólido-líquido, las dos fases se ponen en contacto, se mezclan y se separan, al ser sometidas a un tratamiento de una o más etapas. Para que exista transferencia de masa, es necesario que las fases no se encuentren en equilibrio, debido a que la desviación de las condiciones de equilibrio hace posible la transferencia de masa.

En el presente trabajo, se empleará zeolita natural para remover cationes metálicos desde disolución acuosa en operaciones de separación tipo batch en una sola etapa. La Figura 5, representa el diagrama de flujo esquemático para el proceso de separación sólido-líquido en una etapa ideal.

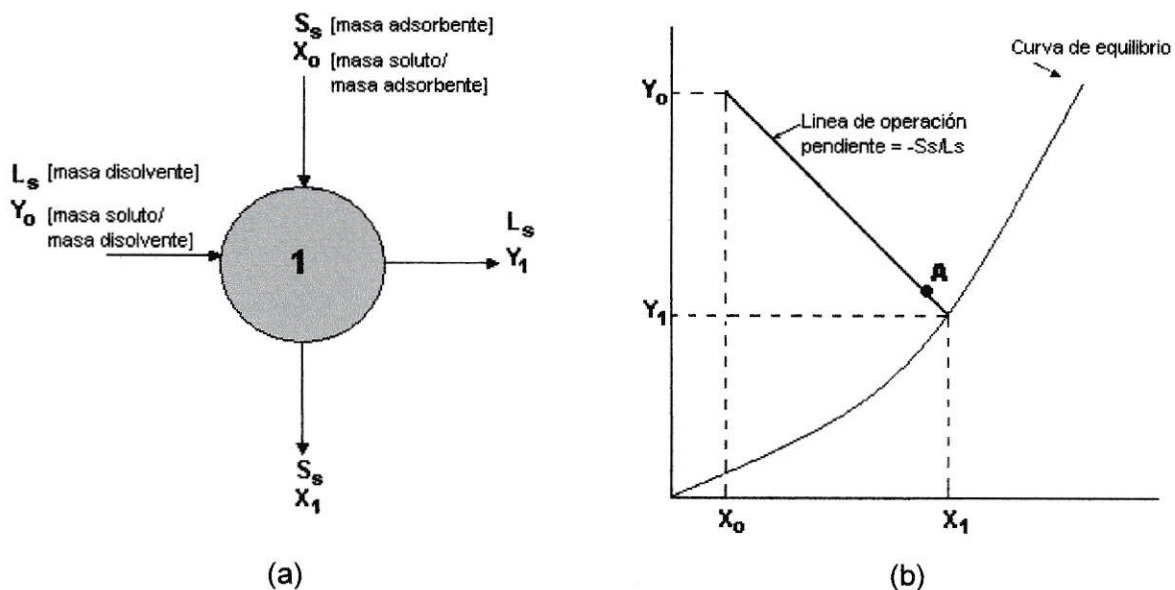


Figura 5: Esquema de operación de un sistema de separación en una sola etapa.

(a) Sistema de operación en una etapa. (b) Isotherma de adsorción

La Figura 5.a, representa un sistema de operación tipo batch, el círculo simboliza todo el equipo y los procedimientos que constituyen una sola etapa de operación. La disolución que se va a tratar contiene L_s masa de disolvente; la concentración del soluto que se va adsorber se reduce de Y_o a Y_1 , en unidades de masa soluto/masa disolvente.

El adsorbente se agrega con la extensión S_s , masa de sólido libre de adsorbato; el contenido en soluto adsorbido aumenta de X_o a X_1 , en unidades de masa soluto/masa adsorbente.

Si se utiliza adsorbente fresco, $X_o = 0$ y considerando, que la cantidad de adsorbente utilizado es, por lo general, pequeña con respecto a la cantidad de disolución tratada y, como el soluto por eliminar se encuentra más fuertemente adsorbido que todos los otros componentes presentes, la adsorción de estos últimos puede ignorarse. El soluto separado del líquido es igual al adsorbido por el sólido y puede ser obtenido mediante el siguiente balance de masa:

$$L_s(Y_o - Y_1) = S_s(X_1 - X_o) \quad (4)$$

Esta ecuación, representa una línea recta, la cual constituye la línea de operación, en coordenadas X, Y de pendiente $(-S_s/L_s)$. La Figura 5.b, corresponde a una isoterma de adsorción para una etapa teórica o ideal, en la que las corrientes afluentes están en equilibrio, de manera tal que el punto (X_1, Y_1) cae sobre la isoterma de adsorción en equilibrio. Si el tiempo de contacto entre adsorbato y adsorbente es insuficiente, de manera que no se alcanza el equilibrio, las concentraciones finales del líquido y el sólido corresponden a un punto que cae fuera de la línea de operación, como el punto A, pero generalmente se acerca al equilibrio.

La proximidad al equilibrio, depende de la eficiencia de la mezcla y de la transferencia de materia entre fases.

Para simplificar el diseño en sistemas de operación tipo batch, con frecuencia, se supone que las corrientes que salen de cada etapa se encuentran, generalmente, en equilibrio, lo que conduce al concepto de etapa ideal. Posteriormente, se aplica un factor de corrección o de eficiencia de etapa, para tener en cuenta la desviación con respecto al equilibrio.

La eficiencia de etapa, se define como la velocidad de transferencia real, con respecto a la velocidad de transferencia teórica que se tendría si el equilibrio se hubiese alcanzado. Una expresión frecuentemente utilizada para calcular la eficiencia de una etapa, es la eficiencia de Murphree, la cual está dada por la siguiente ecuación:

$$\% \text{ eficiencia de Murphree} = \frac{(Y_1)_{\text{real}}}{(Y_1)_{\text{teórico}}} * 100 \quad (5)$$

La eficiencia de Murphree cuantifica la desviación de las condiciones reales, $(Y_1)_{\text{real}}$, es decir, las obtenidas en pruebas experimentales, con respecto a las condiciones que se obtendrían en una etapa ideal, $(Y_1)_{\text{teórico}}$.

1.6 Aplicaciones ambientales de las zeolitas naturales

Debido a sus propiedades físicas y químicas, las zeolitas naturales se presentan como materiales excepcionales para ser utilizados en procesos industriales y en aplicaciones ambientales. Hasta la fecha, se han desarrollado numerosas investigaciones que evidencian la capacidad de las zeolitas para retener iones y moléculas en su superficie lo cual ha permitido proyectar y diversificar sus usos en el campo del control de contaminación.

La Tabla 2, presenta las principales aplicaciones ambientales de las zeolitas y se citan algunas referencias bibliográficas.

Tabla 2. Aplicaciones ambientales de zeolitas.

Usos	Referencias
Remoción de amonio	Du Q. y col. (2005) Englert A.H. y Rubio J. (2005) Dyer A. y White K. J. (1999)
Adsorción y separación de gases	Ackley M.W. y col. (2003) Rege S.U. y col. (2000) Van Kooten W.E.J y col. (2000) Huesca R.H. y col. (1999)
Remoción de compuestos orgánicos	Syamsiah S. y Hadi I.S. (2004) Pilchowski K. y col. (2003) Chung Y.C. y col. (2000) Garcia J. E. y col. (1993)

Remoción de compuestos radiactivos	Akhalbedashvili L. y col. (2003) Faghihian H. y col. (2002) Dyer A. y Aggarwal S. (1995)
Remoción de metales pesados	Wingenfelder U. y col. (2005) Vassilis J. y col. (2003) Bosso S. T. y Enzweiler J. (2002) Vaca-Mier M. y col. (2001)

Hasta la fecha se han identificado más de 40 especies de zeolitas naturales, siendo la más abundante a escala mundial la clinoptilolita (Vaca-Mier M. y col. 2001). Esta zeolita ha demostrado remover eficientemente Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} y Cu^{2+} desde aguas contaminadas (Leppert D. 1990; Auki S. K. y Kavannagh M. 1997). En ambos trabajos, se obtuvo una alta capacidad de remoción de plomo desde disolución acuosa, cuando el metal se encuentra en forma individual y en una mezcla de metales. La alta afinidad de la clinoptilolita hacia este metal ha sido corroborada en otros estudios, en la que se obtuvo una capacidad de intercambio catiónico para el plomo de 1,5 meq/g de zeolita (Leppert D. 1990).

Estudios de remoción de Fe^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} desde aguas mineras sintéticas, utilizando zeolitas, muestran una alta eficiencia de remoción de Pb^{2+} desde disoluciones con valores de pH neutro y ácidos (Wingenfelder U. y col. 2005). Sin embargo, la remoción de Zn^{2+} y Cd^{2+} decrece a valores de pH inferiores a 2,0. En este mismo trabajo, se estudió la influencia de iones calcio en la remoción de metales, observándose que cuando se incrementa la concentración de calcio en la disolución, disminuye la eficiencia de remoción para Zn^{2+} y Cd^{2+} . Para el caso del plomo, la eficiencia de remoción permaneció prácticamente inalterada.

Otro estudio evaluó conjuntamente a zeolitas de tipo clinoptilolita y chabazita con respecto a su eficiencia para tratar efluentes contaminados con Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} . Los resultados muestran que, ambas zeolitas, logran remover completamente los metales desde disoluciones acuosas, cuando éstos se encuentran en forma individual y su concentración no excede 10 mg/L.

Además, se encontró que la clinoptilolita y chabazita presentan diferentes capacidades de remoción para los metales estudiados, excepto para Pb^{2+} , el cual presenta los mejores valores de remoción en ambas zeolitas (Bosso S. T. y Enzweiler J. 2002).

Se realizó un estudio sobre la eficiencia de remoción de Cd^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} desde aguas contaminadas, utilizando diversos tipos de zeolitas, estas incluyeron clinoptilolita, mordenita, chabazita, eroinita y philipsita. La philipsita resultó ser altamente eficiente para la captación de los tres metales.

Además, se observó que la concentración de sodio en disolución aumentó significativamente respecto a su concentración inicial, lo que sugiere que este catión se intercambia por los metales presentes en la disolución contaminante y corresponde al principal catión de intercambio, seguido por el calcio y, en menor medida, el potasio. En este mismo estudio, se utilizaron aguas residuales procedentes de una mina de cobre abandonada, para estudiar la eficiencia de la clinoptilolita en el tratamiento de aguas.

Distintos tipos de zeolitas, clinoptilolita, chabazita, philipsita y analcita, se estudiaron conjuntamente para la remoción de Fe^{2+} y Zn^{2+} , obteniéndose considerables diferencias en la capacidad de remoción de estos metales por cada una de las zeolitas (Sheta A.S y Falatah A.M. 2003). La chabazita presentó los mejores porcentajes de remoción de Zn^{2+} , alcanzando 93-75%, para un rango de concentración inicial de 25 a 500 mg/L, respectivamente. Los menores porcentajes de remoción, entre 70-20%, se obtuvieron para la philipsita. La clinoptilolita, demostró tener uno de los más altos porcentajes de remoción de Fe^{2+} , un 78% para una concentración inicial de 500 mg/L. La analcita y la chabazita presentaron un comportamiento particular, esto es, la cantidad de hierro adsorbido no fue proporcional a las concentraciones iniciales como se observó para las otras zeolitas, sino que la capacidad de remoción aumenta y disminuye de manera aleatoria. Las diferencias encontradas se atribuyeron a la estructura mineralógica y características superficiales de las zeolitas.

Existen numerosos trabajos en los que se ha estudiado el efecto de las condiciones de operación y la influencia de pretratamiento de las zeolitas, en la remoción de metales pesados. Estas investigaciones han demostrado que la capacidad de remoción de las zeolitas puede ser mejorada, si la zeolita se somete a un acondicionamiento antes de efectuar las pruebas de remoción (Kesraoui-Ouki, S. y col. 1993). El pretratamiento, por lo general, se efectúa en columnas de lecho fijo, en las que el material empacado es lavado con una disolución acondicionadora que comúnmente es una sal con el propósito de intercambiar los cationes nativos de la zeolita son intercambiado por un solo tipo de ión (Semmens M.J y Martin W.P. 1988).

Respecto a las condiciones de operación, en experimentos en columnas de lecho fijo, se ha investigado el efecto de la velocidad de flujo (5-15 volúmenes de lecho /H), tamaño de partícula (0,8-1,7 mm) y concentración (0,005-0,02 N) en la eficiencia de remoción de Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} y Cr^{3+} , desde disoluciones acuosas. Además, se comparó la eficiencia de remoción de estos metales utilizando clinoptilolita natural y acondicionada con sodio en columnas de lecho fijo, operando con flujo ascendente. Se ha encontrado que la eficiencia de remoción es incrementada cuando se disminuye la velocidad de flujo, el tamaño de partícula y la concentración del metal. El pretratamiento de la zeolita natural con sodio, incrementa la eficiencia de remoción de metales entre un 32-100%. Las operaciones de remoción de los metales, se vieron influenciadas por los parámetros estudiados de acuerdo al siguiente orden: concentración inicial del metal, velocidad de flujo, tamaño de partícula y pretratamiento de la zeolita con sodio (Inglezakis V.J. y Grigoropoulou H. 2003).

El mismo autor anterior, (Inglezakis V.J y col. 2001), estudió el efecto de las variables de operación, sobre el acondicionamiento de zeolitas. Las pruebas se realizaron utilizando clinoptilolita y las variables estudiadas fueron: velocidad de flujo, volumen de disolución, concentración disolución y pH. Se encontró que la concentración de la disolución acondicionadora es determinante en el pretratamiento de la zeolita. Una disolución de NaCl de concentración 2 N fue la más óptima para el acondicionamiento. Con respecto a la influencia del pH sobre la remoción de metales, los mejores resultados se obtuvieron a pH 4,0. Esto se explica por el hecho que a pH más bajo, existe una alta concentración de iones H^+ que compiten por los sitios de intercambio con el sodio.

Estudios similares muestran que el pretratamiento de clinoptilolita con NaCl 2 N aumentó considerablemente la eficiencia de remoción de metales, en comparación a una zeolita sin pretratamiento (Semmens M.J. y Klieve J.R. 1980). Además, se han realizado trabajos de caracterización física y química de zeolitas con el propósito de determinar si el acondicionamiento, altera alguna propiedad de los minerales (Kesraoui-Ouki, S. y col. 1993). Los resultados muestran, que al tratamiento con NaCl 2 N de chabazita y clinoptilolita, por un periodo de 24 H en columna de lecho fijo, no afecta su estructura cristalina.

La gran cantidad de información que se genera respecto a la utilización de zeolitas para el tratamiento de aguas contaminadas, deja en evidencia que se está en presencia de un área de gran aplicación industrial.

En nuestro país, la mayor parte de las zeolitas deben ser importadas desde USA, Canadá y China. Sin embargo, actualmente se está iniciando la explotación de yacimientos nacionales de zeolitas del tipo mordenita y clinoptilolita, orientados a las aplicaciones tradicionalmente conocidas y de bajo valor agregado, tales como, aditivos de fertilizantes y para nutrición animal. No obstante, las zeolitas tienen una diversidad de aplicaciones que aún no han sido exploradas en el país, como su capacidad de remover cationes metálicos de las aguas residuales mineras (Del Campo N. 2004).

La versatilidad de usos que pueden ofrecer las zeolitas, como la remoción de iones metálicos desde aguas contaminadas, impulsa el desarrollo de investigación a nivel de laboratorio con minerales zeolíticos de procedencia nacional, de esta manera se otorga un mayor valor agregado a estos minerales y además se solucionan problemas ambientales como la contaminación de cuerpos de agua.

El presente trabajo, evaluará la capacidad de remover cationes metálicos desde aguas residuales de procesos mineros que presenta un tipo de zeolita chilena, denominada mordenita. Se realizarán estudios de remoción en operaciones tipo batch y en tipo continuo, inicialmente con disoluciones sintéticas de sales de Cu^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} en la que cada metal esté presente de forma individual y para una mezcla de Cu^{2+} y Pb^{2+} en disolución acuosa. Estos estudios permitirán evaluar la afinidad de la zeolita hacia los distintos metales y obtener parámetros de operación óptimos para su remoción desde aguas contaminadas. Posteriormente, se aplicaran los parámetros óptimos establecidos a partir del estudio con muestras sintéticas a estudios de remoción de cationes metálicos en una muestra real, específicamente un RIL minero de la IV Región del país, en la que estos contaminantes se encuentran en forma genérica.

1.7 Hipótesis

Si una fase sólida con un alto grado de porosidad y cationes de intercambio en su estructura se coloca en contacto con una fase acuosa, debería ser capaz de retener iones en los sitios activos disponibles, a través de distintos procesos como la adsorción e intercambio iónico. Como las zeolitas naturales presentan estas características debería tener la capacidad de remover iones metálicos desde disolución acuosa.

1.8 Objetivos

1.8.1 Objetivo general

Remoción de cationes metálicos, Cu^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} provenientes de RILes mineros, empleando una zeolita de origen chileno.

1.8.2. Objetivos específicos

- Mejorar y optimizar la capacidad de remoción de cationes metálicos desde disolución acuosa, a través de un proceso de acondicionamiento físico y químico de la zeolita.
- Determinar la capacidad de la zeolita para la remover cationes metálicos, Cu^{+2} , Fe^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} , desde disoluciones sintéticas en las que cada metal esté presente de forma individual.
- Estudiar el efecto de competencia de metales en la capacidad de remoción de la zeolita para una mezcla de metales, Cu^{2+} y Pb^{2+} , desde disolución acuosa.
- Obtener parámetros de operación óptimos para la remoción de cationes metálicos, Cu^{+2} , Fe^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} , desde disoluciones sintéticas.
- Aplicar los parámetros óptimos establecidos a partir del estudio con muestras sintéticas a estudios de remoción de cationes metálicos en un RIL minero.

- Comparar los resultados de remoción de cationes metálicos obtenidos en muestras sintéticas con los determinados para muestras reales, proveniente de un RIL minero.
- Estudiar la capacidad de regeneración de zeolita empleada en la remoción de cationes metálicos desde RIL minero.

2. MATERIALES Y METODOS

En el presente estudio, se empleó una serie reactivos e instrumentos que se describen a continuación:

2.1 Reactivos y disoluciones

- Los reactivos utilizados en el presente estudio son de calidad p.a exceptuando el NaCl empleado en el acondicionamiento químico de la zeolita cuya calidad es 98% de pureza (Winkler).
- Los estándares de cada metal, Cu(II), Fe(II), Pb(II), Zn(II) se prepararon a partir de Tritisoles Merck de 1000 mg/L de cada metal.
- Las disoluciones sintéticas de los metales empleados, Cu(II), Fe(II), Pb(II), Zn(II), se prepararon a partir de sales nitrato o sulfato (Aldrich, Merck) según el metal.
- Para ajustar el pH de las disoluciones acuosas se utilizó HCl 1 N (Winkler) y NaOH 1 N (Merck).
- Las muestras se almacenaron y preservaron hasta el momento de su análisis utilizando 5 mL/L de muestra de HNO₃ concentrado (Winkler).
- En los estudios de remoción de cationes metálicos desde una muestra real se utilizó un RIL proveniente de una industria minera ubicada en la IV Región del país.
- La zeolita que se utilizó en este estudio es de tipo mordenita y se obtuvo de un yacimiento ubicado en la Región Metropolitana y VI Región del país.

2.2 Aparatos e instrumentos

- En la masada de los reactivos se utilizó una balanza analítica marca BOECO GERMANY, modelo BPB31 (máx: 210 g; d: 0,1mg). En la masada de zeolita se empleó una balanza granataria de igual marca anterior, modelo BPB62 (máx: 3100 g ; d: 0,1g).
- En la determinación y ajuste de pH de las soluciones se utilizó un pH-metro marca HANNA, modelo HI 221, de rango pH 0-14 (d: 0,01 pH). Previo a cada medición de pH el equipo se calibró con soluciones tampón.
- En la agitación de las disoluciones acuosas se utilizó un agitador magnético marca VELP SCIENTÍFICA.
- En el tamizado de la zeolita se empleó un standard test sieve N° 4, 6, 18 y 60, marca W.S TYLER, modelo ASTM E-11.
- En el acondicionamiento químico de la zeolita se empleó una columna de lecho fijo marca SOVIQUIM y una bomba peristáltica cabezal N°15 rango 1-6 mL/min, marca MASTERFLEX, modelo Economy Drive.
- En los estudios de remoción de cationes metálicos desde disoluciones acuosas se empleó: 1) Agitador orbital rango 2-600 rpm, marca VISION, modelo Seriker 2) Columnas de vidrio de lecho fijo, marca SOVIQUIM y una bomba peristáltica rango 1-10 mL/min, marca GILSON, modelo Minipuls 2.
- En el secado de la zeolita se utilizó una estufa al vacío marca SHELLAB, modelo VA1, rango Amb.+5° - 200°C.

- Como técnicas analíticas para cuantificar el contenido de Cu^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} en disolución acuosa se utilizaron dos métodos de análisis: 1) Voltamperometría de redisolución anódica 2) Espectrofotometría de absorción atómica.

2.3 Métodos de análisis

Los métodos de análisis de iones metálicos, Cu^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , empleados en el presente estudio corresponden a voltamperometría de redisolución anódica, ASV, y a espectrofotometría de absorción atómica, EAA. Se utilizó la técnica ASV para el análisis de iones Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} correspondiente al estudio de acondicionamiento de la zeolita, específicamente, selección del tamaño de partícula de la zeolita y selección de la disolución acondicionadora. Mientras, que el análisis de Fe^{2+} se realizó mediante la técnica EAA, esto último debido a que este ión no es factible de analizar mediante la técnica ASV. Todos los posteriores análisis de los iones Cu^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} de los estudio de remoción de cationes metálicos con muestras sintéticas y en RIL minero se efectuaron mediante EAA.

Se utilizaron distintos métodos de análisis, principalmente debido a que las muestras reales, por lo general, son matrices complejas lo que puede causar interferencias en el análisis mediante ASV que son difíciles de manejar cuando son no son realizados por un experto. Por otra parte, debido a que uno de los propósitos del presente estudio consiste en aplicar y comparar los resultados obtenidos en muestras sintéticas con los determinados para muestras reales, proveniente de un RIL minero se considero necesario que todos los análisis correspondientes a los estudios de remoción de metales se realizaran utilizando EAA de manera de no atribuir diferencias debidas al uso de distintas técnicas de análisis.

2.3.1 Voltamperometría de redisolución anódica

Los análisis de los cationes metálicos, Cu^{2+} ; Pb^{2+} , Zn^{2+} mediante voltamperometría de redisolución anódica fueron efectuados por la autora del presente estudio en el Laboratorio de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile. La Figura 7, muestra el equipo utilizado en esta técnica de análisis, el cual consistió en un Voltammetric Analyzer, marca BAS, modelo CV-50W.

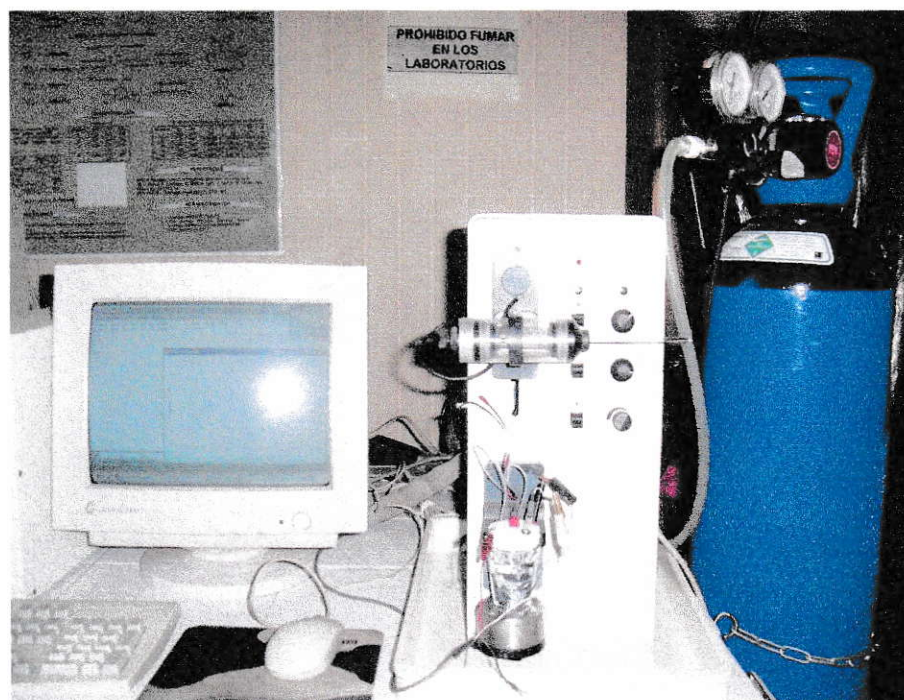


Figura 7: Equipo Voltammetric Analyzer.

La voltamperometría es una técnica electroquímica que, en sus distintas variantes, se basa en medidas de corriente eléctrica entre dos electrodos a través de una disolución conductora o electrolítica que es expuesta a un barrido de potencial en el tiempo.

El flujo de corriente eléctrica se hace posible mediante reacciones de oxidación-reducción (redox), en la interfase entre dos electrodos y la disolución electrolítica, las cuales se llevan a cabo en una celda electroquímica. La Figura 8, describe la celda electroquímica que se utilizó en este trabajo para la determinación de cationes metálicos.

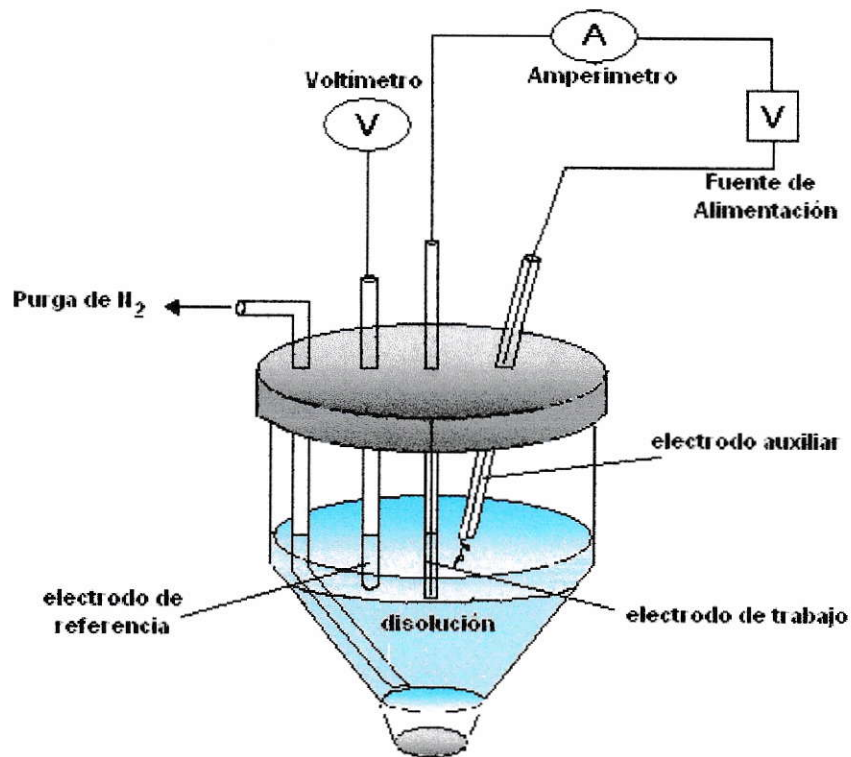


Figura 8: Esquema celda electroquímica

La celda electroquímica consistió en un sistema de tres electrodos inmersos en una disolución electrolítica y con una purga de nitrógeno para eliminar el oxígeno disuelto.

Para determinar la concentración de metales en una muestra problema, se añadieron volúmenes conocidos de electrolito de soporte (Hg 1E-4 M en KCl 0,1 N) y muestra problema. Se aplicó un barrido de potencial eléctrico sobre el electrodo de trabajo de carbono vítreo, el cual se mide con respecto de un electrodo de referencia de Ag/AgCl/KCl.

Los metales se depositan sobre el electrodo de trabajo y posteriormente se oxidan de forma secuencial volviendo a la disolución, lo que produce un pico de corriente eléctrica (flujo de electrones), que se mide respecto a un electrodo auxiliar de platino. Esto permitió obtener un voltamperograma, es decir, corriente eléctrica en función del potencial aplicado. La altura de cada pico es proporcional a la cantidad depositada de cada metal y la concentración del metal bajo estudio se determinó mediante una curva de calibración que se realizó previamente para cada metal.

La Tabla 3, detalla las condiciones experimentales que se utilizaron para la determinación de cada metal

Tabla 3. Condiciones experimentales de análisis de cationes metálicos mediante ASV

Metal	Potencial peak [mV]	Potencial de barrido [mV]	Velocidad de barrido [mV/s]	Tiempo de electrolisis [s]
Cobre	-180	-1100 a +200	35	180
Plomo	-460	-1100 a +200	35	180
Zinc	-1050	-1100 a +200	35	180

2.3.2 Espectrofotometría de absorción atómica

Los análisis de los cationes metálicos, Cu^{+2} , Fe^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} , efectuados mediante la técnica de espectrofotometría de absorción atómica, EAA, se realizaron externamente en el laboratorio químico Carlos Latorre certificado para el análisis de muestras acuosas mediante EAA.

La metodología que se utilizó para el análisis corresponde a la Norma Chilena Oficial NCh 2313/10 Of.96 del Instituto Nacional de Normalización, INN. Esta se denomina Aguas residuales- Métodos de análisis - Parte 10: Determinación de metales pesados – Método de espectrofotometría de absorción atómica con llama.

2.4 Procedimiento experimental

La Figura 9, esquematiza el procedimiento experimental llevado a cabo a nivel de laboratorio. El procedimiento correspondiente a cada recuadro, es descrito de forma detallada en secciones separadas.

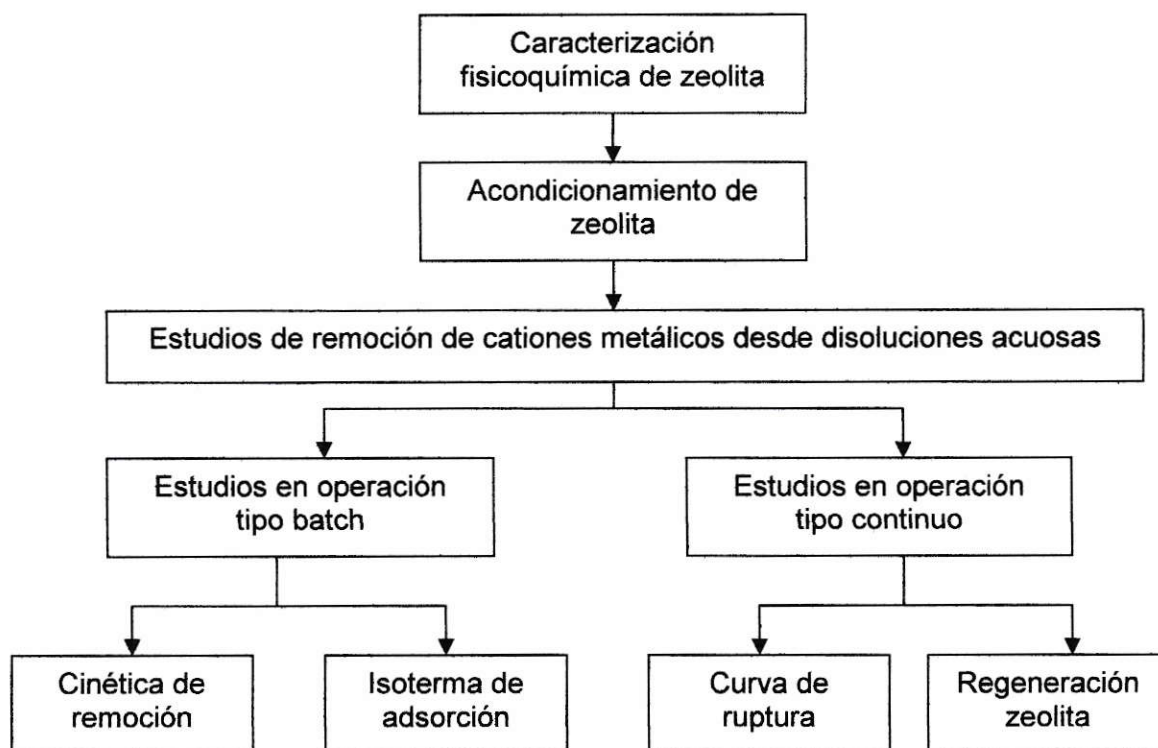


Figura 9: Esquema del procedimiento experimental a nivel de laboratorio.

2.4.1 Caracterización fisicoquímica de zeolita

La caracterización fisicoquímica de la zeolita que se empleó en el presente trabajo, fue informada por la empresa proveedora del mineral y corresponde a un informe de análisis realizado a una muestra de mordenita de tamaño 3,35-4,75 por un laboratorio externo, específicamente, CETEM BC Research.

Como técnicas de análisis para la caracterización de la mordenita se utilizaron 1) Fluorescencia de rayos-x (FRX), 2) Difracción de rayos-x (DRX), 3) Método de adsorción de azul de metileno 4) Microscopía electrónica de barrido (SEM) 5) Picnometría.

2.4.2 Acondicionamiento de zeolita

El propósito del acondicionamiento es mejorar y optimizar la capacidad de remoción de la zeolita, sin alterar sus propiedades fisicoquímicas. Este proceso, consiste en someter la zeolita a una selección de tamaño y a un tratamiento de limpieza profunda, con lo cual se obtiene zeolita de forma acondicionada. El procedimiento consta de dos etapas: 1) Acondicionamiento físico, del que se obtiene mordenita natural de tamaños distintos 2) Acondicionamiento químico, del que se obtiene mordenita homoiónica. La Figura 10, presenta un esquema del procedimiento experimental llevado a cabo en el acondicionamiento de zeolita mediante el cual se obtuvieron distintas formas de mordenita.

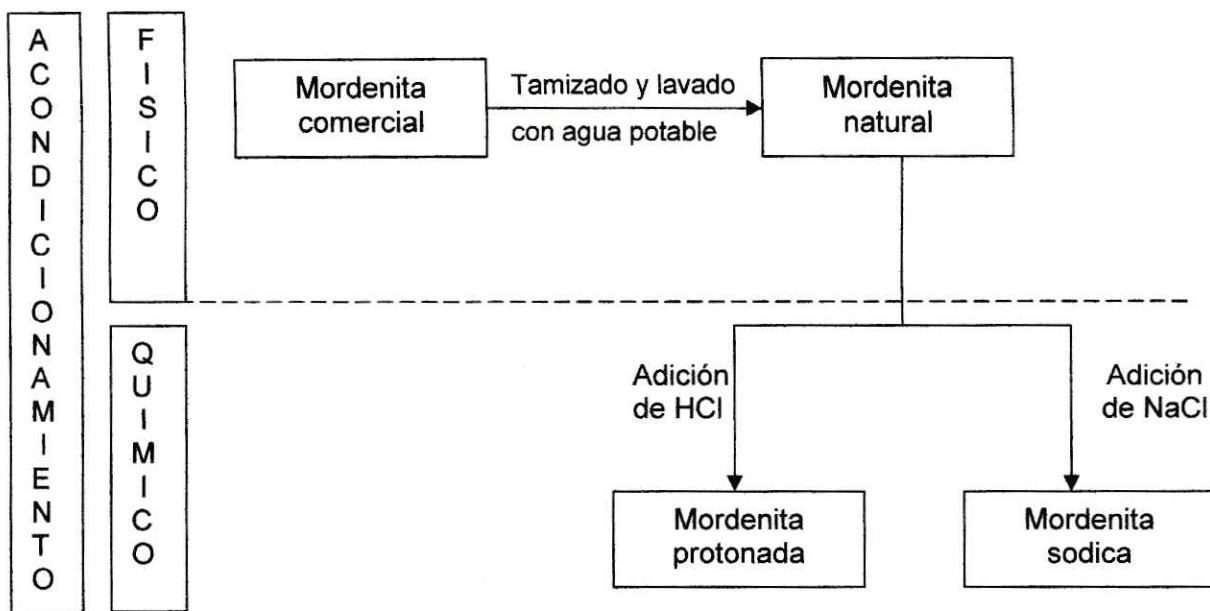


Figura 10: Esquema del procedimiento experimental de acondicionamiento.

2.4.2.1 Acondicionamiento físico

La mordenita comercial, es decir, la zeolita proveniente directamente del yacimiento minero, se tamizó utilizando un standard test sieve, obteniéndose dos fracciones de mordenita con diámetro de partícula entre 3,35-4,75 mm y 0,25-1 mm.

Para retirar el polvo y las sales que pudiesen obstruir los poros y canales de la zeolita, ésta se lavó con abundante agua potable, el proceso se realizó repetidas veces hasta que el agua de lavado fue de color claro. Finalmente, la zeolita fue secada por 48 H en una estufa al vacío a 50°C. Con este procedimiento, se obtuvo *mordenita natural* de tamaños 3,35-4,75 mm y 0,25-1 mm, denotadas como Mor-1-Nat y Mor-2-Nat, respectivamente.

La Figura 11, muestra el sistema de acondicionamiento físico utilizado que consiste en mordenita comercial y un tamizador con el que se obtuvo mordenita de dos tamaños distintos.



Figura 11: Sistema acondicionamiento físico a escala de laboratorio.

2.4.2.1.1 Selección del tamaño de partícula de la zeolita

Se evaluó el efecto del tamaño de partícula de la mordenita natural sobre la remoción de cationes metálicos desde disoluciones sintéticas. Estos experimentos, se llevaron a cabo mezclando cantidades conocidas de Mor-1-Nat y Mor-2-Nat, con el metal bajo estudio a una concentración inicial de 2000 mg/L.

Las suspensiones se agitaron en un agitador orbital y se monitoreó la concentración del metal en disolución en función del tiempo. Una vez transcurrido el tiempo de contacto deseado se analizó la concentración final del metal en disolución mediante ASV o EAA, según el metal.

2.4.2.2 Acondicionamiento químico

Este tratamiento, se realizó posterior al acondicionamiento físico y con mordenita del tamaño de partícula seleccionado anteriormente. El acondicionamiento químico, se realizó con el propósito de obtener mordenita en su forma homoiónica, es decir, intercambiar los cationes nativos de la zeolita por un sólo tipo de catión.

La Figura 12, muestra una representación esquemática de lo sucedería a nivel de la superficie de la zeolita al efectuar el acondicionamiento químico en el que se describe el proceso de intercambio iónico entre el catión M^+ de la disolución acondicionadora y los cationes nativos de la zeolita.

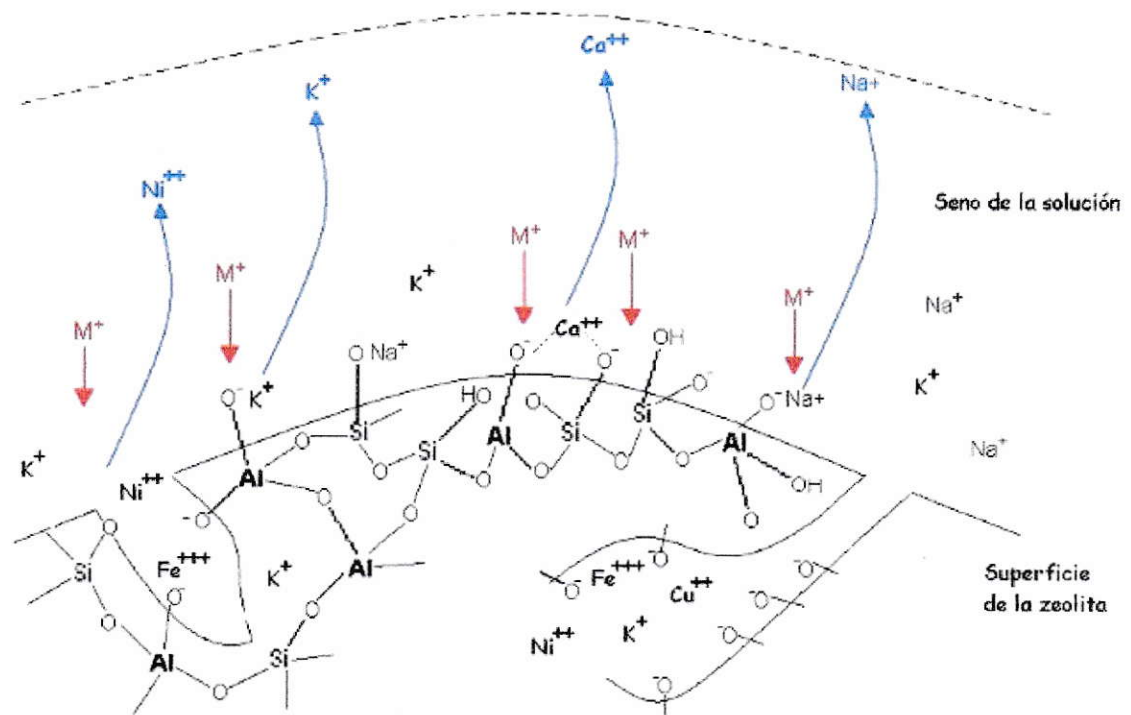


Figura 12: Representación esquemática acondicionamiento químico.

Para efectuar el acondicionamiento químico se hizo circular una disolución acondicionadora, a través de zeolita empaquetada en una columna de lecho fijo a temperatura ambiente. En este estudio, se utilizaron soluciones acondicionadoras de HCl y NaCl, por lo cual los cationes intercambiados son el H^+ y Na^+ obteniéndose *mordenita protonada* y *mordenita sódica*, respectivamente. La Figura 13, muestra el sistema de acondicionamiento químico utilizado a escala de laboratorio.

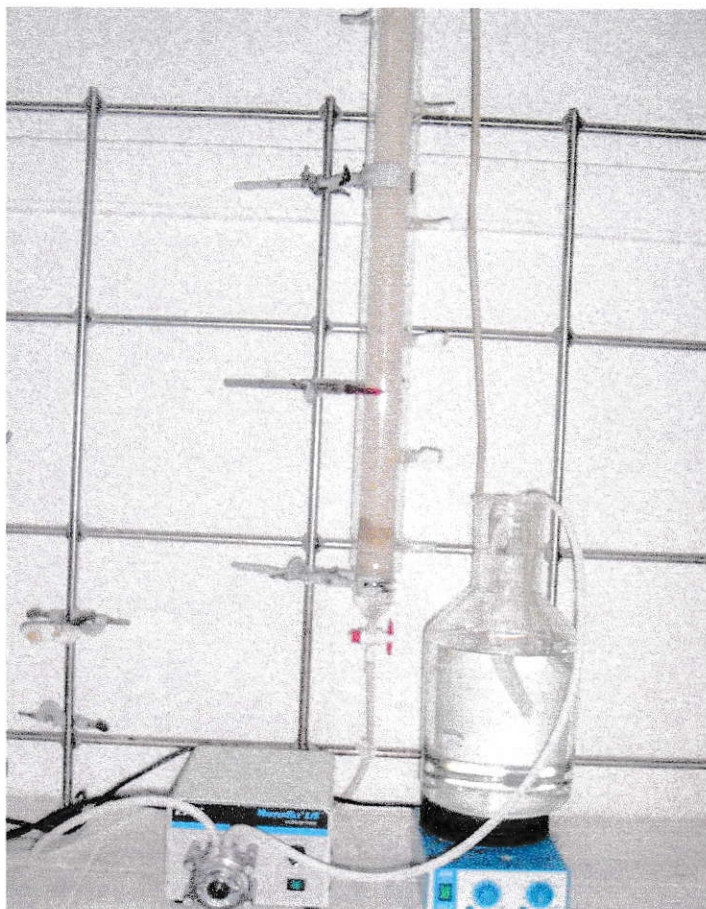


Figura 13: Sistema de acondicionamiento químico a escala de laboratorio.

2.4.2.2.1 Mordenita protonada

La mordenita protonada, se obtuvo en tres etapas consecutivas, utilizando un sistema de acondicionamiento a contracorriente, el procedimiento experimental para obtener mordenita protonada ha sido establecido en un estudio preliminar (Vidal C. 2005) y se representa esquemáticamente en la Figura 14.

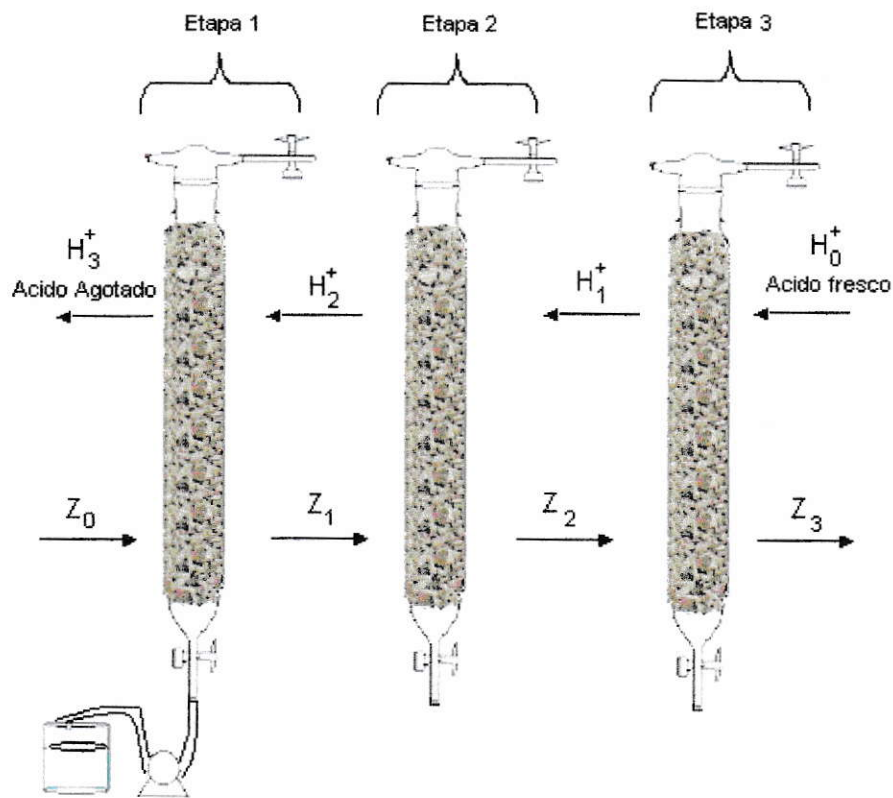


Figura 14: Esquema de sistema acondicionamiento químico a contracorriente

Cada etapa consistió en hacer circular a través de una columna de lecho fijo rellena con zeolita distintas soluciones de ácido clorhídrico, por un período de 2 H cada una, a un caudal constante de 6 mL/min.

Etapa 1: Se empaquetó una cantidad de mordenita natural, Z_0 , en una columna de vidrio hasta completar su volumen de lecho, luego se hizo circular una primera disolución de ácido clorhídrico denotado como H^+_2 . Este ácido, se utilizó anteriormente en las etapas 2 y 3, por lo que después de esta etapa se descartó como H^+_3 .

Etapa 2: En la etapa 1, se obtuvo una zeolita tratada, Z_1 , la cual se colocó en contacto con una disolución de ácido denominado H^+_1 , este ácido después de ser empleado en esta etapa generó un ácido H^+_2 .

Etapa 3: La zeolita tratada en las dos etapas anteriores, Z_2 , se colocó en contacto con una disolución de ácido nueva, H^+_0 , de concentración 2 N. Luego de esta última etapa, en el sistema a contracorriente, se obtuvo un ácido H^+_1 y zeolita homoiónica protonada, Z_3 . Posteriormente, la zeolita se lavó con abundante agua destilada.

Para corroborar que con el lavado se retiró el exceso de ácido, se aplicó el test de cloruro de plata y se monitoreó el pH del agua de lavado hasta alcanzar un valor de pH cercano a 5. Finalmente la zeolita se secó por un período de 48 H en una estufa al vacío a una temperatura de 50°C. Con este procedimiento se obtuvo *mordenita protonada*, denotada como $Mor-H^+$.

2.4.2.2.2 Mordenita sódica

En una columna de vidrio se colocó una cantidad suficiente de zeolita para completar su volumen de lecho. A la zeolita empaquetada se le hizo circular una disolución de NaCl de concentración 2 N en dirección ascendente y caudal constante de 6 mL/min. Las primeras 2 H de circulación el efluente se descartó y las siguientes 4 H la disolución de NaCl se recirculó en el sistema. Cumplidas estas 6 H de tratamiento, la zeolita se lavó con agua destilada durante 4 H a un caudal constante de 6 mL/min.

Para corroborar que se retiró el exceso de NaCl, se aplicó el test de cloruro de plata. Finalmente, la zeolita se secó por un período de 48 H en una estufa al vacío a temperatura de 50°C. Con este tratamiento se obtuvo *mordenita sódica*, denotada como Mor-Na⁺.

2.4.2.2.3 Test de cloruro de plata

Para garantizar que la zeolita que ha sido sometida al acondicionamiento químico se lavó suficiente como para eliminar el exceso de cloruros, se realizó el test de cloruro de plata (Macedo y col. 2004). Este test permite detectar en forma cualitativa, la presencia de cloruros en disolución por la formación de un precipitado característico de cloruro de plata, según la siguiente reacción:



Para realizar este ensayo se tomó una porción del agua de lavado de la zeolita y se añadió gotas de disolución de nitrato de plata, AgNO₃, de concentración 1 N.

La formación de un precipitado blanco lechoso indicó la presencia de cloruros en exceso, y por tanto, se debió continuar el lavado de la zeolita hasta que prácticamente no hubo formación de precipitado.

2.4.2.2.4 Selección de la disolución acondicionadora

El propósito de este estudio, consistió en establecer el tipo de disolución acondicionadora que más optimiza la remoción de cationes metálicos desde disoluciones acuosas. Se utilizó mordenita del tamaño seleccionado en la sección 2.4.2.1.1 y acondicionada químicamente a sus formas homoiónicas protonada y sódica según se describió en la sección 2.4.2.2, como blanco se empleó mordenita natural. El experimento se llevó a cabo mezclando cantidades conocidas de zeolita y el metal bajo estudio a una concentración inicial de 2000 mg/L, en recipientes individuales para cada zeolita. Las suspensiones se agitaron, en un agitador orbital y se monitoreó la concentración del metal en disolución en función del tiempo. Una vez transcurrido el tiempo de contacto deseado se analizó la concentración final del metal en disolución mediante ASV o EAA, según el metal.

2.4.3 Preparación de disoluciones sintéticas de metales

Para preparar las disoluciones sintéticas de metales de concentración superior a 500 mg/L se utilizaron sales nitrato o sulfato del metal bajo estudio, según se indica a continuación: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Para preparar disoluciones sintéticas en la que la concentración del metal es inferior o igual a 500 mg/L se realizaron las diluciones correspondientes a partir de tritisoles Merck de 1000 mg/L.

2.4.4 Estudio de remoción de metales con muestras sintéticas

Para obtener parámetros de operación óptimos para la remoción de cationes metálicos, Cu^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , desde disolución acuosa empleando mordenita previamente acondicionada se efectuaron estudios de remoción desde disoluciones sintéticas en que los cationes metálicos se encuentran en forma individual y para una mezcla de Cu^{2+} y Pb^{2+} . Tal como se indico en la Figura 9, los estudios de remoción de metales a nivel de laboratorio se efectuaron en operación tipo batch y operación en continuo, las cuales se describen a continuación.

2.4.4.1 Estudios en operación tipo batch

En estos estudios se operó en una sola etapa utilizando dos tipos de dispositivos, reactores con agitación y columnas de lecho fijo. En ambos sistemas, la disolución contaminante a tratar de volumen, V_1 , y con carga contaminante, C_1 , se colocó en contacto con la zeolita.

Luego del proceso de tratamiento, se obtiene una solución tratada de volumen V_2 y carga contaminante C_2 . La Figura 15, esquematiza este tipo de operación.

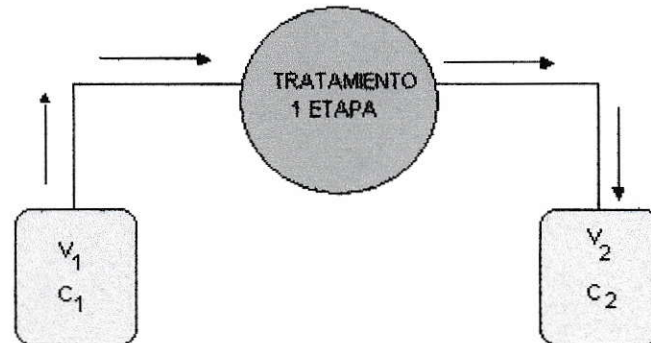


Figura 15: Esquema de operación en una etapa en columnas de lecho fijo.

2.4.4.1.1 Estudios en reactores con agitación

En estos estudios la zeolita permanece en contacto con una disolución contaminante sin ningún proceso de circulación, bajo condiciones específicas de operación. El propósito de estos estudios fue examinar el efecto de la concentración del metal y pH de la disolución contaminante, así como también, el efecto de competencia de metales en la capacidad de remoción de la zeolita para una mezcla de metales, Cu^{2+} y Pb^{2+} , desde disolución acuosa. La Figura 16, muestra el sistema de operación en reactores con agitación a escala de laboratorio.



Figura 16: Sistema de operación en reactores con agitación a escala de laboratorio.

a) Efecto de la concentración en la capacidad de remoción del metal

Para estudiar el efecto de la concentración inicial del metal en la capacidad de remoción de los cationes, Cu^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , desde disoluciones acuosas empleando zeolita se realizaron cinéticas de remoción. Estos ensayos consisten en monitorear la concentración del metal en disolución, en función del tiempo de contacto con la zeolita y permiten establecer el tiempo mínimo necesario para alcanzar el equilibrio, entre el adsorbente y adsorbato. Mientras no existan corrientes de entrada o salida en el sistema la concentración en cada fase cambiará con respecto al tiempo y la concentración de las fases se aproxima al equilibrio a medida que transcurre el tiempo.

Para llevar a cabo el estudio se mezclaron cantidades conocidas de mordenita y el metal bajo estudio, a tres valores distintos de concentración inicial, en recipientes individuales. Las suspensiones se mantuvieron en agitación constante de 150 rpm y se monitoreó la concentración del metal en disolución en función del tiempo de contacto con la zeolita. Una vez transcurrido el tiempo de contacto deseado se analizó la concentración final del metal en disolución mediante EAA.

b) Efecto del pH de la disolución contaminante en la capacidad de remoción del metal

Para estudiar la influencia del pH del medio sobre la remoción de metales se realizaron isotermas de adsorción. Para obtener las isotermas de adsorción de cada metal, se prepararon disoluciones sintéticas de los metales bajo estudio en un rango de concentración entre 40-2000 mg/L. El pH de cada disolución se ajustó a tres valores distintos 2,0; 4,0; 6,0 utilizando HCl o NaOH, según corresponda. Las suspensiones se colocaron en recipientes individuales que contenían mordenita, con una relación volumen/masa de valor 10 mL/g. Las muestras se mantuvieron en agitación constante de 150 rpm por un período superior al tiempo de equilibrio establecido en el estudio anterior. Finalmente se analizó la concentración del metal en disolución mediante EAA.

c) Estudios de remoción para una mezcla de Cu^{2+} y Pb^{2+}

El propósito de este estudio es comparar y evaluar la eficiencia de remoción de la mordenita cuando los metales se encuentran de forma individual y para una mezcla de éstos, en disolución acuosa. Para este efecto, se realizaron cinéticas de remoción e isothermas de adsorción para una mezcla Cu^{2+} y Pb^{2+} bajo las mismas condiciones experimentales cuando estos metales estaban presentes de forma individual en disolución acuosa.

2.4.4.1.2 Estudios en columnas de lecho fijo

a) Eficiencia de etapa de Murphree

Para llevar a cabo este estudio se empaquetó una cantidad conocida de mordenita en una columna de lecho fijo y se hizo circular disolución contaminante de cobre de concentración inicial $C_0 = 90$ mg/L, a un caudal constante. El propósito de la experiencia, es reducir la concentración del metal en el efluente, hasta un valor que no supere la concentración C_e , fijada arbitrariamente.

Para el diseño de este experimento se utilizaron las cinéticas de remoción e isothermas de adsorción del cobre obtenidas de las pruebas realizadas reactores con agitación. Se calcularon condiciones específicas de operación de la columna para establecer el volumen de disolución contaminante que es posible tratar hasta alcanzar una concentración, C_e , en el efluente.

De esta manera, a partir de la relación entre el volumen teórico y volumen experimental de solución a tratar hasta que el efluente alcance la concentración C_e , es posible determinar la eficiencia de etapa de Murphree utilizando la ecuación 5.

2.4.4.2 Estudios en operación tipo continuo

En estos estudios se operó de forma constante utilizando como dispositivo una columna de lecho fijo. En este tipo de operación las fases sólida y líquida permanecen en contacto continuo en todo el equipo, sin separaciones periódicas de las fases.

a) Curva de ruptura

El propósito de este estudio consistió en obtener la curva de ruptura del metal bajo estudio. Para éste efecto una cantidad conocida de mordenita se empaquetó en una columna de lecho fijo y se hizo circular disolución de cobre de concentración 500 mg/L a caudal constante, se monitoreó la concentración a la salida de la columna en función del volumen, de esta manera se obtuvo un perfil de concentración del metal a medida que pasa a través de la columna. La Figura 17, muestra el sistema utilizado en los experimentos en columnas de lecho fijo.

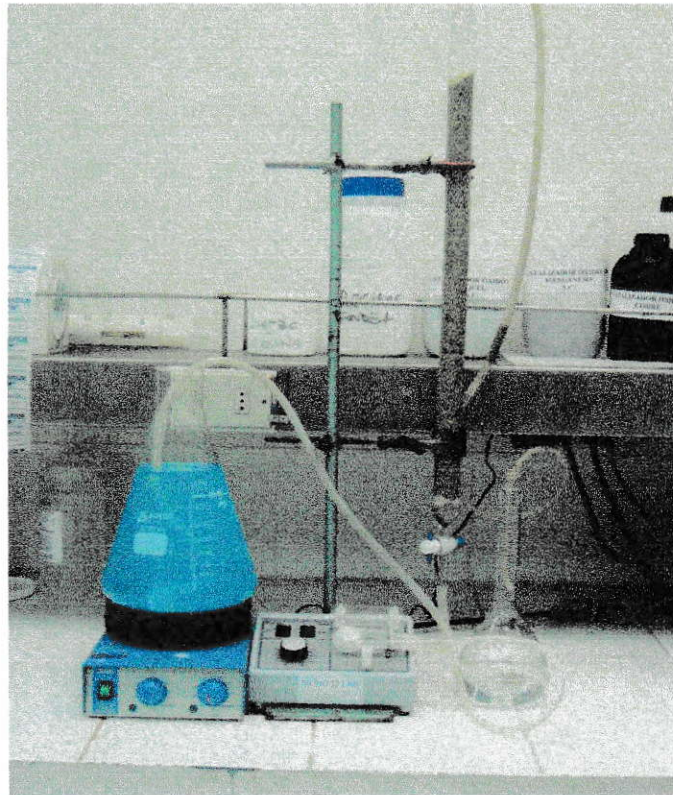


Figura 17: Sistema de operación en columnas de lecho fijo a escala de laboratorio.

La Tabla 4, resume los estudios de remoción de metales realizados en disoluciones sintéticas.

Tabla 4. Estudios de remoción de metales en disoluciones sintéticas

Estudio	Metal
Cinética de remoción	Cu^{2+} ; Fe^{2+} ; Pb^{2+} , Zn^{2+} Mezcla Cu^{2+} y Pb^{2+}
Isoterma de adsorción	Cu^{2+} ; Fe^{2+} ; Pb^{2+} , Zn^{2+}
Eficiencia etapa de Murphree	Cu^{2+}
Curva de ruptura	Cu^{2+}

2.4.5 Estudios de remoción de metales con RIL minero

Los experimentos efectuados con muestras sintéticas permitieron obtener parámetros óptimos para la remoción de los cationes, Cu^{2+} ; Fe^{2+} ; Pb^{2+} , Zn^{2+} , desde disoluciones acuosas. Estos parámetros se aplicaron en el diseño de estudios de remoción de metales provenientes de un RIL minero que presenta cationes metálicos como contaminantes genéricos y un alto contenido de sulfatos.

Previo a los estudios de remoción se realizó un análisis de los metales presentes en el RIL mediante la técnica de Inductively Coupled Plasma/ Atomic Emission Spectroscopy, ICP/AES. Este análisis fue realizado externamente por el laboratorio químico ALS Environmental, certificado para el análisis de muestras acuosas. El análisis de los metales se llevó a cabo según procedimientos adaptados de Standard Methods¹ 3030 y 3120. Además, se determinó la concentración de sulfato en el RIL por análisis gravimétrico según procedimientos adaptados de Standard Methods¹ 4140.

Debido a que la planta minera proveedora del RIL descarga sus residuos a cuerpos de aguas fluviales se utilizó el D.S 90/00 para determinar los metales estudiados en el RIL, seleccionándose aquellos metales que superan las concentraciones máximas establecidas por esta norma, considerando la capacidad de dilución del cuerpo receptor.

Se realizaron estudios con el RIL en sistema de operación tipo batch y en continuo. Del primer tipo se efectuó, isoterma de adsorción al pH original del RIL y utilizando el valor de pH óptimo obtenido de los experimentos realizados con disoluciones sintéticas. Para el estudio en sistemas continuos se realizó una curva de ruptura del RIL.

¹ Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 20th Ed. APHA-AWWA, 1998.

2.4.6 Estudio de la capacidad de regeneración de la zeolita

En este estudio se evaluó la eficiencia de regeneración de la mordenita a través de una curva de desorción, la cual consiste en eluir los metales retenidos en la mordenita que ha sido empleada en la curva de ruptura del RIL y que se encontraba saturada con carga contaminante.

Para este efecto, se hizo circular a través de la columna rellena con zeolita empleada en la curva de ruptura del RIL una disolución de NaCl 2 N. Se espera que la alta concentración de iones Na^+ , desplace los cationes metálicos retenidos en la zeolita y de esta manera se promueva la formación de mordenita sódica. Posteriormente, la mordenita se lavó con agua destilada para retirar el exceso de iones cloruro y se realizó el test de cloruro de plata. La Figura 18, muestra el sistema de regeneración de la zeolita a escala de laboratorio.

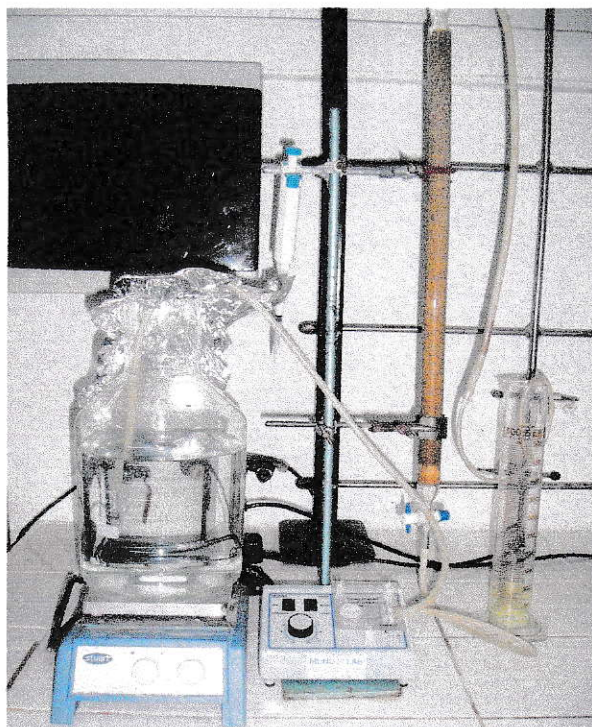


Figura 18: Sistema de regeneración zeolita a escala de laboratorio.

La Tabla 5, resume los estudios realizados con el RIL minero que incluyen estudios de remoción de metales y de regeneración de zeolita.

Tabla 5. Estudios realizados con RIL minero

Estudio	Metal²
Isoterma de adsorción	Cu ²⁺ ; Fe ²⁺ ; Pb ²⁺ , Zn ²⁺
Curva de ruptura	Cu ²⁺ ; Fe ²⁺ ; Pb ²⁺ , Zn ²⁺
Regeneración zeolita	Cu ²⁺ ; Fe ²⁺ ; Pb ²⁺ , Zn ²⁺

² De los cationes metálicos señalados se estudiaron aquellos que exceden las concentraciones máximas establecidas por D.S 90/00, considerando la capacidad de dilución del cuerpo receptor.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

A continuación se presentan los resultados obtenidos en los estudios desarrollados en este trabajo, en el mismo orden expuesto en la metodología.

3.1 Métodos de análisis

3.1.1 Límites de detección y cuantificación

Dentro de los criterios cuantitativos para seleccionar un método analítico y que dan un parámetro de calidad en la medición se encuentra el límite de detección, LOD, y límite de cuantificación, LOQ. El LOD, permite determinar la concentración mínima de analito que se puede detectar para un nivel de confianza dado y el LOQ, la concentración mínima de analito con la que pueden realizarse medidas cuantitativas. Estos parámetros se encuentran dados por las siguientes ecuaciones:

Límite de detección;

$$\text{LOD} = \frac{3s_b}{m} \quad (7)$$

Límite de cuantificación;

$$\text{LOQ} = \frac{10s_b}{m} \quad (8)$$

Donde, s_b corresponde a la desviación estándar del blanco y m a la pendiente de la curva de calibración para un analito particular.

La Tabla 6, especifica los límites de detección y cuantificación de los metales analizados mediante la técnica ASV, calculados a partir de las correspondientes curvas de calibración.

Tabla 6. Límites de detección cationes metálicos mediante ASV

Metal	Límite de detección [mg/L]	Límite de cuantificación [mg/L]
Cobre	0,006	0,02
Plomo	0,06	0,2
Zinc	0,09	0,3

Además, la validez de los resultados obtenidos en las mediciones mediante ASV está basada en: 1) Instrucciones del manual de funcionamiento del equipo 2) Uso de patrones certificados de los iones metálicos para la calibración del equipo 3) Medición en triplicado de cada muestra 4) Medición periódica de patrones durante el uso del equipo.

La Tabla 7, detalla los límites de detección y cuantificación de los metales analizados mediante la técnica EAA, estos valores fueron proporcionados por el laboratorio químico Carlos Latorre que efectuó estos análisis.

Tabla 7. Límites de detección cationes metálicos mediante EAA

Metal	Límite de detección [mg/L]	Límite de cuantificación [mg/L]
Cobre	0,05	0,2
Hierro	0,05	0,2
Plomo	0,05	0,2
Zinc	0,05	0,2

La validez de los resultados obtenidos en las mediciones mediante EAA esta basada en que el laboratorio químico Carlos Latorre tiene certificación ISO 9001/2000 para el análisis de metales desde muestras acuosas mediante EAA.

3.2 Caracterización fisicoquímica de la zeolita

Los análisis por difracción de rayos-X determinaron una composición mineralógica de 86% mordenita y 14% de cuarzo. Estos valores, indican que la zeolita utilizada presenta una alta pureza, ya que se observan contenidos zeolíticos superiores al 80%.

Los análisis mediante fluorescencia de rayos-X indican la siguiente composición química elemental de la mordenita utilizada en este trabajo.

Tabla 8. Composición química mordenita

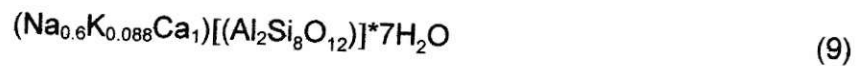
Componente	Porcentaje (%)
SiO ₂	68,50
Al ₂ O ₃	12,00
CaO	3,50
Fe ₂ O ₃	2,50
MgO	0,30
K ₂ O	0,52
Na ₂ O	2,20
LOI ¹	9,80
Total	99,61

¹Perdida por calcinación

Fuente: CETEM, BC Research.

La Tabla 8, muestra que la zeolita de tipo mordenita está compuesta principalmente por óxido de silicio (68,5 %), y óxido de aluminio (12 %), lo cual es una característica de los aluminosilicatos. A partir de los porcentajes obtenidos para estos elementos se obtiene una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 5,7, este valor se encuentra dentro de los informados en bibliografía para mordenita (Breck D. W. 1974).

La fórmula experimental informada para la mordenita utilizada en este trabajo corresponde a:



Esta fórmula, indica un bajo contenido de potasio y elevados contenidos de calcio y sodio. Estos dos últimos cationes, corresponden a los principales cationes de intercambio de la mordenita, lo cual se corrobora con los porcentajes mostrados para estos a metales alcalinos en la Tabla 8.

Al comparar la composición química de la mordenita chilena, con los reportados en bibliografía para mordenita proveniente de otra región del mundo, específicamente Nueva Zelandia, se encuentran similitudes en las proporciones de los metales alcalinos presentes en ambas zeolitas (Mumpton F.A. y Fishman P.H., 1977).

A partir del análisis químico de la zeolita, es posible obtener la capacidad de intercambio catiónica (Pabalan R.T. 1994), cuyo valor informado para la mordenita chilena corresponde a 1,47 meq/g y 1,56 meq/g, para granulometría de 3 mm y 325 mesh, respectivamente.

Este valor corresponde a la capacidad de intercambio catiónica teórica de la mordenita, sin embargo, dicho valor es muy difícil de alcanzar en la práctica debido a que algunos de los cationes de las zeolitas no pueden ser removidos de su estructura, ya sea por sus fuerzas de enlace o por que son parte de las impurezas del material y no pueden ser intercambiados (Inglezakis V.J., 2005). En este trabajo, se utiliza el término capacidad de remoción para cuantificar la cantidad de un catión particular que es capaz de remover una masa de zeolita, desde disolución acuosa, bajo condiciones específicas de operación y se expresa en unidades de mg/g o meq/g.

La Figura 19, corresponde a una imagen de la topografía de mordenita utilizando la técnica de micrografía electrónica de barrido, SEM.

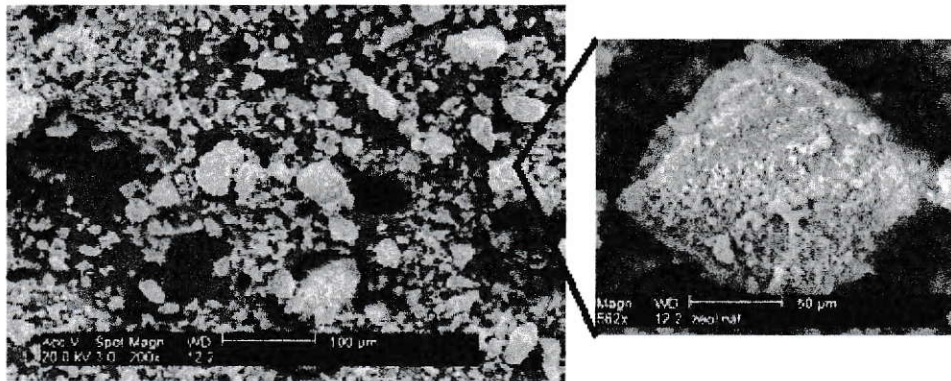


Figura 19: Imagen de la topografía de mordenita.

La Figura 19, revela las características cristalinicas de la mordenita, este ordenamiento tridimensional definido le confiere propiedades únicas a estos minerales, como la de actuar como verdaderos tamices moleculares. Además, en sólidos cristalinicos la distribución espacial de los átomos permite la formación de una estructura microporosa de elevada superficie interna, conformada por canales y cavidades.

El tamaño de abertura de poros de estas cavidades y canales son de gran importancia en los procesos de adsorción e intercambio iónico ya que permite la transferencia de materia entre el espacio intracristalino y el medio que lo rodea.

En literatura, se encuentra que la mordenita consta de 2 tipos de canales: (i) Los canales principales, accesibles a través de anillos de oxígeno de 12 miembros, con una abertura de poros de 7,0 x 6,5 Å (ii) Canales pequeños, a menudo llamados side-pockets, que incluye anillos de oxígeno de ocho miembros con abertura de poros de 3,4 x 4,8 Å (Macedo J. y col. 2004).

En las operaciones de separación sólido-líquido, el área superficial específica del sólido es de gran importancia. Este parámetro, es la suma de la superficie externa más la superficie interna, formada por las paredes de los poros, hendiduras y cavidades del material poroso. La medida de esta área se basa en la fisisorción de un soluto sobre el sólido como una monocapa de adsorbato. Si se conoce el área de una molécula de adsorbato, se puede calcular el área superficial del sólido midiendo el número de moléculas de soluto adsorbidas.

El área superficial específica determinada para mordenita utilizada en este trabajo es de 48,1 m²/g, este valor es significativamente menor que el informado para distintas clases de zeolitas con valores superiores a 100 m²/g (Da Luz, 1995). Sin embargo, existe un estudio que ha reportado que para una misma mordenita, de tamaño de partícula 0,150 mm se determinaron valores de área superficial significativamente distintos de 55 m²/g y 177 m²/g, utilizando el método de adsorción de azul de metileno y gas nitrógeno, respectivamente (Englert A.H. y Rubio J., 2005).

La discrepancia entre los valores de área superficial específica obtenidos por ambos métodos, se puede explicar por las áreas de la sección transversal de los adsorbatos utilizados, para N_2 $0,162 \text{ nm}^2\text{molecula}^{-1}$ y azul de metileno $1,08 \text{ nm}^2\text{molecula}^{-1}$. Estos valores, hacen que la accesibilidad del adsorbato dentro de los poros de la zeolita sea muy diferente, y por lo tanto, se obtienen áreas superficiales distintas. Este estudio junto con otros, (Van den Hul y col. 1968) da cuenta que las mediciones de área superficial específica son usualmente dependiente del método de medición seleccionado.

Para determinar el área superficial específica de la mordenita empleada en este trabajo, se utilizó el método de adsorción de azul de metileno. Al comparar el área específica obtenida experimentalmente y el informado en literatura con este método se encuentra que ambos valores son similares, es decir, $48,1 \text{ m}^2/\text{g}$ y $55 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente.

En las mediciones picnométricas se obtiene para un diámetro de partícula menor a 1 mm un valor de densidad real de $1,93 \text{ g}/\text{cm}^3$ y para un diámetro de partícula entre 3,35-4,75 de $2,02 \text{ g}/\text{cm}^3$. Estos valores, se encuentran dentro de los reportados en bibliografía para la mordenita, cuyos valores fluctúan entre $1,70 - 2,13 \text{ g}/\text{cm}^3$ (Breck D. W. 1974).

3.3 Acondicionamiento de zeolita

Los resultados obtenidos en la etapa de acondicionamiento, se expresan como porcentaje de remoción del metal, (% R), desde la fase acuosa hacia la sólida. El criterio de selección del tamaño de partícula y de la disolución acondicionadora, se basa en comparar los porcentajes de remoción de los metales, obtenidos bajo las mismas condiciones experimentales de operación. Seleccionándose, aquellas condiciones con que se alcanzan los valores más altos de remoción. El porcentaje de remoción se obtiene según la siguiente ecuación:

$$\%R = \frac{C_0 - C_f}{C_0} * 100 \quad (10)$$

Donde, C_0 , representa la concentración inicial del metal en la fase acuosa y C_f , la concentración del metal en la fase acuosa, transcurrido un determinado tiempo de contacto entre el metal y la zeolita.

3.3.2 Selección del tamaño de partícula de la zeolita

La capacidad que presentan las zeolitas naturales para retener iones en su superficie, se atribuye principalmente a procesos de intercambio iónico y adsorción. Durante estos procesos, los iones intercambiables de la estructura de la zeolita pasan a la disolución y los cationes metálicos de la disolución difunden a través de los poros y son retenidos en la superficie externa e interna de la zeolita. Debido a que una disminución en el tamaño de la partícula, involucra un aumento del área superficial expuesta a la disolución contaminante, se consideró importante evaluar esta variable en la remoción de metales.

La Figura 20, muestra los resultados obtenidos en la remoción de cationes metálicos desde disoluciones sintéticas, utilizando mordenita natural de dos tamaños distintos correspondientes a 0,25-1 mm y 3,35-4,75 mm, respectivamente.

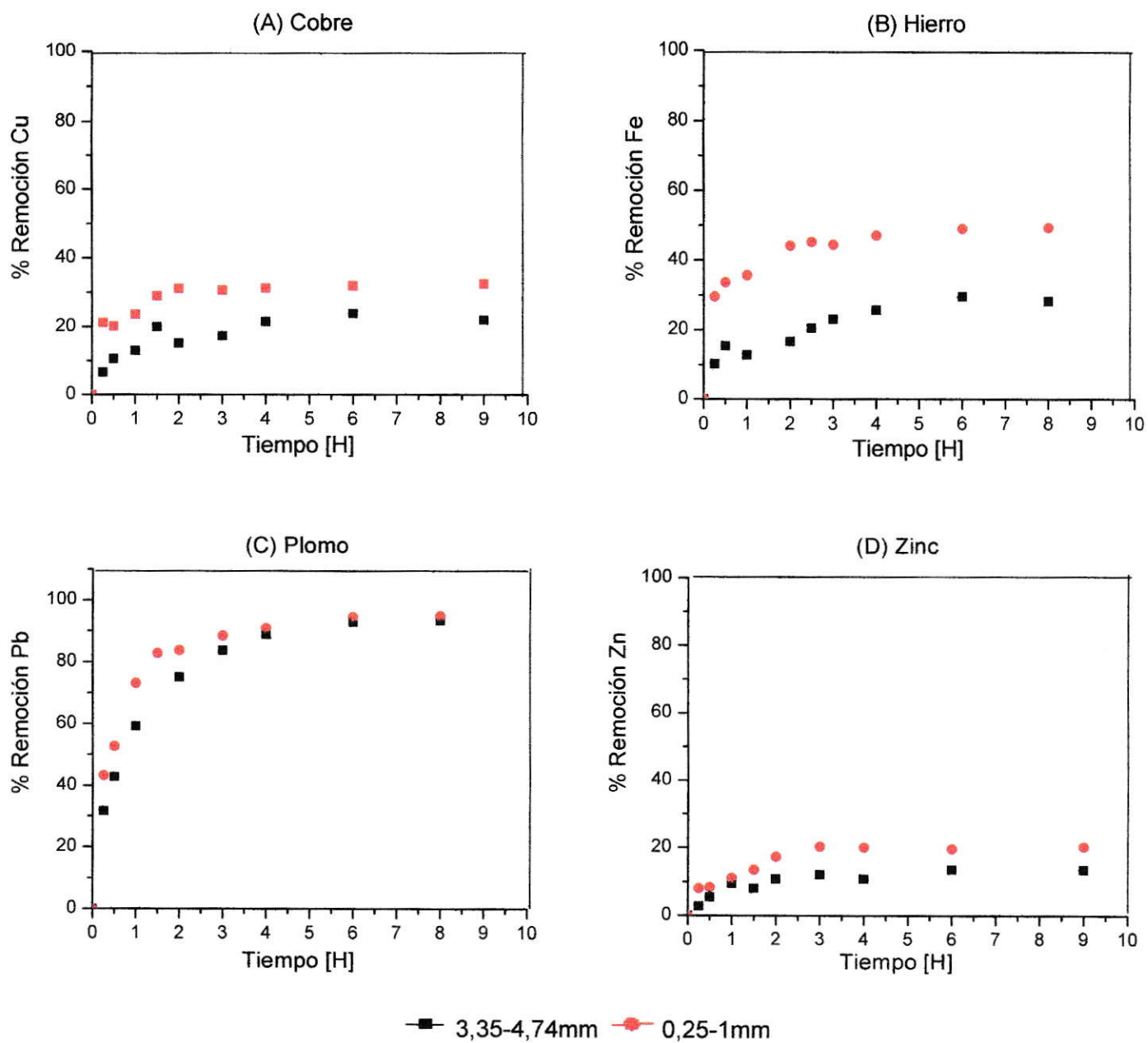


Figura 20: Efecto del tamaño de partícula en función del tiempo de equilibrio.

C_0 : 2000 mg/L para Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} y C_0 : 800 mg/L para Fe^{2+} ; V: 50 mL; m_z : 5 g

Para determinar si existe un efecto en la remoción de los metales al disminuir el tamaño de partícula de la zeolita se comparan los porcentajes de remoción, obtenidos para ambos tamaños de partícula, una vez que éstos han alcanzado un valor constante en el tiempo.

En la Figura 20, se observa que los porcentajes de remoción del plomo presentan valores similares utilizando ambos tamaños de partículas, obteniéndose para este metal una remoción cercana al 90%. En el caso de hierro, cobre y zinc se observa que la disminución en el tamaño de partícula conlleva a un incremento en los porcentajes de remoción de estos metales, sin embargo, este comportamiento varía dependiendo del metal, obteniéndose incrementos de 20%, 10% y 8% para hierro, cobre y zinc, respectivamente.

Para explicar el comportamiento observado se considerará una geometría esférica de las partículas, en este caso, el área externa se incrementa considerablemente cuando se disminuye el diámetro de las partículas. Mientras que, el área interna presenta una mayor exposición de sus poros, pero no cambios significativos en su volumen (Colella C. 1996), por tanto, una variación de tamaño de la partícula afecta principalmente la superficie externa de la zeolita. A partir de lo anterior, se puede inferir que como el plomo presenta un comportamiento similar para ambos tamaños de partículas, la superficie externa del mineral tiene una mínima implicancia en su remoción desde disoluciones acuosas, y que los sitios de intercambio localizados dentro de los microporos, son los principales responsables de la retención del metal.

Para el hierro, se observa un comportamiento diferente, obteniéndose un incremento en la remoción del 20%, con la disminución del tamaño de partícula, lo cual indicaría que éste metal presenta una alta retención a nivel superficial. Esto se puede explicar, debido a que este catión forma una amplia variedad de complejos en disolución acuosa, por lo cual presentaría impedimentos estéricos para difundir dentro de los poros, y cavidades de la mordenita (Sheta A. 2003; Inglezakis V. y col. 2004).

Por otra parte, para el cobre y zinc se obtuvieron incrementos en los porcentajes de remoción similares y que no superan el 10%, por lo cual la retención de estos metales ocurriría principalmente a nivel superficial, sin embargo, se puede decir que existe una retención de ambos metales en la estructura interna del mineral ya que la disminución en el tamaño de partícula incremento el porcentaje de remoción.

Además, se observa que el tiempo necesario para alcanzar valores constantes de porcentajes de remoción disminuye al utilizar zeolita del menor tamaño, esto se puede explicar debido a que la disminución de tamaño de partícula incrementa el área superficial, por tanto, las cavidades y poros de la zeolita se ven más expuestos a la fase acuosa y los iones pueden difundir más fácilmente a través de estas microporosidades.

De este estudio, se obtiene que los mayores porcentajes de remoción de metales se consiguen al utilizar mordenita de tamaño 0,25-1 mm. Además, se disminuye el tiempo de contacto entre la zeolita y el metal en disolución, necesario para alcanzar porcentajes de remoción constantes. Por lo anterior, se selecciona mordenita de tamaño 0,25-1 mm para llevar a cabo las posteriores pruebas de remoción de cationes metálicos desde disoluciones acuosas.

3.3.3 Selección de la disolución acondicionadora

Posterior al acondicionamiento físico, en el cual se selecciono el tamaño de partícula de la zeolita, se prosiguió con un acondicionamiento químico. A continuación, se muestra los resultados para la remoción de metales que se obtuvieron al utilizar mordenita tratada con soluciones de HCl y NaCl, previo a realizar las pruebas de remoción.

La Figura 21, compara los resultados de remoción de metales que se obtuvieron con mordenita convertida a sus forma homoiónicas, esto es, mordenita protonada y mordenita sódica, con los obtenidos en la sección anterior para mordenita natural, es decir, sin acondicionamiento químico.

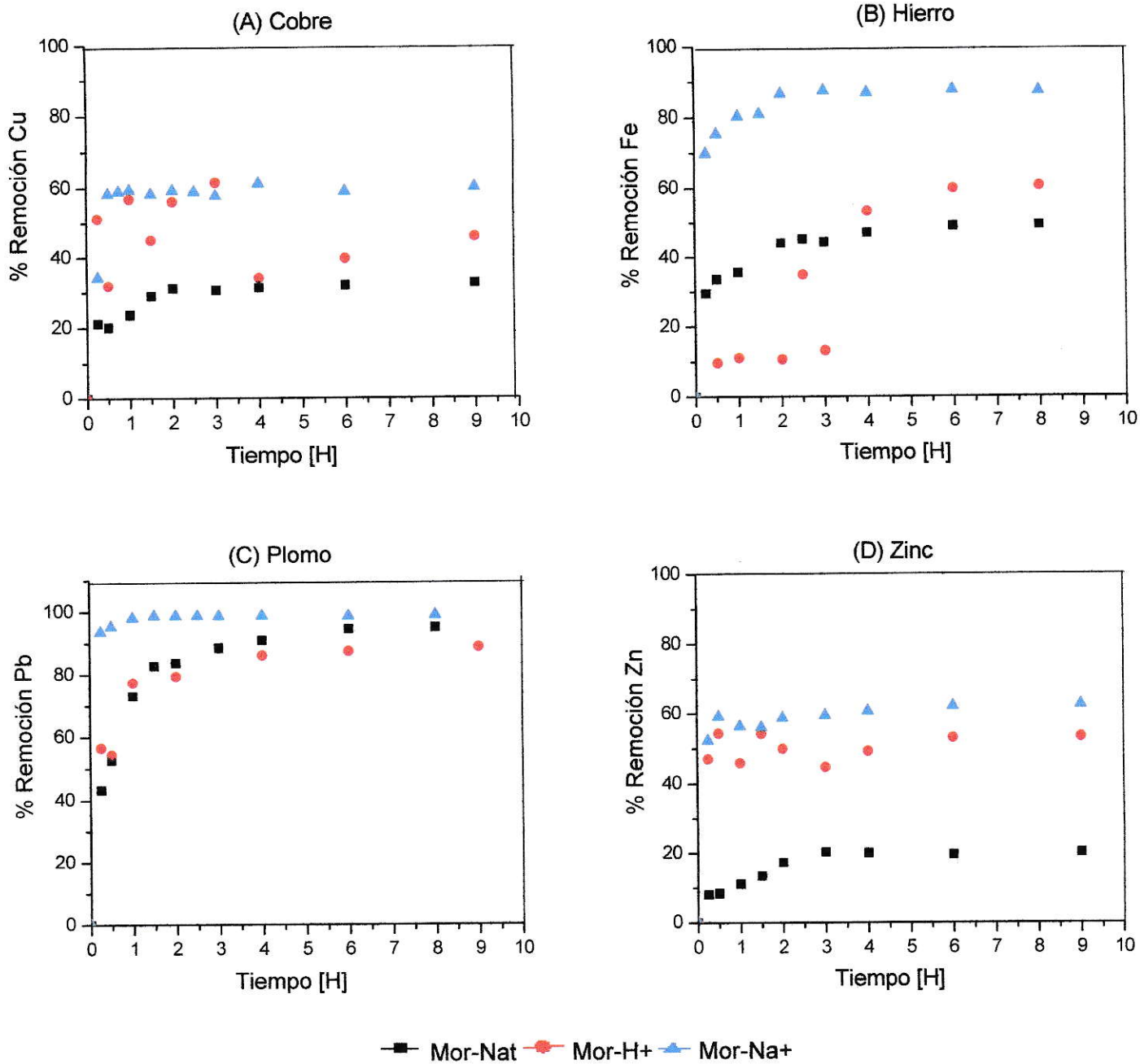


Figura 21: Efecto del acondicionamiento sobre la remoción de metales.

C_0 : 2000 mg/L; D_p : 0,25-1mm; V : 50 mL; m_2 : 5 g

La Figura 21, muestra que el tratamiento de la zeolita con disolución acondicionadora para convertirla a la forma homoionica, es decir, que los iones de intercambio nativos de la zeolita sean intercambiados por cationes H^+ y Na^+ , según corresponda, presenta un efecto en los porcentajes de remoción de los metales. Para el cobre, hierro y zinc, la utilización de mordenita en su forma sódica logra incrementar en más de un 30% los porcentajes de remoción de los metales desde disolución acuosa, respecto a la mordenita natural. Para el caso del plomo no se observa un efecto significativo, es decir, presenta porcentajes de remoción similares al utilizar zeolita en su forma sódica y natural.

Además, se observa que el tratamiento de la zeolita con disoluciones acondicionadoras presenta un efecto sobre el tiempo de equilibrio metal-zeolita, esto es, el tiempo de contacto necesario entre el metal en disolución y la zeolita para alcanzar valores constantes de remoción. La Figura 21, muestra que el tiempo de equilibrio se disminuye al utilizar mordenita sódica, respecto a la mordenita natural para todos los metales estudiados.

Una explicación a ambos efectos, es decir, el incremento en los porcentajes de remoción y la disminución en el tiempo de equilibrio metal-zeolita, se puede deber a que la mordenita natural posee en su estructura una variedad de iones nativos, principalmente, K^+ , Ca^{2+} y Na^+ . Según distintas investigaciones la afinidad de las zeolitas hacia estos cationes depende de su tamaño y energía de hidratación, encontrándose la siguiente serie de afinidad: $K^+ > Ca^{2+} > Na^+$ (Semmens M.J. y Klieve J.R. 1980; Zamzow H.J. y Murphy J.E. 1992).

Estudios sobre las condiciones de pretratamiento de un tipo de zeolita denominada clinoptilolita, demuestran que los cationes K^+ y Ca^{2+} son fuertemente atraídos por la zeolita, se requiere de exposiciones prolongadas a altas concentraciones de Na^+ para desplazar estos iones de la estructura de la zeolita. Debido a que los iones Ca^{2+} y K^+ son difíciles de intercambiar, los sitios ocupados por éstos cationes tienen una baja participación en los procesos de intercambio iónico.

La mordenita natural utilizada en este trabajo presenta altos contenidos de Ca^{2+} y en menor proporción de iones Na^+ , en su estructura, según lo descrito anteriormente, los iones Ca^{2+} son difíciles de intercambiar, por tanto, su contribución a los procesos de remoción de metales es baja, y por tanto, los iones Na^+ serían los cationes involucrados en los procesos de intercambio. Sin embargo, los iones Na^+ corresponden solo a una fracción de los cationes intercambiables, lo cual puede explicar los bajos porcentajes de remoción que se obtienen con mordenita en su forma natural.

Lo anterior, concuerda con los altos porcentajes de remoción de metales que se obtienen al utilizar mordenita sódica, ya que aún cuando la zeolita presenta afinidad hacia el sodio, estos iones pueden intercambiarse fácilmente con los cationes metálicos presentes en disolución acuosa.

La Figura 21, muestra que las curvas de remoción para cobre y hierro utilizando mordenita protonada presentan un comportamiento diferente a las obtenidas para mordenita sódica y natural, esto es, no se logra establecer el tiempo de equilibrio bajo las condiciones experimentales del estudio, observándose una alta dispersión de los puntos.

Para el caso del plomo y zinc, se observa una tendencia a alcanzar el equilibrio a tiempos de contactos similares a los obtenidos con mordenita natural. Cabe señalar que las pruebas de remoción utilizando mordenita protonada se repitieron cuatro veces y se continuó observando el mismo comportamiento, el cual concuerda con el obtenido en algunos estudios (Cerjan-Stefanovic S. y col. 1996; Macedo J.L. y col. 2004). Para explicar el comportamiento obtenido cuando se utilizó mordenita protonada en las pruebas de remoción se deben considerar que el tratamiento con ácido produce: i) desaluminación de la zeolita ii) remoción de especies amorfas ocluidas en las cavidades de la zeolita. El primero de ellos, provoca pérdida de algunos sitios de intercambio de la zeolita ya que habría una destrucción parcial de su estructura y pérdida de cristalinidad.

Por otro lado, la eliminación de material amorfo provoca una limpieza de los canales y cavidades del mineral, con lo cual el espacio intracristalino puede verse incrementado. Los dos fenómenos mencionados anteriormente, pueden ocurrir indistintamente, de esta manera, en el caso de alcanzar el equilibrio metal-zeolita, se obtienen porcentajes de remoción mayor a los obtenidos con mordenita natural, pero a tiempos de contactos metal-zeolita elevados.

De este estudio, se obtiene que el acondicionamiento de mordenita con disolución de NaCl, antes de efectuar las pruebas de remoción, mejora de manera significativa la eficiencia de remoción de metales con respecto a la mordenita natural y protonada. Además, la mordenita sódica disminuye el tiempo de contacto requerido entre, la fase sólida y la fase acuosa, para alcanzar porcentajes de remoción constantes. Por lo anterior, se selecciona mordenita sódica para efectuar los siguientes estudios de remoción de cationes metálicos desde disoluciones sintéticas.

Los resultados que se obtuvieron en la etapa de acondicionamiento concuerdan con numerosas investigaciones, respecto a que se puede mejorar la capacidad de intercambio de las zeolitas, cuando éstas se someten a una etapa de acondicionamiento antes de efectuar las pruebas de remoción de metales. El propósito de este pretratamiento es realizar una limpieza profunda y convertir el mineral a la forma homoiónica, es decir, reemplazar sus cationes nativos por un solo tipo de ión intercambiable (Klieve J.R y Semmens, M.K. 1980; Semmens M.J y Martin W.P. 1988; Kesraoui-Ouki S. y col. 1993)

La disolución acondicionadora más utilizada es NaCl, cuyas concentraciones varían entre 0,5-2 N (Koon J.H y Semmens M.J. 1980; Klieve J.R y Semmens M.K. 1980; Semmens M.J y Martin W.P. 1988). Existen investigaciones que estudian los efectos de las condiciones de operación del pretratamiento de zeolitas en columnas de lecho fijo. Estos estudios señalan que la utilización de 10 a 20 volúmenes de lecho de disolución de NaCl de concentración 1 a 2 N, sería la más adecuada para el acondicionamiento de zeolitas (Inglezakis V.J. y col. 2001; Semmens M.J y Martin W.P. 1988). Además, otro estudio muestra que el acondicionamiento con soluciones de NaCl no afecta la estructura cristalina de las zeolitas (Kesraoui-Ouki S. y col. 1993). Lo anterior, corrobora que el uso de disolución de NaCl, es adecuada para acondicionar mordenita antes de efectuar pruebas de remoción de los iones metálicos.

3.4 Estudio de remoción de metales con muestras sintéticas

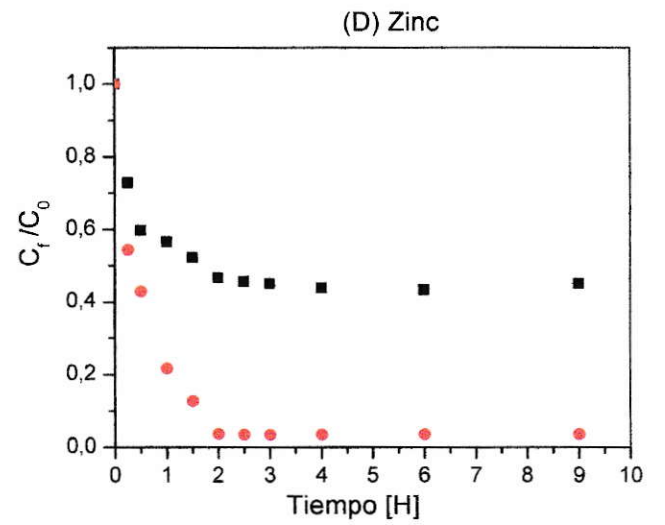
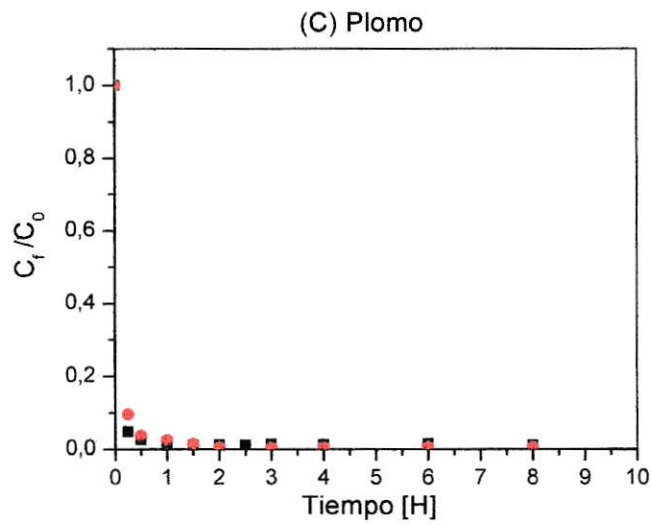
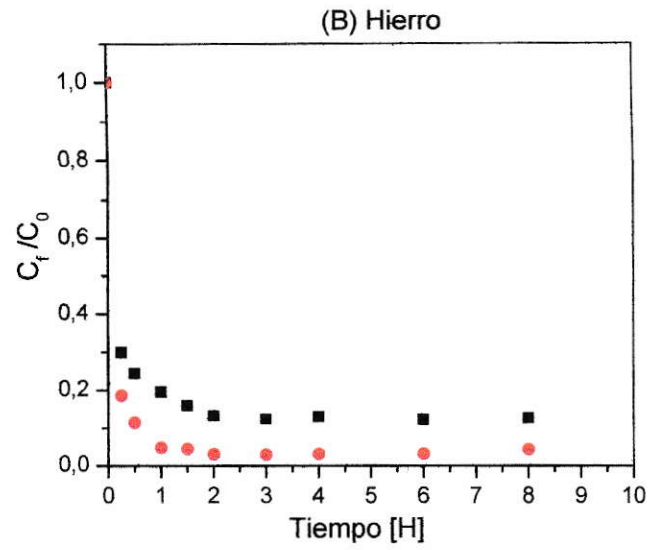
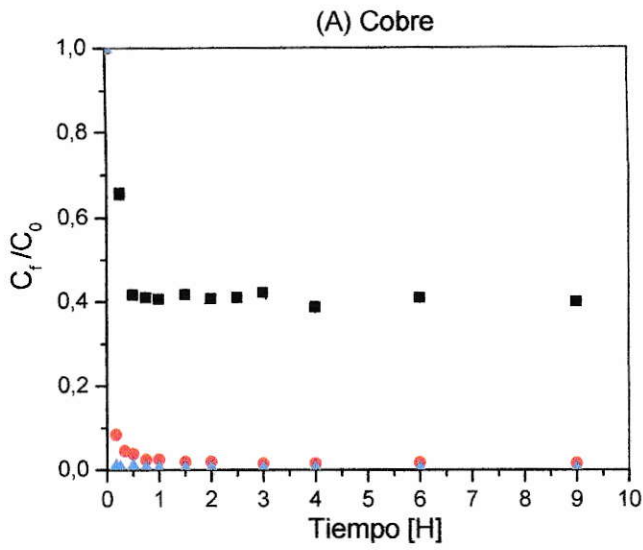
3.4.1 Estudios en operación tipo batch

3.4.1.1 Estudios en reactores con agitación

a) Efecto de la concentración en la capacidad de remoción del metal

Se estudio el efecto de la concentración inicial en la capacidad de remoción de Cu^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} desde disoluciones acuosas empleando mordenita sódica de tamaño 0,25-1mm. Las pruebas realizadas permitieron obtener cinéticas de remoción del metal al graficar el cociente de concentración C_f / C_0 en función del tiempo de contacto metal-zeolita. Donde C_0 , corresponde a la concentración inicial del metal y C_f , a la concentración final del metal en disolución, a un cierto tiempo de contacto entre metal-zeolita. La relación C_f / C_0 , da cuenta de la capacidad de la zeolita para remover metales desde disoluciones acuosas, cuyo valor máximo es la unidad. Valores cercanos a cero, indican una baja concentración del metal en disolución, lo que implica que la zeolita es capaz de remover eficientemente el metal. En caso contrario, es decir, valores próximos a la unidad, revelan que la concentración final del metal en disolución es similar a la concentración inicial ($C_f \cong C_0$) y la eficiencia de remoción es baja. Se utiliza la relación C_f / C_0 y no porcentajes de remoción, ya que para escalar parámetros de diseño a nivel industrial es inadecuado emplear términos en porcentajes.

Cabe señalar que en la etapa de acondicionamiento se expresaron los resultados en porcentajes de remoción ya que la finalidad del estudio era decidir el mejor pretratamiento al que debe ser sometida la zeolita antes de efectuar las pruebas de remoción de metales y no obtener parámetros de diseño. La Figura 22, muestra el efecto de la concentración inicial en las cinéticas de remoción de los distintos metales, utilizando mordenita sódica de tamaño 0,25-1 mm.



■ 2000 mg/L ● 400 mg/L ▲ 80 mg/L

Figura 22: Efecto de la concentración inicial en la remoción de los metales.

Dp: 0,25-1 mm; V: 50 mL; m_z : 5 g

En la Figura 22, se observa que para los cuatro metales estudiados la relación C_f/C_0 disminuye rápidamente en los primeros tiempos de contacto metal-zeolita para posteriormente alcanzar valores constantes. Este comportamiento indica una rápida disminución de la concentración del metal en la fase acuosa en los primeros minutos de contacto con la zeolita, seguido por un lento decrecimiento hasta que se alcanza una concentración constante a un tiempo de contacto denominado tiempo de equilibrio, T_{eq} . Este parámetro se establece cuando la velocidad de adsorción del soluto en el material adsorbente es igual a la velocidad de desorción, estableciéndose un equilibrio dinámico. En este punto, la concentración del metal permanece prácticamente constante y se denomina concentración de equilibrio, C_{eq} .

El tiempo de equilibrio es un parámetro importante a considerar en el diseño de operaciones de separación sólido-líquido. Esta variable, permite establecer el tiempo de contacto mínimo entre metal-zeolita necesario para alcanzar el equilibrio y definir el caudal al cual circula la disolución contaminante en operaciones en columna de lecho fijo. Mientras menor sea el tiempo de equilibrio, el caudal puede ser mayor y se puede tratar un mayor volumen de disolución contaminante, en un menor tiempo.

En la Figura 22, se observa que el tiempo de equilibrio metal-zeolita no varía significativamente cuando la concentración del metal disminuye a 1/5 de su valor, es decir, de 2000 a 400 mg/L para Cu^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} y de 800 a 160 mg/L para Fe^{2+} , en el cobre también se estudio una disminución de concentración de 2000-80 mg/L. Para los cuatro metales estudiados los valores de T_{eq} permanecen prácticamente constante obteniéndose los siguientes valores: Cobre 30 min; plomo 30 min; hierro 90 min y zinc 120 min.

Los resultados obtenidos en las curvas cinéticas muestran una independencia del tiempo de equilibrio con respecto a la concentración inicial del metal. Lo anterior, permite establecer un valor específico para esta variable independiente de la carga contaminante de la disolución a tratar, y por tanto, utilizar los valores obtenidos a escala de laboratorio como parámetros de de diseño a escala industrial.

En la Figura 22, se observa que la variación en la concentración inicial del metal tiene un efecto en la relación C_f/C_0 , para los metales estudiados a excepción del plomo. En efecto, una disminución en la concentración inicial de 4 veces, es decir, de 2000 mg/L a 400 mg/L reduce la relación C_f/C_0 a valores inferiores a 0,2, indicando una alta remoción de los metales desde la fase acuosa. En el caso del plomo, se obtuvo un comportamiento similar en las cinéticas de remoción para las concentraciones estudiadas, es decir, se observa una alta remoción de este metal con un valor de C_f/C_0 menor a 0,1 en el equilibrio. Lo anterior, da cuenta que la mordenita utilizada es capaz de remover eficientemente un amplio rango de concentración de iones Pb^{2+} desde disolución acuosa.

b) Efecto del pH de la disolución contaminante en la capacidad de remoción del metal

Se estudio el efecto del pH de la disolución contaminante en la capacidad de remoción de los cationes metálicos desde disolución acuosa utilizando mordenita de tamaño 0,25-1mm. Esta variable influye en los equilibrios de hidrólisis de los iones en disolución determinando la forma química en que se encuentran los metales en la fase acuosa (Petrus R. Warchol J.K. 2005).

Por lo tanto, el pH del medio puede afectar los procesos de intercambio iónico y adsorción que ocurren en la superficie de la zeolita.

El estudio realizado permitió la construcción de curvas denominadas isotermas de adsorción que muestran la relación entre la cantidad de metal adsorbido por unidad de masa de mordenita y su concentración de equilibrio en disolución. El metal adsorbido por unidad de masa de mordenita corresponde a la capacidad de remoción de la zeolita, W , expresada en mg del metal/g de zeolita y esta dada por la siguiente ecuación:

$$W = (C_0 - C_{eq}) \cdot \frac{V}{m} \quad (11)$$

Donde, C_0 representa la concentración inicial del metal en la fase acuosa, C_{eq} , la concentración de equilibrio en la fase acuosa, V el volumen del metal y m la masa de zeolita.

La Figura 23, detalla las isotermas de adsorción obtenidas para los cuatro metales estudiados a tres valores de pH distintos.

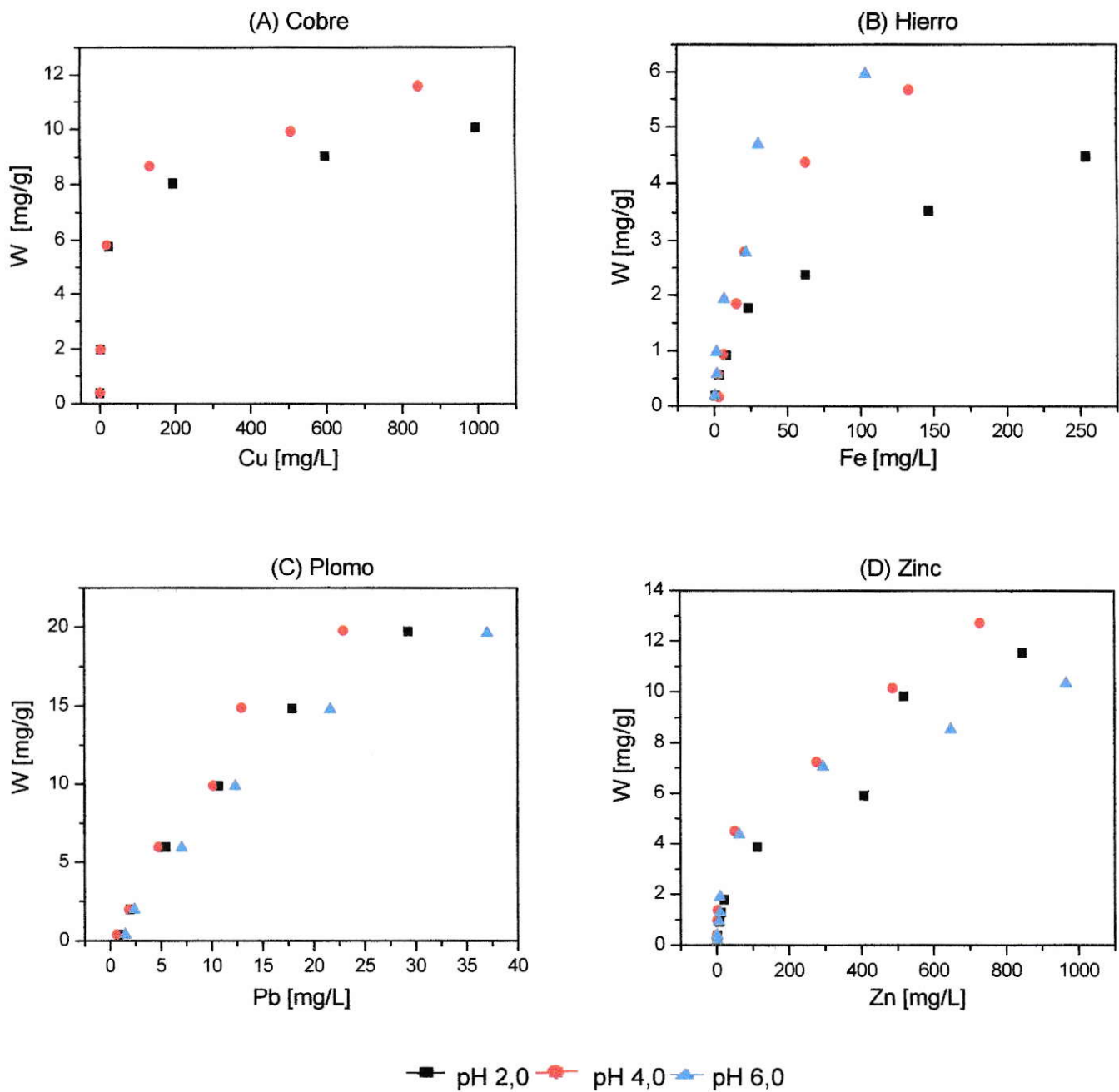


Figura 23: Efecto del pH de la disolución contaminante en la remoción de metales.

C_0 : 40-2000 mg/L Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} ; C_0 : 20-700 mg/L Fe^{2+} ; D_p : 0,25-1 mm;

V : 50 mL; m_z : 5 g

En la Figura 23, se observa que el pH de la disolución contaminante tiene una influencia sobre la capacidad de remoción de metales desde disolución acuosa. En efecto, al comparar las isotermas de adsorción de cada metal para el rango de pH estudiado se obtienen distintos valores de capacidad de remoción.

La Tabla 9, detalla los valores de capacidad de remoción máxima, $W_{m\acute{a}x}$, que se obtuvieron para cada metal a los distintos valores de pH estudiados.

Tabla 9. Capacidad de remoción máxima en función del pH

Metal	$W_{m\acute{a}x}$ [mg/g]		
	pH 2,0	pH 4,0	pH 6,0
Cobre	10,03	11,55	-
Hierro	4,45	5,66	5,96
Plomo	19,71	19,77	19,63
Zinc	11,54	12,72	10,34

La Tabla 9, señala que la capacidad de remoción máxima de la mordenita depende del tipo de metal y el pH del medio. A partir de los valores de $W_{m\acute{a}x}$ se establece que para los cationes metálicos estudiados los mejores resultados se obtienen a pH 4,0.

Numerosos estudios utilizan isotermas de adsorción obtenidas bajo las mismas condiciones experimentales para establecer la afinidad de la zeolita por distintos cationes.

En este trabajo se utiliza los valores de $W_{\text{máx}}$ obtenidos a partir de la isoterma de adsorción a pH 4,0 para determinar la afinidad de la mordenita por los metales estudiados, obteniéndose a igualdad de condiciones experimentales la serie de afinidad, $\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$. Este resultado puede estar determinado por factores que influyen en procesos de retención de iones metálicos en la estructura de la zeolita como: densidad de carga, energía de hidratación y radio iónico del metal (Breck D. W. 1974; Erdem E. y col. 2004).

En la Tabla 9, se muestra que los mayores valores de $W_{\text{máx}}$ se obtienen para el Pb^{+2} y que estos valores son similares para el rango de pH estudiado, lo cual indica una elevada afinidad de la mordenita por este metal. Este resultado concuerda con los obtenidos en otros estudios, en los que se explica la alta afinidad de las zeolitas hacia el Pb^{+2} debido principalmente a dos factores: i) El pequeño radio de hidratación que posee este metal, lo cual le permite difundir fácilmente dentro de las cavidades de la zeolita ii) Las zeolitas que tienen campo iónico débil, como es el caso de la mordenita, prefieren cationes con baja energía de hidratación como el plomo (Zamzow H.J. y Murphy J.E. 1992).

Los menores valores de capacidad de remoción obtenidos a pH 2,0 se puede atribuir a que el protón, H^+ , presenta una alta afinidad por los sitios de intercambio de la zeolita, lo que implica que en disoluciones ácidas, los iones H^+ compiten fuertemente con los cationes metálicos en disolución (Cerjan-Stefanovic S. y col. 1996; Trgo M. y Peric J. 2003). Además, a pH muy ácidos se produce desaluminación de la zeolita y se pierden sitios de intercambio lo que disminuye la capacidad de remoción de la zeolita. Resultados similares se han obtenido en estudios para cationes metálicos a pH ácido (Dal Bosco S. y col. 2005).

Respecto a las isoterma de adsorción obtenidas a pH 6,0 los menores valores de $W_{\text{máx}}$ obtenidos para el Zn^{2+} y Pb^{2+} , probablemente se debe a que en medio acuoso con pH cercanos a la neutralidad estos metales forman hidróxidos que precipitan en disolución (Vaca-Mier M. y col. 2001; Bektas N.y col. 2004). A altas concentraciones precipita una mayor cantidad de hidróxido que a bajas concentraciones, lo cual puede obstruir los poros de la zeolita y disminuir la capacidad de remoción de la zeolita .

En el caso de Fe^{2+} , no se observó una disminución en los valores de $W_{\text{máx}}$ posiblemente debido a que se estudio un rango de concentración inicial bastante menores que para el caso del Zn^{2+} y Pb^{2+} , por lo cual la precipitación de las especies hidróxidos pudiese no ser lo suficientemente alta como para obstruir los canales de la zeolita. La isoterma de adsorción de cobre a pH 6,0 no se realizó debido a problemas experimentales.

Los resultados obtenidos anteriormente señalan que la capacidad de remoción de la mordenita se ve afectada por el tipo de metal y pH del medio. Para los metales estudiados se obtuvo que un valor de pH 4,0 es óptimo para la remoción de los cationes metálicos desde disoluciones acuosas.

c) Estudios de remoción para una mezcla de Cu^{2+} y Pb^{2+}

Los estudios presentados hasta ahora, muestran la capacidad de la mordenita para remover cationes metálicos cuando éstos se encuentran de forma individual en disolución acuosa, sin embargo, en matrices reales se encuentran mezclas de metales.

Para estudiar el efecto de la presencia de más de un metal en disolución acuosa en la capacidad de remoción de la mordenita se realizó un estudio de remoción para una mezcla binaria. La Figura 24, muestran las cinéticas de remoción de obtenidas para Cu^{2+} y Pb^{2+} , cuando cada metal se encuentra de forma individual y para un sistema binario de Cu^{2+}/Pb^{2+} en disolución acuosa utilizando mordenita sódica. Se presentan los resultados de cobre y plomo de forma separada por efectos prácticos, es decir, para que las curvas se distingan claramente una de otra.

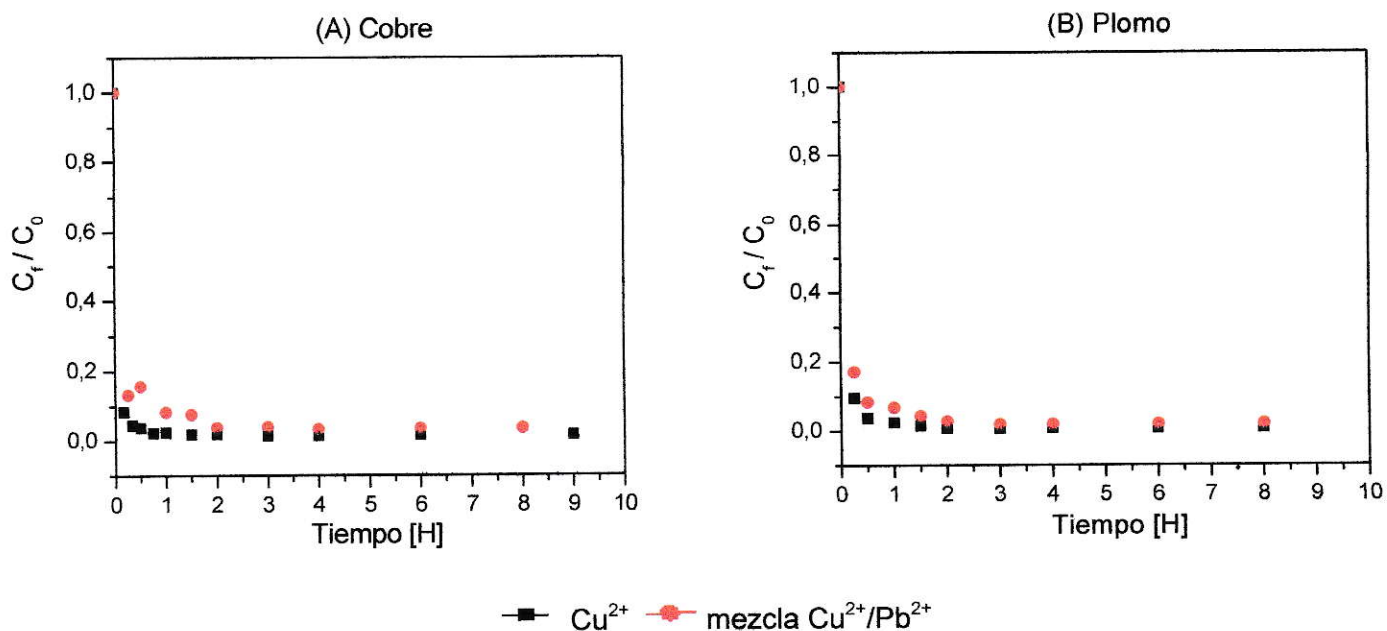


Figura 24: Efecto de competencia de metales en la capacidad de remoción.

C_0 : 400 mg/L; D_p : 0,25-1 mm; V : 50 mL; m_z : 5 g

En la Figura 24, se observa que una vez alcanzado el tiempo de equilibrio la capacidad de remoción presenta un comportamiento similar, para los metales individuales y para la mezcla Cu^{2+}/Pb^{2+} en disolución. El tiempo de equilibrio del plomo prácticamente no se ve afectado por la presencia de cobre, por lo cual, se corrobora la alta afinidad de la mordenita hacia el Pb^{2+} , encontrada experimentalmente en las pruebas anteriores y reportada en bibliografía (Petrus R. y Warchol J. K. 2005). Sin embargo, se observa un incremento en el tiempo de equilibrio del cobre de 30 min a 2 H cuando los metales se encuentran en forma simultánea en disolución. Este resultado probablemente se deba a la elevada afinidad de la mordenita por el plomo y, por tanto, los sitios activos de la zeolita son ocupados primeramente por estos iones.

Los resultados obtenidos en las curvas cinéticas muestran una independencia del tiempo de equilibrio con respecto a la concentración inicial del metal. Lo anterior, permite establecer un valor específico para esta variable independiente de la carga contaminante de la disolución a tratar, y por tanto, utilizar los valores obtenidos a escala de laboratorio como parámetros de de diseño a escala industrial.

En la Figura 22, se observa que la variación en la concentración inicial del metal tiene un efecto en la relación C_f/C_0 , para los metales estudiados a excepción del plomo. En efecto, una disminución en la concentración inicial de 4 veces, es decir, de 2000 mg/L a 400 mg/L reduce la relación C_f/C_0 a valores inferiores a 0,2, indicando una alta remoción de los metales desde la fase acuosa. En el caso del plomo, se obtuvo un comportamiento similar en las cinéticas de remoción para las concentraciones estudiadas, es decir, se observa una alta remoción de este metal con un valor de C_f/C_0 menor a 0,1 en el equilibrio. Lo anterior, da cuenta que la mordenita utilizada es capaz de remover eficientemente un amplio rango de concentración de iones Pb^{2+} desde disolución acuosa.

b) Efecto del pH de la disolución contaminante en la capacidad de remoción del metal

Se estudio el efecto del pH de la disolución contaminante en la capacidad de remoción de los cationes metálicos desde disolución acuosa utilizando mordenita de tamaño 0,25-1mm. Esta variable influye en los equilibrios de hidrólisis de los iones en disolución determinando la forma química en que se encuentran los metales en la fase acuosa (Petrus R. y Warchol J.K. 2005).

La afinidad de la zeolita por distintos cationes metálicos en disolución acuosa se puede explicar en términos de las energías de hidratación e interacciones electroestáticas entre el metal en disolución y la fase sólida (Colella C. 1996; Altin O. 1998). De acuerdo, al modelo para cationes divalentes desarrollado por Sherry (et. al 1969), si un intercambiador catiónico, como la zeolita, se coloca en contacto con una disolución que contiene diferentes sales metálicas, la afinidad del intercambiador por un metal sobre otro, depende de la diferencia en su energía libre de hidratación con los sitios intercambiadores del mineral (Alvarez-Ayuso E. y col. 2003).

En el caso de la mordenita, su campo iónico es relativamente bajo y las interacciones electrostáticas son de menor importancia que las energías libres de hidratación (Breck D.W. 1974). Según el modelo propuesto por Sherry (et. al 1969), los metales con alta energía libre de hidratación tienden a permanecer en la fase acuosa donde sus requerimientos de hidratación pueden ser cumplidos.

De acuerdo, a las siguiente energías libres de hidratación, $-498,7$ Kcal/g para el Cu^{2+} y $-357,8$ Kcal/g para Pb^{2+} , la afinidad de la mordenita hacia los metales estudiados sería, $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$, la cual concuerda con los resultados experimentales.

3.4.1.2. Estudios en columnas de lecho fijo

a) Eficiencia de etapa de Murphree

Esta prueba se diseñó utilizando los resultados de remoción de cobre obtenidos en reactores con agitación de la sección 3.4.1.1. A partir de éstos, se calculó el volumen de disolución contaminante que se puede tratar en una columna de lecho fijo, hasta alcanzar una concentración en el efluente fijada arbitrariamente.

La Figura 25, representa el sistema de operación en una etapa utilizado, en el cual una disolución de cobre se hace circular a través de la columna de lecho fijo, obteniéndose una disolución tratada. La Figura 25.b, corresponde a la isoterma de adsorción de cobre a pH 4,0 utilizada para el diseño del estudio en columna.

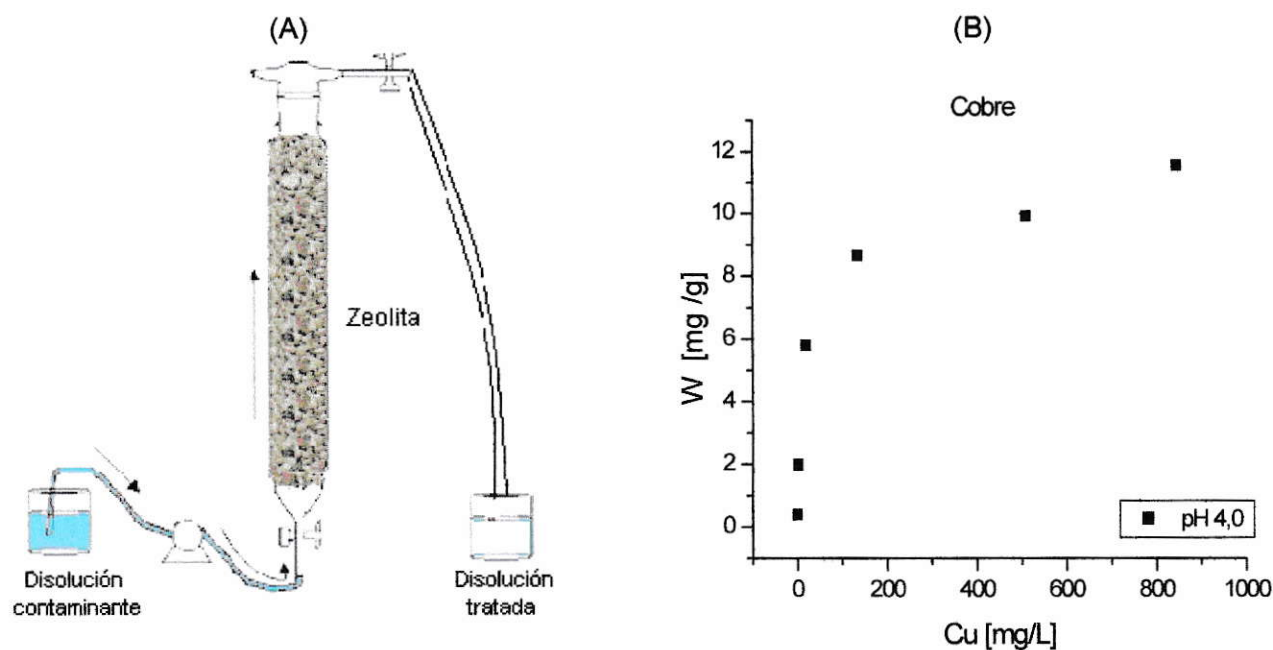


Figura 25: Esquema de operación en una etapa en columna de lecho fijo.

(A) Sistema de operación en columna (B) Isotherma de adsorción cobre a pH 4,0.

Considerando la adsorción en columna como una etapa ideal y que la Figura 25, es equivalente al esquema de la Figura 5, para describir el proceso de adsorción en columnas de lecho fijo se utilizaron las mismas siglas y ecuaciones explicadas en la sección 1.5.1, referida a operaciones de separación sólido-líquido en una sola etapa.

Se aplicó la ecuación 4 para calcular el volumen de saturación teórico, V_{ST} , es decir, el volumen de disolución de cobre que se puede tratar en la columna hasta alcanzar una concentración en el efluente inferior o igual a 3 mg/L. Este valor, se encuentra establecido por el D.S 90/00 para descarga de residuos líquidos a aguas submarinas y superficiales y se seleccionó debido a que la industria minera, proveedora del RIL que se utilizará en este trabajo, descarga sus efluentes a un estero.

Para calcular el volumen V_{ST} se reordeno la ecuación 4, obteniéndose la siguiente relación:

$$V_{ST} = S_s \frac{(Y_o - Y_1)}{(X_o - X_1)} \quad (12)$$

El parámetro $S_s = 250$ g corresponde a la masa de mordenita empaquetada en la columna. Las variables $X_o = 0$ y $Y_o = 90$ mg/L dan cuenta de la concentración inicial de cobre en el la zeolita y la disolución contaminante, respectivamente. Los valores $X_1 = 1,23$ mg/L e $Y_1 = 2,0$ mg/g, se obtuvieron de la isoterma de adsorción de cobre de la Figura 24.b, bajo el criterio que la concentración en el efluente debe ser inferior o igual a 3 mg/L. Aplicando los correspondientes valores en la ecuación 12, se calculó un volumen de saturación teórico, V_{ST} , de 1,6 L de disolución de cobre.

En pruebas a nivel de laboratorio, se obtuvo un volumen de saturación experimental, V_{SE} , de 1,1 L, este valor corresponde a la cantidad real de disolución contaminante que se trató en la columna hasta alcanzar el punto de saturación X_1 .

Los resultados indican que el volumen experimental, V_{SE} , es menor que el volumen teórico, V_{ST} , esta diferencia se puede atribuir a que para el cálculo de V_{ST} se asumió que el punto (X_1, Y_1) corresponde a un punto en equilibrio de la isoterma de adsorción, y el proceso de adsorción en la columna se considero como una etapa ideal. Sin embargo, puede que el tiempo de contacto metal-zeolita haya sido insuficiente, de manera que no se alcanzó el equilibrio, en este caso, la concentración final del metal en disolución y en la zeolita pertenecen a un punto que no se encuentra sobre la curva de equilibrio.

La desviación respecto al equilibrio se puede atribuir a que en este estudio, para calcular el caudal de operación de la columna de lecho fijo se utilizó el tiempo de equilibrio metal-zeolita determinado en reactores con agitación. En un reactor, las fases permanecen en agitación continua y las partículas de material adsorbente se encuentran expuestas completamente a la disolución contaminante, sin embargo, en una columna de lecho fijo el líquido fluye a través de las partículas de adsorbente y el tiempo de contacto metal-zeolita esta directamente relacionado con el caudal de operación. Además, en columna las partículas se encuentran empaquetadas lo que disminuye el área superficial expuesta a la disolución contaminante y el tiempo de contacto requerido para que la transferencia de masa entre fases alcance el equilibrio no necesariamente es equivalente al de reactores con agitación (Vaca-Mier M. y col. 2001). Lo anterior, puede explicar la diferencia entre el valor teórico y experimental del volumen de saturación y da cuenta que la proximidad al equilibrio depende de la eficiencia de la mezcla, tiempo de contacto y de la transferencia de masa entre fases.

Lo anterior, puede explicar la diferencia entre el valor teórico y experimental del volumen de saturación y da cuenta que la proximidad al equilibrio depende de la eficiencia de la mezcla, tiempo de contacto y de la transferencia de masa entre fases. Por lo tanto, en técnicas de separación sólido-líquido la selección del tipo de equipo a utilizar es de gran importancia y esta relacionada con la eficiencia de separación requerida.

A pesar de lo anterior, para simplificar el diseño de operación en etapas en procesos de adsorción e intercambio iónico, se puede suponer que las corrientes efluentes de cada etapa se encuentran en equilibrio, aun cuando experimentalmente se encuentra una desviación con respecto a éste. Para considerar esta desviación se aplica un factor de corrección que se puede calcular mediante la eficiencia de etapa de Murphree. Para calcular la eficiencia de etapa de Murphree de la columna de lecho fijo se aplicó la ecuación 5, obteniéndose un 70% de eficiencia.

Los procedimientos de cálculo de caudal de operación de la columna, volumen teórico de saturación y eficiencia de etapa de Murphree se detallan en anexo.

3.4.2 Estudios en operación tipo continuo

En la sección precedente, se obtuvo una eficiencia de etapa de Murphree de 70% para la columna de lecho fijo, lo que da cuenta de una desviación de los resultados experimentales con respecto a las condiciones ideales. Por lo tanto, se hace necesario aplicar un factor de corrección para utilizar los resultados obtenidos en reactores con agitación a los de operación en columnas ya que, por lo general, en estos sistemas no se logran alcanzar las condiciones de equilibrio. Aún cuando el método de diseño empleado es válido, por lo general, para el diseño de operación en columnas de lecho fijo se utiliza el método de escalamiento.

Este método consiste en realizar ensayos a nivel de laboratorio bajo condiciones similares a las de operación a escala real, con el propósito de obtener parámetros de diseño de columnas y es el que se utilizará en este trabajo.

a) Curva de ruptura

A continuación, se detallan los resultados obtenidos en un estudio de operación en continuo, denominada curva de ruptura, en la cual una disolución contaminante de cobre se hizo circular de forma continua en una columna de lecho fijo rellena con mordenita. Se monitoreó la concentración en el efluente en función del volumen tratado hasta que la concentración de salida fue similar a la concentración inicial o de entrada. La Tabla 10, resume las variables experimentales del estudio.

Tabla 10. Variables experimentales de curva de ruptura de cobre

Variable	Valor
Concentración inicial (C_0)	500 mg/L
	15,74 meq/L
pH	4,0
Masa zeolita (m_z)	240 g
Diámetro de partícula (D_p)	0,25-1 mm
Tiempo equilibrio (T_{eq})	30 min
Caudal (Q)	2 mL/min
Volumen de lecho (V_L)	300 mL
Densidad real (ρ_r)	1,93 g/mL
Densidad aparente (ρ_a)	0,85 g/mL
Porosidad de la zeolita (ε_z)	0,56
Diámetro columna (D_C)	2,5 cm
Longitud de lecho (H_T)	60 cm

Este estudio permitió corroborar el perfil de concentración teórico esperado cuando se hace circular disolución contaminante a través de una columna rellena con zeolita ya que se obtuvo una curva de ruptura similar a la de la Figura 6. La Figura 26, muestra la curva de ruptura obtenida para el cobre.

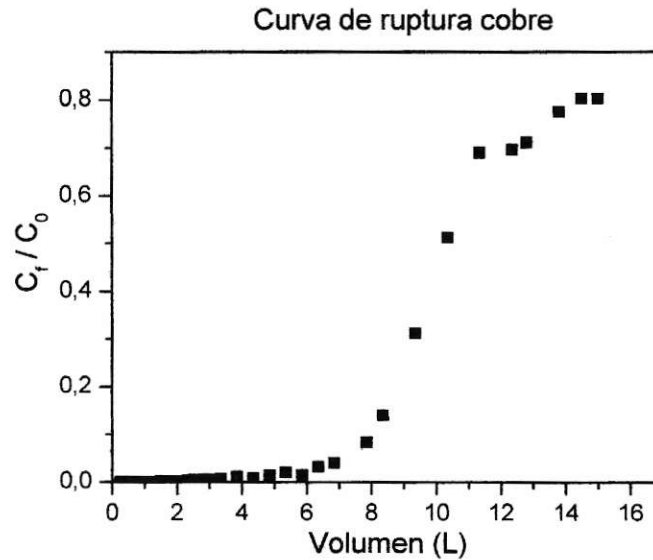


Figura 26: Curva de ruptura del cobre

C_0 : 500 mg/L; Q: 2 mL/min; Dp: 0,250-1mm; pH: 4,0; m_z :240 g

A partir del perfil de concentración de la Figura 26, se calcularon parámetros operacionales que se compararán con los obtenidos en muestras reales. Para el cálculo de dichos parámetros en este estudio se consideró una concentración de ruptura, C_r , en un punto de ruptura $C_f / C_0 = 0,1$. El punto de saturación se calculó considerando una concentración de saturación, C_s , cuando $C_f \approx C_0$.

La Tabla 11, detalla los parámetros operacionales establecidos a partir de curva de ruptura del cobre.

Tabla 11. Parámetros operacionales establecidos a partir de curva de ruptura del cobre

Parámetro	Valor
Concentración de ruptura (C_r)	50 mg/L
	1,57 meq/L
Volumen de ruptura (V_r)	4,15 L
Tiempo de ruptura (T_r)	2075 min
	34,58 H
Capacidad remoción hasta ruptura (W_r)	16,12 mg/g
	0,51 meq/g
Volumen de saturación (V_s)	7,42 L
Tiempo de saturación (T_s)	3710 min
	61,83 H
Capacidad remoción hasta saturación (W_s)	20,9 mg/g
	0,66 meq/g

3.5 Estudios de remoción de metales con RIL minero

Los estudios realizados con disoluciones sintéticas permitieron obtener parámetros óptimos de remoción de metales desde disoluciones acuosas, estos parámetros se utilizaron en el diseño de experimentos de remoción de cationes metálicos provenientes de un RIL de la planta La Cocinera de ENAMI-OVALLE. La Tabla 12, detalla los parámetros óptimos de remoción de metales que se obtuvieron en los estudios con muestras sintéticas.

Tabla 12. Parámetros óptimos de remoción de metales desde disoluciones acuosas

Parámetro		Especificación
Material adsorbente		Mordenita Sódica
Diámetro partícula		0,25-1 mm
pH disolución		4,0
Tiempo equilibrio	Cu ²⁺	30 min
	Fe ²⁺	90 min
	Pb ²⁺	30 min
	Zn ²⁺	120 min

3.5.1 Descripción planta La Cocinera de ENAMI

La planta La Cocinera de ENAMI-OVALLE se localiza en la IV Región del país su funcionamiento se remonta a los años 30 del siglo pasado y en la década de los años 60, pasó a ser parte de ENAMI.

La planta procesa minerales sulfurados y oxidados provenientes de distintas explotaciones mineras pequeñas y medianas, produciendo minerales con leyes de cobre entre 2 y 3%, en el caso de productos de fundición concentrados y precipitados, de 28% y 78% de ley, respectivamente. La Figura 27, muestra una vista panorámica de la planta La Cocinera de ENAMI.

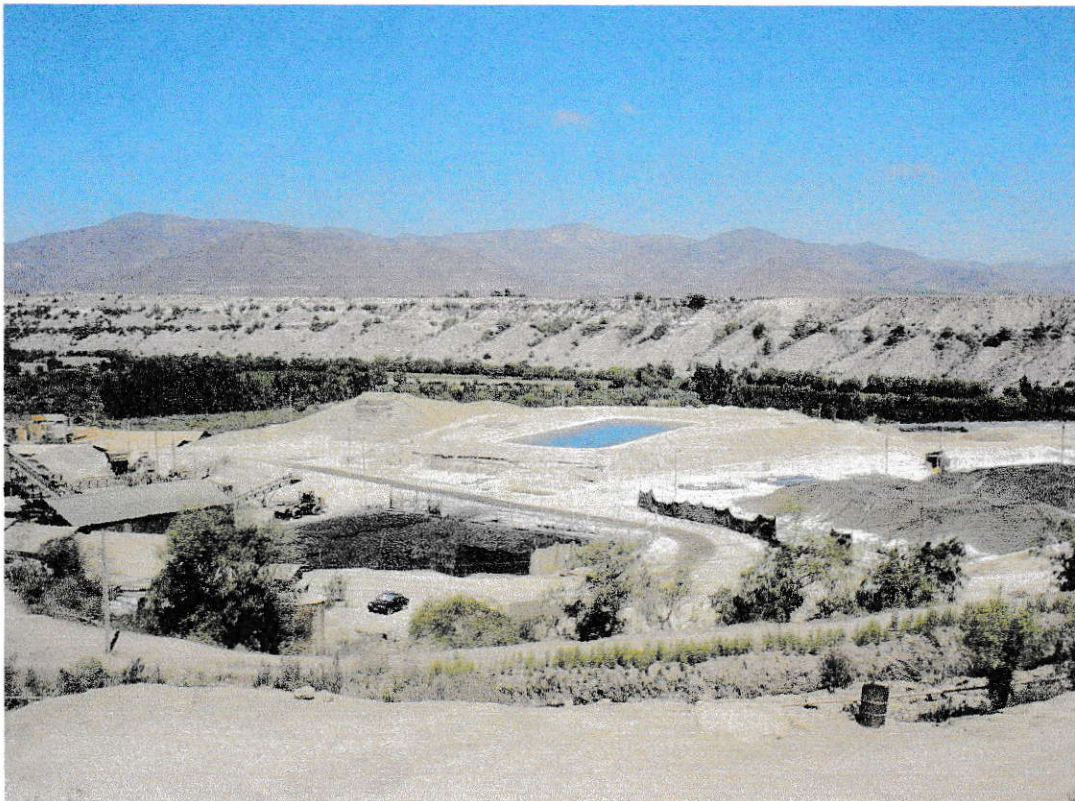


Figura 27: Vista panorámica de planta La Cocinera de ENAMI.

3.5.1.1 Situación actual planta La Cocinera de ENAMI

La planta La Cocinera, no presenta problemas de generación de RILes en su proceso industrial actual. Sin embargo, producto del acopio de minerales antiguos, se produce la lixiviación de aguas superficiales desde la base de la nueva faena hasta un estero ubicado aguas abajo. El agua en su recorrido a través del acopio de minerales, moviliza variados tipos de especies químicas entre las que destacan metales disueltos como: níquel, plomo, cadmio, hierro, cobre, aluminio entre otros, además grandes cantidades de sulfato. Las especies químicas lixiviadas provienen principalmente de la meteorización de metales sulfurados, de los que antiguamente se extraía cobre. La Figura 28, muestra una representación esquemática de la lixiviación de metales y sales desde la antigua zona de acopio de minerales hasta el estero "El Ingenio".

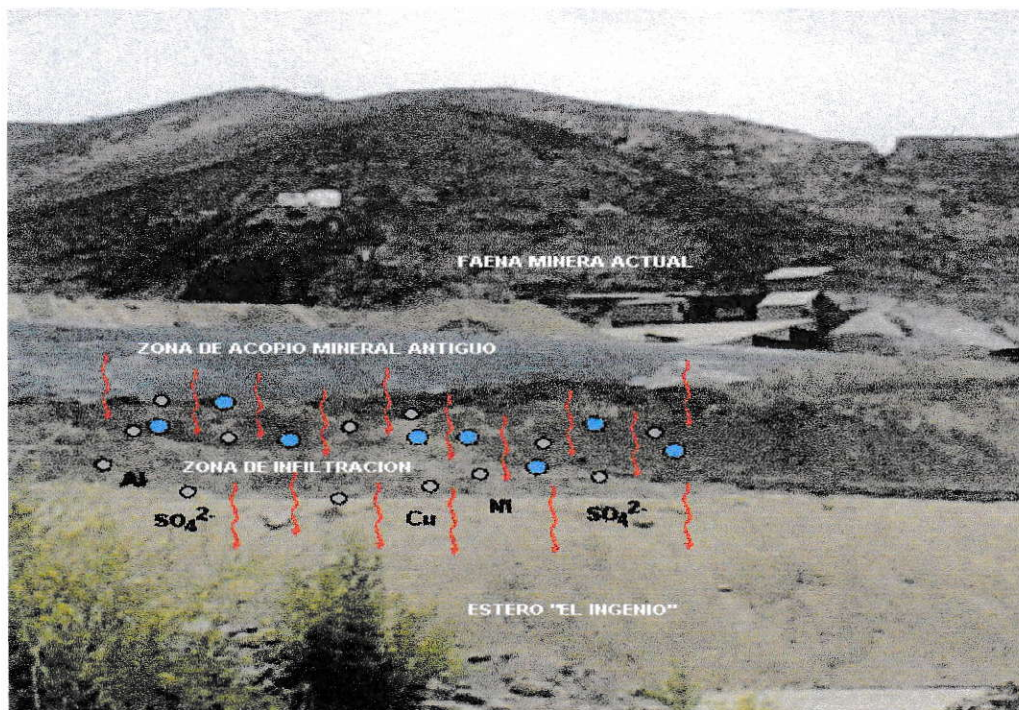


Figura 28. Esquema de lixiviación de iones metálicos planta La Cocinera de ENAMI

Actualmente, la planta La Cocinera de ENAMI trató de contener las aguas lixiviadas construyendo una zanja alrededor de la base de los minerales de acopio, justo antes del vertimiento al estero. Ahí se acumularon las aguas en una fosa de tratamiento separadas del estero por un muro. En la fosa de tratamiento se adiciona, sin agitación homogénea, hidróxido de calcio o cal, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, produciéndose un tratamiento primario para eliminación de iones metálicos y sulfato, por precipitación. Una vez adicionada la cal, las aguas de la fosa son bombeadas hacia un estanque impermeabilizado donde ocurre la sedimentación, posteriormente el líquido clarificado es dirigido hacia las aguas del estero. La Figura 29, muestra el estanque de sedimentación de la planta La Cocinera.



Figura 29. Estanque de sedimentación planta La Cocinera de ENAMI

Las aguas descargadas al estero “El Ingenio”, luego de que se han sometido al tratamiento de precipitación presentan problemas de contaminación de metales y sulfato, es decir, sus concentraciones se encuentran por sobre los niveles establecido en el D.S 90/00. Para solucionar el problema de contaminación de las aguas que se descargan al estero se propone la utilización de zeolitas naturales para el abatimiento de aluminio, cobre y hierro, principalmente.

3.5.2 Caracterización RIL planta La Cocinera de ENAMI

El RIL utilizado en este trabajo proviene de una toma de muestra ubicada antes del tratamiento primario con cal. La caracterización inicial del RIL se realizó mediante un análisis por ICP/AES para los metales y análisis gravimétrico para determinar la concentración de sulfatos. La Tabla 13, detalla los resultados de ambos análisis.

Tabla 13. Concentraciones iniciales RIL planta La Cocinera ENAMI

Elemento	Concentración	Standar ^a	Unidades
Al	78,2	10	mg/L
Cu	77,5	3	mg/L
Fe	315	10	mg/L
Ni	1,312	3	mg/L
Pb	< 0,5	0,5	mg/L
Zn	11,35	20	mg/L
SO ₄ ²⁻	4.800	2.000	mg/L

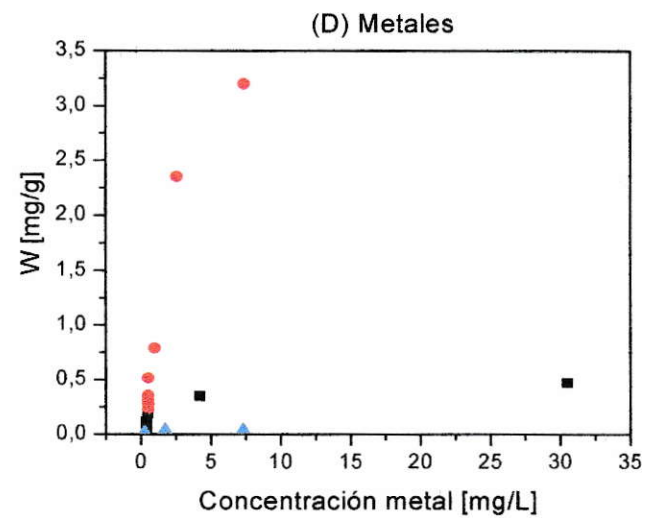
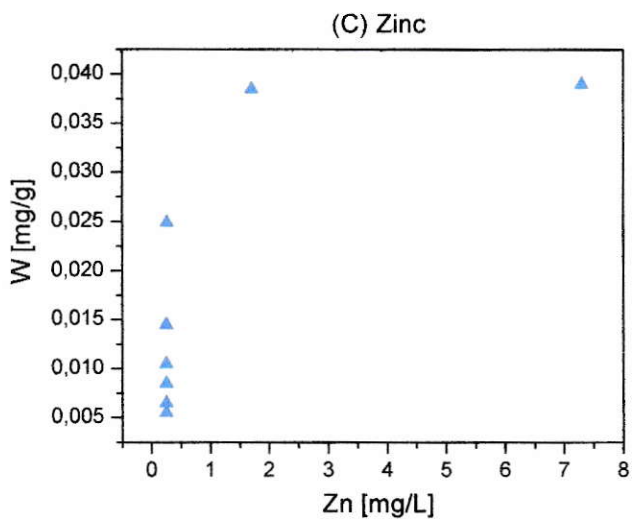
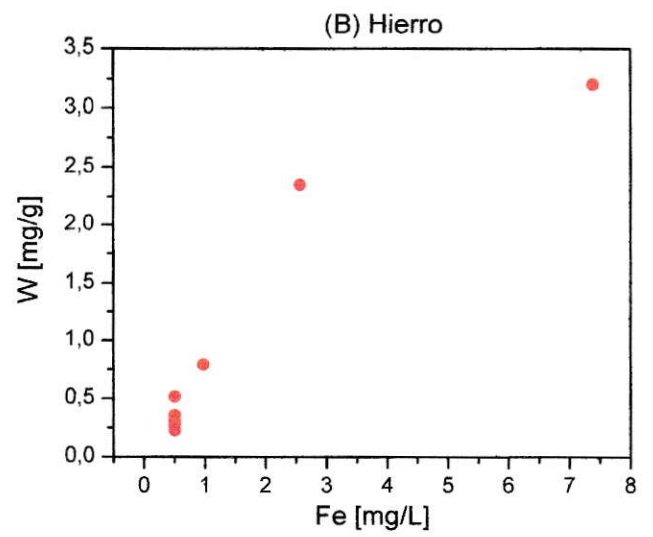
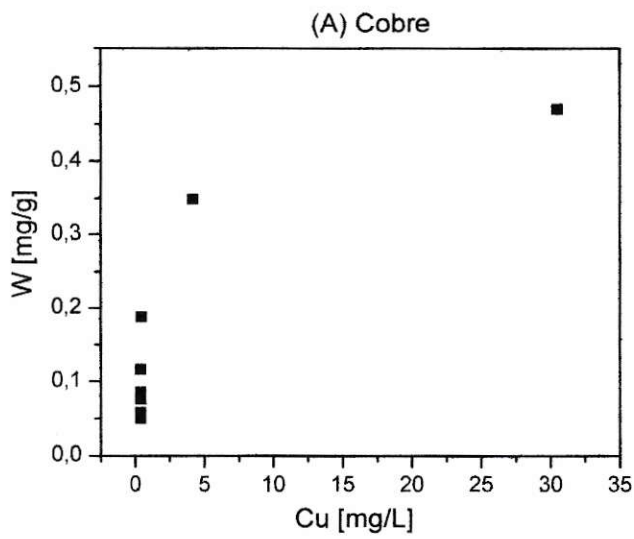
^aCorresponde a la concentración máxima permisible para el metal según D.S 90/00 considerando la capacidad de dilución del receptor.

La Tabla 13, indica que los contaminantes que se encuentran fuera de la norma son aluminio, cobre, hierro y sulfato. En este trabajo, se estudiaron los metales cobre, hierro y zinc, este último se incluyó aun cuando no supera la norma establecida en el DS 90/00 con el propósito de observar su comportamiento en una matriz real. El aluminio se dejó fuera del estudio debido a que no se encuentra dentro de los metales estudiados en muestras sintéticas.

3.5.3 Isotherma de adsorción RIL

El RIL proveniente de la planta La Cocinera de ENAMI presenta un valor de pH 2,5, según los estudios realizados con muestras sintéticas el pH óptimo de remoción de metales corresponde a un valor de pH 4,0. Se realizó un ajuste de pH con NaOH, sin embargo, al incrementar el pH del RIL se produjo gran cantidad de precipitado. Lo anterior, se puede atribuir a que el RIL presenta una elevada concentración de hierro que en su forma iónica trivalente, Fe^{3+} , precipita a pH inferior a 4,0, por lo cual para no alterar la carga contaminante del RIL se efectuó la isoterma adsorción al pH original del RIL. Además, debido a que el RIL presentaba gran cantidad de partículas en suspensión se filtró antes de realizar las pruebas.

La isoterma de adsorción se efectuó variando la concentración inicial del RIL mediante diluciones con agua desionizada para no alterar la carga contaminante de la muestra. La Figura 30, muestra las isotermas de adsorción para cobre, hierro y zinc por separado, y además, para observar conjuntamente el comportamiento de los metales estudiados se muestra en una sola grafica sus isotermas de adsorción.



■ Cu²⁺ ● Fe²⁺ ▲ Zn²⁺

Figura 30: Isotermas de adsorción RIL.

Dp: 0,25-1mm; V: 50 ml; m_z:5 g; pH: 2,5

En la Figura 30, se pueden observar considerables diferencias en la capacidad de remoción máxima obtenidas para cada metal, bajo las condiciones de operación de este estudio. La Figura 30.E, que muestra conjuntamente las isotermas de adsorción de cobre, hierro y zinc permite observar la considerable diferencia en las curvas obtenidas. En efecto, se muestra claramente que los mayores valores de capacidad de remoción se obtuvieron para el hierro, mientras que para cobre y zinc fueron significativamente menores. Este último metal presenta valores cercanos a cero.

En el caso del hierro, el tratamiento con mordenita logra disminuir la concentración de hierro en disolución considerablemente e incluso se llega bajo la norma de 10 mg/L establecida por el D.S 90/00, sin embargo, la remoción del cobre y zinc no fue significativa.

Por otra parte, al comparar los resultados obtenidos en las isotermas de adsorción del RIL con los de disoluciones sintéticas se observa una considerable disminución de las capacidades de remoción para los metales estudiados. A pesar de esto, se observa que el tratamiento con zeolita es capaz de disminuir la concentración de los metales estudiados hasta valores por debajo de la norma establecida en el D.S 90/00 cuando la concentración de los metales no es muy alta. Esto es, se disminuyó la concentración de cobre en el RIL por debajo de la norma, cuando su concentración inicial fue inferior a 35 mg/L. Para el caso del hierro y zinc, se logro niveles inferiores a la norma para todo el rango de concentraciones estudiados.

La diferencia con los resultados obtenidos en muestras sintéticas se puede atribuir a que el RIL utilizado en este estudio es una matriz compleja, con una alta cantidad de especies en disolución, a diferencia de los estudios realizados con muestras sintéticas, en que los metales estaban presentes de forma individual en disolución. En efecto, el RIL presenta un alto contenido de sulfatos, esta sal pudiese ocasionar la oclusión de los canales y cavidades de la mordenita e impedir la difusión de los metales hacia el espacio intracristalino. Además, el hierro pudiese estar precipitando en la superficie de la mordenita, y por ende, su concentración en la fase acuosa se ve disminuida. La precipitación de este metal pudiese contribuir a la obstrucción de los poros de la zeolita.

Además, el tratamiento del RIL con mordenita no es selectivo a los metales estudiados, es decir, la zeolita puede remover una amplia variedad de metales presentes en disolución, como el aluminio que se encuentra en alta concentración en el RIL. La remoción de este u otros metales disminuyen la disponibilidad de sitios activos de la zeolita para los metales que se estudian en este trabajo.

Lo anterior, indica que la capacidad de remoción de la mordenita se ve afectada por la presencia de otros iones, por lo que, el efecto de competencia influye en la remoción de los metales estudiados. Este efecto, se puede atribuir a la variedad de procesos e interacciones que ocurren en matrices reales, como por ejemplo, interacción entre iones intercambiables en la fase líquida, interacción entre iones intercambiables y adsorbente, diferencias en los tamaños moleculares de los iones intercambiables, distintas energías de hidratación de los iones, límite de solubilidad de los contraiones, competencia entre los iones por los sitios de intercambio (Kesraoui-Ouki S. y Kavannagh M. 1997; Petrus R. y Warchol J.K. 2005).

Aún cuando no se obtuvieron buenos resultados de remoción para el cobre y zinc en el RIL, las isotermas de adsorción muestran que la mordenita es capaz de remover estos metales bajo las concentraciones establecidas por el D.S 90/00 cuando sus concentraciones iniciales no son demasiado altas.

3.5.4 Curva de ruptura RIL

En este estudio se simuló a nivel de laboratorio las condiciones de operación que se utilizarían en una aplicación de la tecnología a escala piloto, para lo cual se hizo circular RIL en flujo continuo a través de una columna rellena con mordenita obteniéndose la curva de ruptura del RIL.

De esta manera se obtuvieron parámetros operacionales que posteriormente han sido utilizados en el diseño preliminar de una planta piloto de tratamiento de aguas utilizando columnas de lecho fijo rellenas con zeolita. La Tabla 14, detalla las variables experimentales que se utilizaron este estudio.

Tabla 14. Variables experimentales de curva de ruptura RIL

Variable	Valor
Concentración inicial de cobre ($C_{0,Cu}$)	77,5 mg/L
	2,44 meq/L
Concentración inicial zinc ($C_{0,Zn}$)	11,35 meq/L
	0,35 meq/L
Concentración inicial de hierro ($C_{0,Fe}$)	315 mg/L
	11,29 meq/L
Concentración inicial de metales en RIL ($C_{0,RIL}$)	14,08 meq/L
pH RIL	2,5
Masa zeolita (m_z)	240 g
Diámetro de partícula de zeolita (D_p)	0,25-1 mm
Tiempo equilibrio (T_{eq})	30 min
Caudal (Q)	2 mL/min
Volumen de lecho (V_L)	300 mL
Densidad real (ρ_r)	1,93 g/mL
Densidad aparente (ρ_a)	0,85 g/mL
Porosidad de la zeolita (ϵ_z)	0,56
Diámetro columna (D_c)	2,5 cm
Longitud de lecho (H_T)	60 cm

La Figura 31, muestra los resultados obtenidos en la curva de ruptura del RIL.

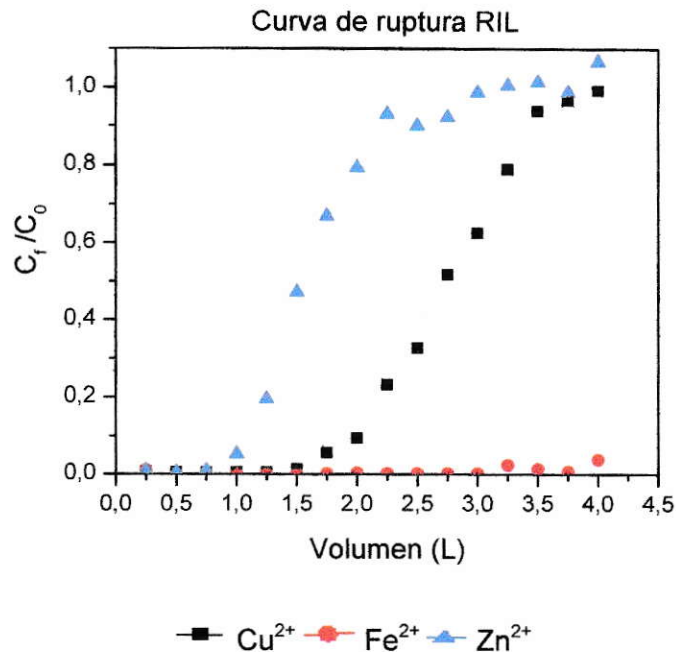


Figura 31: Curva de ruptura RIL.

Q: 2 mL/min; Dp:0,250-1mm; pH: 2,5 $m_z=240$ g

En la Figura 31, se observan comportamientos similares para Cu^{2+} y Zn^{2+} , mientras que el Fe^{2+} presenta un comportamiento bastante diferente. Para Cu^{2+} y Zn^{2+} se logra obtener curvas de ruptura hasta la saturación, mientras que para el Fe^{2+} no se alcanzó la saturación para el volumen de RIL tratado, alcanzándose razones de concentración C_f/C_0 con valores cercanos a cero para todo el intervalo. Lo anterior, indica que la concentración en disolución de Fe^{2+} a la salida de la columna es muy pequeña con respecto a la concentración de Fe^{2+} inicial en el RIL.

Este resultado, concuerda con lo encontrado en el estudio anterior en el que las mayores capacidades de remoción se lograron para este metal.

En relación a las curvas de ruptura para los cationes metálicos Cu^{2+} y Zn^{2+} se observa que la razón C_f/C_0 comienza rápidamente a aumentar hasta alcanzar valores cercanos a 1, en esta condición la concentración del metal a la salida es muy similar a la concentración inicial, por lo que da cuenta de la saturación de la mordenita respecto a ambos cationes.

Si analizamos las curvas de ruptura separadamente es posible observar que el volumen que se puede tratar hasta alcanzar el punto de ruptura $C_f/C_0 = 0,1$, es mayor para el cobre con un valor de 2 L, mientras que para el zinc se obtuvo un volumen de 1,3 L. En el caso de hierro no se alcanzó el punto de ruptura para el volumen de RIL tratado.

Los perfiles de concentración obtenidos en las curvas de ruptura se utilizan para establecer parámetros operacionales que permiten escalar los resultados obtenidos a nivel de laboratorio a nivel piloto. Un parámetro importante es el volumen de ruptura que tiene asociado un tiempo de ruptura, es decir, el tiempo que puede operar una columna hasta alcanzar una concentración en el efluente determinada arbitrariamente, y que por lo general, para efectos de diseño se toma como $C_f/C_0 = 0,1$, pero en términos prácticos puede estar dado por la concentración del contaminante establecidas en las normas de emisión vigentes.

Cuando una columna alcanza el tiempo de ruptura ha completado un ciclo de operación y debe ser reemplaza por otra columna. Por lo general, esta columna sale de operación e ingresa a la etapa de regeneración para que pueda ser utilizada en un ciclo posterior, de esta manera se maximiza la utilización de la zeolita.

A partir de la Figura 31, se calcularon parámetros operacionales que posteriormente han sido utilizados en el diseño preliminar de una planta piloto cuya unidad principal consiste en columnas de lecho fijo rellenas con zeolitas. La Tabla 15, detalla los parámetros operacionales establecidos a partir de curva de ruptura del RIL.

Tabla 15. Parámetros operacionales establecidos en curva de ruptura RIL

Parámetro	Valor
Concentración de ruptura (C_r)	0,244 meq/L
Volumen de ruptura (V_r)	2 L
Capacidad remoción hasta ruptura (W_r)	0,115 meq/g
Tiempo de ruptura (T_r)	1000 min
	16,6 H
Volumen de saturación (V_s)	4 L
Capacidad remoción hasta saturación (W_s)	0,215 meq/g
Tiempo de saturación (T_s)	2000 min
	33,33 H

El RIL utilizado en este estudio contiene una variedad de especies químicas, por lo que para aplicar el método de escalamiento a partir de estudios a nivel de laboratorio de sistemas multicomponentes al diseño de columnas de lecho fijo a nivel piloto se requiere un cálculo laborioso y complejo. Para simplificar este cálculo y debido a que en la práctica, la legislación vigente establece límites máximos permisibles para contaminantes de manera individual y no para la carga contaminante total del RIL los parámetros operacionales detallados en la Tabla 15 se calcularon a partir de los resultados obtenidos para el cobre. Se consideró como punto de ruptura la concentración de cobre en el punto $C_f / C_0 = 0,1$ y el punto de saturación cuando la concentración del cobre a la salida de la columna fue similar a su concentración inicial, es decir, $C_f \approx C_0$. Se seleccionó el cobre ya que fue el único metal bajo estudio que se encuentra por sobre la norma establecida en el D.S 90/00 y del cual se obtuvo la curva de ruptura completa.

Aún cuando, se consideró el punto de ruptura del cobre en el cálculo de parámetros operacionales para calcular la capacidad de remoción hasta ruptura y hasta la saturación de la zeolita se consideraron los tres metales estudiados, Cu^{2+} , Fe^{2+} y Zn^{2+} . De esta manera se obtuvo la carga contaminante de estos metales que logró remover la zeolita en el punto de ruptura y punto de saturación del cobre. Para los cálculos realizados se expresó la concentración en meq/L ya que permite realizar operaciones matemáticas, es decir, sumar o restar la concentración de los distintos metales presentes en el RIL.

La Tabla 16, compara los parámetros operacionales establecidos en curvas de ruptura del cobre y del RIL que fueron realizadas bajo condiciones experimentales similares, a excepción de la carga contaminante y pH de la disolución.

Tabla 16: Comparación parámetros operacionales establecidos en curvas de ruptura

Parámetro	Curva ruptura cobre	Curva ruptura RIL
Concentración inicial (C_0)	15,74 meq/L	14,08 meq/L
Concentración de ruptura (C_r)	1,57 meq/L	0,244 meq/L
Volumen de ruptura (V_r)	4,15 L	2 L
Tiempo de ruptura (T_r)	34,58 H	16,6 H
Capacidad remoción hasta ruptura (w_r)	0,508 meq/g	0,115 meq/g

La Tabla 16, permite comparar los resultados de remoción obtenidos en una muestra sintética de cobre con los de una muestra real. Si bien la concentración de cobre en el RIL, 2,44 meq/L, es mucho menor que la que se utilizó en la curva de ruptura del cobre, la concentración total de los metales bajo estudio, esto es, Cu^{2+} Fe^{2+} y Zn^{2+} , es de 14,08 meq/L. Este valor es similar a la concentración del cobre en el estudio con muestras sintéticas correspondiente a 15,74 meq/L y, por tanto, se supondrá para efectos de comparación, que la carga contaminante inicial en ambas curvas de ruptura es similar.

El volumen de ruptura, y por ende, el tiempo de ruptura se disminuye aproximadamente a la mitad respecto al obtenido con muestra sintética lo que indica que se reduce el tiempo de operación de la columna hasta alcanzar una concentración de cobre en el efluente de $C_r / C_0 = 0,1$. Para que la columna pueda entrar en funcionamiento un nuevo ciclo de operación debe ingresar a un proceso de regeneración.

Este resultado se puede atribuir a que en el RIL existe una variedad de iones en disolución que compiten por los sitios activos de la zeolita, y por tanto, pudiesen estar siendo ocupados por otros iones por los que la mordenita presente una mayor afinidad que por el Cu^{2+} . Además, la alta concentración de sulfato del RIL pudiese ocasionar la oclusión de los canales y cavidades de la mordenita e impedir la difusión de los metales hacia el espacio intracristalino.

La capacidad de remoción hasta ruptura obtenida en el RIL disminuye considerablemente respecto a la obtenida en muestra sintética. Cabe señalar que para su cálculo solo se consideraron los metales bajo estudio, es decir, Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , sin embargo, existen otros cationes metálicos, como Al^{3+} , que se encuentra en una concentración, en mg/L, similar a la del cobre y que no ha sido considerado en el cálculo. Por lo anterior, se puede suponer que el cálculo de la capacidad de remoción hasta la ruptura fue subestimado debido a que no se monitoreó la concentración en el efluente de todos metales presentes en el RIL. La remoción de metales de la zeolita no es selectiva para los metales estudiados y puede retener en su estructura una gran variedad de iones que ocupan sitios activos disponibles en la superficie de la zeolita.

3.6 Estudio de la capacidad de regeneración de la zeolita

Para estudiar la capacidad de regeneración de la zeolita se utilizó la misma mordenita empleada en la curva de ruptura del RIL. El propósito de este estudio es eluir los metales retenidos en la mordenita a un volumen inferior al 20% del volumen tratado en la columna.

Se monitoreo la concentración de Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , en el efluente a medida que se hacia circular por la columna una disolución regenerante de NaCl 2 N. Al graficar, la concentración de metales en función del volumen de disolución regenerante se obtiene la denominada curva de desorción del RIL.

Para cuantificar la capacidad de regeneración de la zeolita se utilizó el término porcentaje de eficiencia de desorción, el cual relaciona la masa de metal retenido por la mordenita y la masa de metal desorbido, estas cantidades se obtuvieron a partir de la curva de ruptura y curva de desorción del RIL, respectivamente.

El porcentaje de eficiencia de desorción se obtiene mediante la siguiente relación:

$$\%Eficiencia = \frac{\text{Metal desorbido [mg]}}{\text{Metal retenido [mg]}} * 100 \quad (13)$$

La Tabla 17, muestra los porcentajes de eficiencia de desorción y los valores utilizados para su cálculo.

Tabla 17. Porcentaje de eficiencia de desorción

Metal	masa de metal retenido [mg]	masa de metal desorbido [mg]	% Eficiencia desorción
Cobre	202,19	174,94	86,5
Hierro	1247,84	476,08	38,2
Zinc	16,88	13,95	82,6

Según la Tabla 17, se obtuvo un 86,5% y 82,6% de eficiencia de desorción para el cobre y zinc, respectivamente, es decir, se logra una alta elusión de estos metales cuando se utiliza una disolución regenerante de NaCl 2 N.

En el caso del hierro, la eficiencia de desorción alcanzó un 38,2% lo cual da cuenta de una deficiente elusión del metal bajo las condiciones experimentales utilizadas en la curva de desorción del RIL.

El volumen de NaCl utilizado para la elusión de los metales fue de 0,9 L lo que corresponde 45% del volumen de RIL tratado hasta el punto de ruptura del cobre. En este estudio se esperaba reducir el volumen de RIL a un volumen inferior al 20% del volumen tratado hasta el punto de ruptura, por lo cual los resultados obtenidos son bastante menores al esperado. En este sentido, los estudios de regeneración de la zeolita son preliminares y se deben continuar realizando pruebas de elusión de los metales retenidos en la zeolita con el propósito de establecer variables óptimas de regeneración de la zeolita.

4. CONCLUSIONES

El estudio realizado demostró que la mordenita tiene la capacidad de remover iones metálicos desde disolución acuosa, por lo cual, presenta sitios activos en su superficie capaces de llevar a cabo procesos de adsorción e intercambio iónico que permiten retener iones en su estructura.

Una vez finalizado el estudio se puede destacar el cumplimiento del objetivo propuesto, ya que se logró remover cationes metálicos desde un RIL minero empleando una zeolita de origen chileno.

En los estudios realizados en disoluciones sintéticas se obtuvieron parámetros de operación óptimos para la remoción de cationes metálicos, Cu^{2+} , Fe^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} . Los parámetros óptimos encontrados fueron: mordenita tipo sódica, tamaño de partícula 0,25 – 1,0 mm, pH operación 4,0.

Se demostró que el acondicionamiento de la zeolita con una disolución de NaCl antes de efectuar las pruebas de remoción mejora considerablemente su capacidad de remoción de cationes metálicos desde disolución acuosa.

El pH de la disolución contaminante tiene un efecto en la capacidad de remoción de la zeolita, obteniéndose los mejores resultados a pH 4,0. En los estudios con muestras sintéticas se observó que la capacidad de remoción de la zeolita se ve levemente disminuida a pH 2,0, especialmente en el caso del Fe^{2+} . Debido a que los RILes mineros, por lo general, tienen valores de pH muy ácidos se recomienda incrementar el pH a valores superiores a 2,0, antes de realizar las pruebas de remoción.

En el caso, que el incremento de pH produzca precipitado se sugiere realizar un tratamiento primario del RIL previo al tratamiento con zeolita para evitar la obstrucción de los poros de la zeolita.

Las capacidades de remoción máximas obtenida para los distintos metales bajo las condiciones experimentales empleadas permitieron determinar la afinidad de la mordenita hacia los diferentes metales, obteniéndose la siguiente serie de afinidad: $Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{2+}$.

El estudio de remoción para una mezcla de metales, Pb^{2+} y Cu^{2+} , da cuenta de la competencia que existe por los sitios activos de la zeolita cuando los metales se encuentran en forma simultánea en disolución. El tiempo de equilibrio obtenido respecto a cuando los metales se encuentran presentes en forma individual se ve afectado, especialmente para el cobre.

Al comparar los resultados obtenidos en muestras sintéticas con los de una matriz real se observa una disminución en la capacidad de remoción de cationes metálicos de la zeolita. Para mejorar la capacidad de remoción obtenidos en el RIL se recomienda realizar un tratamiento previo de precipitación para disminuir la carga contaminante del RIL, especialmente, la concentración de sulfato.

Los estudios de remoción en el RIL dan cuenta que la zeolita tienen la capacidad de remover simultáneamente distintos metales presentes en disolución acuosa, aun desde matrices complejas.

En los estudios de remoción efectuados en reactores con agitación se observa que el tratamiento con zeolita es capaz de disminuir la concentración de los metales estudiados hasta valores por debajo de la norma establecida en el D.S 90/00 cuando la concentración de los metales no es muy alta. Esto es, se disminuyó la concentración de cobre en el RIL por debajo de la norma, cuando su concentración inicial fue inferior a 35 mg/L. Para el caso del hierro y zinc, se logro niveles inferiores a la norma para todo el rango de concentraciones estudiados.

Los estudios preliminares de regeneración de la zeolita indican que una disolución de NaCl logra eluir en un alto porcentaje el cobre y zinc retenido en la zeolita y de manera deficiente el hierro. Sin embargo, se deben seguir realizando estudios que permitan obtener parámetros óptimos de regeneración y reducir el volumen de RIL a un 20% del volumen de RIL tratado.

El estudio desarrollado ha demostrado que las zeolitas se constituyen como una buena alternativa para el tratamiento de agua, aunque en su utilización se deben considerar la existencia de otras etapas de tratamiento. En este sentido, se recomienda una etapa de pretratamiento o tratamiento primario para disminuir la carga contaminante del RIL y evitar que las zeolitas se saturen rápidamente de manera de lograr un sistema adecuado de descontaminación de aguas.

ANEXOS

5. ANEXOS

5.1 Cálculos de variables de operación en columnas

En el diseño del experimento en columna en lecho fijo de la sección 3.4.1.2 se utilizaron los resultados de remoción de cobre obtenidos en reactores con agitación de la sección 3.4.1.1. A continuación se detalla el cálculo de las variables operacionales utilizadas en el experimento.

5.1.1 Calculo de caudal

Para calcular el caudal de operación, Q, de la columna se utilizó la siguiente ecuación:

$$Q = \frac{V_{EF}}{T_{eq}} \quad (14)$$

Donde, T_{eq} corresponde al tiempo de equilibrio y V_{EF} al volumen efectivo de la columna de lecho fijo. Este último término se calcula a partir de la ecuación 15.

$$V_{EF} = V_L \cdot \frac{(1 - \rho_a)}{\rho_r} \quad (15)$$

Donde, V_L corresponde al volumen de lecho de la columna y el término de la derecha se denomina porosidad del material adsorbente, ε_z . Los parámetros ρ_r y ρ_a se corresponden a la densidad real y densidad aparente de la mordenita, respectivamente, en unidades de Kg/L. La Tabla 18, detalla los valores de los parámetros utilizados para calcular V_{EF} y Q.

Tabla 18. Parámetros de cálculo de V_{EF} y Q .

Parámetro	Valor
Volumen de lecho columna (V_L)	100 mL
Densidad aparente (ρ_a)	0,85 g/mL
Densidad real (ρ_r)	1,93 g/mL
Tiempo de equilibrio (T_{eq})	30 min

Aplicando los valores detallados en la Tabla 18 en la ecuación 15, se obtuvo un V_{EF} de 49 mL, aplicando este valor y T_{eq} en la ecuación 14, se obtuvo un caudal de operación en la columna de 2 mL/min.

5.1.2 Calculo del volumen de saturación teórico

Para calcular el volumen de saturación teórico, V_{ST} , se utilizó la siguiente ecuación:

$$V_{ST} = S_S * \frac{(Y_o - Y_1)}{(X_o - X_1)} \quad (16)$$

Donde:

S_S : Masa de zeolita empaquetada en la columna

Y_o : Concentración inicial de cobre en la zeolita

X_o : Concentración inicial de cobre en disolución acuosa

Y_1 : Concentración final de cobre en la zeolita

X_1 : Concentración final de cobre en disolución acuosa

La concentración final en la zeolita y disolución acuosa se obtuvieron de la isoterma de adsorción de cobre a pH 4,0, la cual se detalla en la Tabla 19.

Tabla 19. Isotherma de adsorción cobre a pH 4,0

C_0 [mg/L]	C_f [mg/L]	W [mg /g]
40	0,22	0,31
200	1,23	2,00
600	12,74	5,87
1000	96,55	9,03
1500	146,72	13,53
2000	611,94	13,88

Para obtener los valores de X_1 e Y_1 , a partir de la isoterma de adsorción se asumió que la concentración de cobre a la salida de la columna debe ser inferior a 3 mg/L, este valor se encuentra establecido en el D.S 90/00, normativa que regula las descarga de Riles a cuerpos de agua submarinas y superficiales. Por lo anterior, se seleccionó una concentración de salida del efluente de $X_1=1,23$ mg/L, con lo cual se obtiene una concentración en la zeolita de $Y_1= 2,0$ mg/g. La Tabla 20, detalla los valores de los parámetros utilizados para calcular V_{ST} .

Tabla 20. Parámetros de cálculo de V_{ST}

Parámetro	Valor
Masa de zeolita empaquetada en la columna (S_s)	240 g
Concentración inicial de cobre en la zeolita (Y_o)	0 mg/g
Concentración inicial de cobre en disolución acuosa (X_o)	90 mg/g
Concentración final de cobre en la zeolita (Y_1)	2,0 mg/g
Concentración final de cobre en disolución acuosa (X_1)	1,23 mg/L

Aplicando los correspondientes valores en la ecuación 16, se calculó un volumen teórico de saturación de $V_{ST}= 1,6$ L de disolución de cobre.

5.1.3 Calculo de eficiencia de etapa de Murphree

Para calcular la eficiencia de etapa de Murphree de la columna de lecho fijo se aplicó la ecuación 17.

$$\% \text{ eficiencia etapa murphree} = \frac{V_{SE}}{V_{ST}} * 100 \quad (17)$$

Donde, V_{ST} volumen de saturación teórico y V_{SE} volumen de saturación experimental.

En pruebas a nivel de laboratorio, se obtuvo un volumen de saturación experimental, $V_{SE} = 1,1$ L de disolución de cobre, aplicando los correspondientes valores en la ecuación 17 se obtiene un 70% de eficiencia de etapa Murphree.

5.2 Descripción planta piloto

Los estudios realizados en este seminario de título constituyen la primera etapa del Proyecto FDI “Tecnologías innovativas para la recirculación del agua y tratamiento de efluentes en procesos mineros usando zeolitas naturales chilenas”. Cabe señalar, que al término de este seminario de título un equipo de profesionales del Programa de Tecnologías Ambientales de Fundación Chile continuo realizando estudios de remoción de cationes metálicos y de regeneración de zeolita a escala banco, complementando los resultados de este estudio, y llevando a cabos las siguientes etapas contempladas en el proyecto FDI.

El conjunto de los estudios efectuados, permitió el desarrollo de la ingeniería básica y de detalle para el diseño, construcción y montaje de una planta piloto cuya unidad principal consiste en columnas de lecho fijo empaquetadas con zeolitas. Actualmente, esta planta piloto se ha puesto en operación en un pilotaje llevado a cabo en una empresa minera de la IV Región del país, demostrando la aplicabilidad de la tecnología en el tratamiento de aguas a nivel piloto.

El diseño y operación de la planta piloto queda fuera del alcance de este seminario de título y corresponde a las siguientes etapas del proyecto FDI, sin embargo, para demostrar la aplicabilidad del presente estudio se incluye el diseño preliminar de la planta piloto desarrollado en el Programa de Tecnologías Ambientales de Fundación Chile.

Debido a que esta tecnología de tratamiento de aguas contaminadas es novedosa en el país y el pilotaje realizado ha tenido buenos resultados, está contemplada la patentabilidad. Por lo anterior, existen medidas de protección de la propiedad intelectual de la tecnología y no es posible dar a conocer la ingeniería de detalle involucrada en el diseño de la planta piloto, así como tampoco especificar los equipos e instrumentos. A continuación se da una descripción general de la planta piloto:

El RIL a tratar con un caudal promedio de X L/H será tratado con coagulantes y floculantes aniónicos, los flóculos serán separados en el *Sedimentador 1*, donde las partículas sedimentables son concentradas y enviadas al *TK lodos*. El RIL sobrenadante será enviado a las columnas de zeolitas (*CZ*) donde ocurrirá la remoción de los metales, como producto se obtendrá RIL tratado, el cual habrá disminuido su carga contaminante. La planta constará de 4 columnas de zeolitas: 3 funcionando en paralelo y 1 en stand by, ésta entrará en operación cuando una de las columnas complete un ciclo de operación y deba ser regenerada. Para evitar la saturación de las columnas al mismo tiempo y para que las etapas de elusión, precipitación, sedimentación y filtración tengan el tiempo suficiente para llevarse a cabo, las columnas trabajarán desfasadas 23 H.

La regeneración de la zeolita se llevará a cabo cuando una de las columnas se haya saturado, para lo cual la zeolita será lavada con agua recuperada proveniente del *TK agua* y posterior elusión de la columna con disolución de NaCl, esta disolución regenerante será preparada en el *TK NaCl*. Las disoluciones de lavado y elusión son enviadas al *TK precipitación* donde se pondrán en contacto con una disolución de NaOH donde se originarán precipitados del metal removido de las columnas.

La disolución generada en el *TK precipitación* serán conducidas al *Sedimentador 2* donde los sólidos serán concentrados para luego removerles el exceso de líquido, en el *Filtro*, el cual es recirculado al *sedimentador 2*, los sólidos obtenidos serán removidos para su disposición final. El *TK Lodos* tendrá como objetivo acumular suficiente material para enviar al filtro. El *TK Agua de proceso* almacenará los clarificados del *Sedimentador 2* que permitirán el lavado de la torta del filtro.

Para el control operacional de las columnas se ha instalará un sistema que controlará los tiempos de saturación y el flujo que pasa por las columnas y actuará sobre las líneas de elusión y lavado, utilizando para ello válvulas de 3 vías y solenoides. Además, se implementará un sistema de control de pH en el TK de precipitación para mantener el pH en un rango apropiado que genere la máxima insolubilidad de los metales. La Figura 32, muestra el diagrama de procesos de la planta piloto.

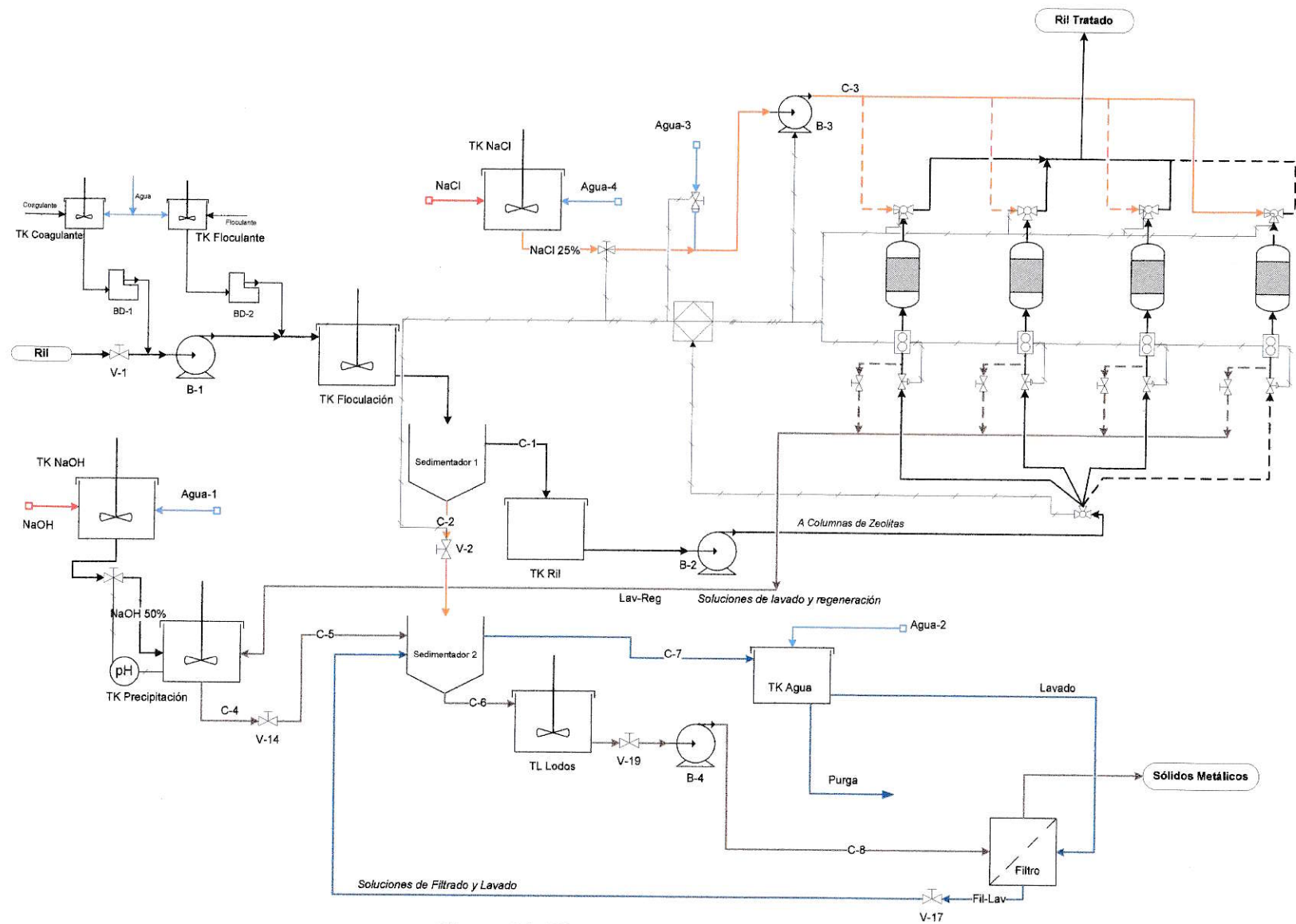


Figura 32: Diagrama de procesos planta piloto

6. BIBLIOGRAFIA

- Ackley, M.W. Rege, S.U. Saxena, H. 2003. *Microporous and Mesoporous Materials*. 61, no 1-3:25-42.
- Akhalbedashvili, L. Alapishvili, M. Davituliani, I. Mskhiladze, A. Tabidze, R. Sarishvili, T.S. 2003. *Georgian Chemical*. 3:216-221.
- Altin, O. Ozbelge, H.O. Dogu, T. 1998. *J. Colloid and Interface Science*. 198:130-140.
- Alvarez-Ayuso, E. Garcia-Sanchez, A. 2003. *Clays and Clay Minerals*. 51, no 5:475-480.
- Arden, V. 1968. *Water Purification by Ion Exchange*. London: Butterworths (eds)
- Barrer, R. M. 1978. *Cation Exchange Equilibria in Zeolites and Feldspathoids, Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Uses*. Pergamon Press Oxford and N.Y. (eds).
- Bektas, N. Akman, B. Kara, S. 2004. *J. Hazardous Materials*. B112: 115-122.
- Bosso, S. T. Enzweiler, J. 2002. *Water Research*. 36:4795-4800.
- Breck, D. W. 1974. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*. Chapter 1, 2, 5, 7, 8. New York: John Wiley (eds).
- Cerjan-Stefanovic, S. Kastelan-Macan, M. Filipan, T. 1996. *Croat Chemistry*. 69:281-290.
- Chang, L. W. Magos, L. Suzuki, T. 1996. *Toxicology of Metals*. Levis Publishers.
- Chung, Y.C. Ahn, D.H. 2000. *Water Science and Technology*. 42, no 5-6:127-134.
- Colella, C. 1996. *Mineral Deposita*. 31:554.
- Cortés-Martines, R. Martinez-Miranda, V. Garcia, M. 2004. *Separation Science and Technology*. 39, no 11:2730-2735.
- Da Luz, A.B. 1995. *Zeolitas: Propiedades e Usos Industriais Cemem rio de janeiro*.

- Dal Bosco, S.M. Jiménez, R.S. Carvalho, W. 2005. *J. Colloid and Interface Science*. 281:424-431.
- Del Campo, N. 2004. *Aplicaciones de Zeolitas en la Descontaminación del medio Ambiente*. Minera Formas.
- Des Eaux, L. 1998. *Tratamiento del Agua por Procesos de Membrana: Principios y Aplicaciones*. 1ª ed Madrid: Mc GrawHill (eds)
- Du, Q. Liu, S. Cao, Z. Wang, Y. 2005. *Separation and Purification Technology*. 44, no 3:229-234.
- Dyer, A. 1988. *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*. New York:John Wiley & Sons Ltd (eds)
- Dyer, A. Aggarwal, S. 1995. *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 198, no 2:467-474.
- Dyer, A. White, K.J. 1999. *Thermochimica Acta*. 340:341– 348.
- Englert, A.H. Rubio, J. 2005. *International Journal of Mineral Processing*. 75:21-29.
- Erden, E. Karapinar, R. Donat, R. 2004. *J. Colloid and Interface Science*. 280:309-314.
- Faghihian, H. Maragheh, M.G. Malekpour, A. 2002. *Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 254, no 3:545-550.
- Garcia, J.E. Gonzalez, M.M. Notario, J.S. 1993. *Reactive and Functional Polymers*. 21, no 3:171–176.
- Hanson, A. 1995. *Natural zeolitas Many Merits*. Meagre Market(eds).Pp 40-53.
- Helferich, F. G.1986. *Ion Exchange: Past, Present, and Future*. Mc-Graw-Hill (eds). Pp 23-32.
- Helferich, F. 1995. *Ion Exchange*. New york: Dover publications Inc.(eds).
- Huesca, R.H. Diaz, L. Armenta, G.A. 1999. *Separation and Purification Techniques*. 15, no 2:163-173.

- Inglezakis, V.J. Hadjiandreou, K.J. Loizidou, M.D. Grigoropoulou, H.P. 2001. Water Research. 35, no 9:2161-2166.
- Inglezakis, V.J. Grigoropoulou, H.P. 2003. Microporous and Mesoporous Materials. 61:273-282.
- Inglezakis, V.J. Loizidou, M.M. Grigoropoulou, H.P. 2004. J. of Colloid and interface Science. 275:570-576.
- Inglezakis, V.J. 2005. J. of Colloid and Interface Science. 281:68-79.
- Jorgensen, S.E. Libor, O. Graber, K.L. Barkacs, K. 1976. Water Research. 10:213-224.
- Kesraoui-Ouki, S. Cheeseman, C. Perry, R. 1993. Environmental Science Technology. 27:1108-1116.
- Kesraoui-Ouki, S. Kavannagh, M. 1997. Waste management and Research. 15:383-394.
- Klieve, J.R. and Semmens, M. K. 1980. Water Research. 14, no 2:161-168.
- Koon, J.H. Semmens, M.K. 1980. Water Research. 14:161-168.
- Leyva, R. Sánchez, M. Hernández, T. Guerrero, R. 2001. Revista Internacional de Contaminación Ambiental. 17, no 3:129-136.
- Leppert, D. 1990. Engineering and Mining . 42, no 6:604-608.
- Lyonnaise Des Eaux, 1998, Tratamiento del agua por procesos de membrana : principios y aplicaciones, 1ª Ed Madrid Mc GrawHill (eds)
- McCabe W., Smith J., Harriot P. 1996. Operaciones Unitarias en Ingeniería Química. Cap. 24. 4ª edición. McGraw Hill (eds).
- Macedo, J.L. Dias, S.C. Dias, J.A. 2004. Microporous and Mesoporous Materials. 72:119-125.
- Metcalf, E. 1995. Ingeniería de Aguas Residuales: Tratamiento, Vertido y Reutilización. España: McGraw-Hill (eds) Pp 358-369.

Ministerio de Obras Públicas .1998. D.S 609/98. Norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos industriales líquidos a sistemas de alcantarillado.

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

Ministerio Secretaría General de la Presidencia de la República. 2002. D.S. 46: Norma de emisión de residuos líquidos a aguas subterráneas.

Misaelides, P. Godelitsas, A. Charistos, V. Loannou, D. 1994. J Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 83, no 11:159-66.

Mumpton, F.A. Fishman, P.H. 1977. Animal Science. 45, no 5:1188-1203.

Pabalan, R.T. 1994. Geochimica et Cosmochimica Acta. 58, no 21:4573-4690.

Passaglia, E. 1975. Contrib Mineral. Petrol. 50:65-67.

Patterson W.J. 1985. Industrial Wastewater Treatment Technology. 2^a ed. Butterworth-Heinerman (eds).

Petrus, R. Warchol, J. K. 2005. Water Research. 39:819-830.

Pilchowski, K. Chmielewska, E. 2003. Acta Hydrochimica et Hydrobiologica. 31, no 3: 249-252.

Rege, S.U. Yang, R.T. Buzanowski, M.A. 2000. Chemical Engineering Science. 55, no 21:4827-4838.

Ritcey, G.M. 1989. Tailings Management. Nueva York: Elsevier Scientific publishing Company (eds).

Ruthven, D.M. 1984. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. New York: John Wiley.

Semmens, M.J. and Martin, W.P. 1988. Water Research. 22, no 5:537-542.

- Shanableh, A. Kharabsheh, A. 1996. *J Hazardous Materials*. 45:207-17.
- Sheta, A.S. Falatah, A.M. Khaled, E. M. Sallam A.S.H. 2003. *Microporous and Mesoporous Material*. 61:127-136
- States Environmental Protection Agency. 1983. *Design Manual: Neutralization of Acid Mine Drainage*. EPA-600/2-83-00.
- Syamsiah, S. Hadi, I.S. 2004. *Separation and Purification Technology*. 34, no 1-3:125-133.
- Treybal, R. E. 1988. *Operaciones de transferencia de masa*. Cap. 11. 2ª edición. McGraw Hill (eds).
- Trgo, M. Peric, J. 2003. *J. Colloid and Interface Science*. 260:66-175.
- Vaca-Mier, M. Callejas, R.L. Gerh, B.E. Cisneros, J. Alvarez, J.P. 2001. *Water Research*. 35:373-378.
- Van den Hul, H.J. Lyklema, J. 1968. *J. American Chemical Society*. 90, no 12:3010-3015.
- Van Kooten, W.E. Krijnsen, H.C. Van Den Bleek, C.M. Calis, H.P. 2000. *Applied Catalysis B: Environmental*. 25, no 2-3:125-135.
- Vidal, C. 2005. *Modificación de zeolitas chilenas con detergentes catiónicos para abatimiento de arsénico en residuos industriales líquidos*. Seminario de Título (Químico Ambiental). Santiago, Chile. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias, pag. 28-30.
- Wingfelder, U. Hansen, C. Furrer, G. Schulz, R. 2005. *Environmental Science and Technology*. 39, no 12:4606-4613.
- Zaror, C. A. 1991. *Introducción a la Ingeniería Ambiental para la Industria de Procesos*. Univesidad de Concepción, Chile.

Artículos Online

Ashford, L. "Ha terminado la Explosión de la Población", Documento web, 2001 <[¿Ha terminado la 'explosión de la población'?](#)>. [Consulta: Septiembre 2004].

Bureau, Population Reference, portal web. <[Population Reference Bureau](#)>, Consulta: Agosto-Octubre 2004].

CONAMA. Comisión Nacional del Medio Ambiente. www.conama.cl. [Consulta: Septiembre 2004].

Acuerdo Marco de producción Limpia para el uso Eficiente del agua en la Industria Minera, Documento web 2002, Capítulo 1, Ministerio de Minería, Chile, <[Ministerio de Minería](#)>, [Consulta: Septiembre 2004].

Acuerdo Marco de producción Limpia para la Gestión de Residuos Industriales Líquidos Mineros, Documento web 2002, Capítulo 6, Ministerio de Minería, Chile. <[Ministerio de Minería](#)>, [Consulta: Septiembre 2004].

Database of Zeolite Structure, <[Framework Topology Zeolites](#)>[Consulta: Septiembre 2004].

COCHILCO. Comisión Chilena del Cobre. Anuario Estadísticas del Cobre y Otros Minerales 1986-2005. www.cochilco.cl, [Consulta: Agosto 2006].

SONAMI. Sociedad Nacional de Minería-Chile. Memoria Anual 2005-2006. www.sonami.cl , [Consulta: Agosto 2006].