

UCH-FC  
Q. Ambiental  
D 542  
C 1



FACULTAD DE CIENCIAS  
UNIVERSIDAD DE CHILE

**“EVALUACIÓN DEL ABATIMIENTO DE METALES PESADOS EN  
RESIDUOS INDUSTRIALES LÍQUIDOS Y SÓLIDOS USANDO LODO ROJO  
MODIFICADO”**

Seminario de Título entregado a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial  
de los requisitos para optar al Título de:

**Químico Ambiental**

**ROBERTO GABRIEL EDUARDO DÍAZ PÉREZ**

Director de Seminario de Título: Sr. Francisco Bossel Igor  
Profesor Patrocinante: M. Cs. Sylvia Copaja Castillo

Mayo de 2015  
Santiago – 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 el candidato:

**ROBERTO GABRIEL EDUARDO DÍAZ PÉREZ**

**“EVALUACIÓN DEL ABATIMIENTO DE METALES PESADOS EN RESIDUOS INDUSTRIALES LÍQUIDOS Y SÓLIDOS USANDO LODO ROJO MODIFICADO”**

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de Químico Ambiental

### COMISIÓN DE EVALUACIÓN

Sr. Francisco Bossel I.  
**Director Seminario de Título**

---

M. Cs. Sylvia Copaja C.  
**Profesor Patrocinante**

---

Dra. Isel Cortés N.  
**Presidente**

---

Dr. Antonio Galdámez S.  
**Corrector**

---



Roberto Díaz realizó sus estudios de educación media en el Liceo Miguel de Cervantes y Saavedra, siempre llevado adelante por sus ganas de aprender más sobre las ciencias y la naturaleza. Se licenció de cuarto medio en el año 2005, con la esperanza de seguir sus estudios superiores en una institución de educación pública. Dicha meta no se cumplió hasta el año 2007, cuando ingresó a la Universidad de Chile.

La elección de carrera fue Química Ambiental, una carrera relativamente nueva y por lo tanto desconocida por la mayoría. Cuando vio una renovada inquietud por la ciencia y el medio ambiente, se dio cuenta que dicha elección fue correcta, lo que lo llevó a seguir adelante con aún mayor convicción.

Durante los años universitarios, se desarrolló no solo como estudiante, sino como persona, gracias a las amistades forjadas, las que fueron y siguen siendo de gran importancia en su vida personal.

Hacia el final de su carrera, desarrolló su unidad de investigación en el Laboratorio de Química Orgánica y Ambiental, en donde pudo interiorizarse en el análisis de suelos y procesos de contaminación de los mismos.

Este Seminario de Título representa el fin de su ciclo universitario y el inicio de su vida profesional.

## DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a mi familia, ya que esta pequeña victoria no habría sido posible sin su apoyo constante en este extenso camino. Cada palabra y gesto de cariño me ha ayudado a seguir adelante en los obstáculos que la vida me ha presentado. Todos los momentos buenos y malos que hemos pasado, han servido para formarme como persona.

A mis amigos, porque con ellos he sufrido y reído...aunque afortunadamente más de lo segundo que lo primero. A ellos también dedico este trabajo, porque han sido parte importante de mi vida, y porque mediante su amistad he tenido la suerte de conocerlos y quererlos como si fueran mis hermanos.

El tiempo pasa rápido sobre nosotros y es algo que no podemos evitar. Lo único que podemos hacer para dejar una huella en el camino, es aprovechar ese tiempo y disfrutarlo junto a los que son importantes en nuestra vida. La felicidad, al igual que el amor, no se busca sino que se encuentra.

*“¿Recordará alguna vez el viento, los nombres que se llevó en el pasado?”*



## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar agradecer al Sr. Francisco Bossel y la Sra. Cecilia López, por otorgarme la posibilidad de desarrollar mi Seminario de Título en su empresa. Fue prácticamente un año que pasé aprendiendo junto a ustedes y no puedo hacer más que agradecer profundamente la confianza que depositaron en mí al poner en mis manos la tarea de estudiar este tema. Espero sinceramente que este estudio haya sido tan útil para ustedes, como lo fue para mí.

Quiero agradecer también a la Profesora Sylvia Copaja, cuya disposición y voluntad para atender mis consultas en momentos claves, fue realmente importante. Muchas gracias por todo su tiempo y compromiso con esta etapa tan importante para mi carrera.

Agradecer a todas las personas a quienes mantengo cerca de mí, por su compañía, cariño y apoyo incondicional en todo momento. Agradezco enormemente a Alejandra por ayudarme a recopilar información para este trabajo que de otra manera me hubiese sido casi imposible de conseguir.

Finalmente agradezco a cada uno de los integrantes de mi familia, porque me han aguantado y entendido durante todos estos años.

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

<b>I. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Antecedentes Generales .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1.1. Metales pesados.....</b>	<b>1</b>
1.1.1.1. Propiedades fisicoquímicas.....	1
1.1.1.2. Efecto de metales pesados sobre la salud humana.....	4
1.1.1.3. Impacto en el medio ambiente .....	5
<b>1.1.2. Metales pesados en residuos industriales líquidos y sólidos .....</b>	<b>6</b>
<b>1.1.3. Tratamientos de metales pesados en residuos industriales.....</b>	<b>7</b>
<b>1.2. Antecedentes Específicos .....</b>	<b>10</b>
<b>1.2.1. El lodo rojo modificado (LRM): Tecnología de Adsorción de metales pesados .....</b>	<b>10</b>
1.2.1.1. Características químicas del lodo rojo modificado.....	12
<b>1.3. Objetivos.....</b>	<b>15</b>
<b>1.3.1. Objetivo General.....</b>	<b>15</b>
<b>1.3.2. Objetivos específicos .....</b>	<b>15</b>
<b>II. MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>16</b>
<b>2.1. Materiales.....</b>	<b>16</b>
<b>2.2. Métodos utilizados con Residuos Industriales Líquidos .....</b>	<b>17</b>
2.2.1. Metodología de Análisis de metales .....	17
2.2.2. Métodos de Tratamiento de RILes con Lodo Rojo Modificado .....	19
2.2.2.1. Curvas de Neutralización.....	19
2.2.2.2. Variación de los tiempos de contacto .....	19
2.2.2.3. Tratamiento con óxidos Metálicos.....	20
<b>2.3. Métodos utilizados con Residuos Industriales Sólidos (Lodos).....</b>	<b>21</b>
2.3.1. Análisis de metales .....	22
2.3.2. Tratamiento previo de los lodos.....	22
2.3.3. Determinación de pH y Conductividad eléctrica (CE).....	22
2.3.4. Abatimiento de metales pesados en lodos .....	23
<b>III. RESULTADOS.....</b>	<b>24</b>

<b>3.1. Curvas de Neutralización .....</b>	<b>24</b>
<b>3.2. Tratamiento de RILes usando LRM .....</b>	<b>25</b>
3.2.1. Abatimiento de metales pesados mediante reacción rápida.....	25
3.2.2. Abatimiento de metales pesados mediante contacto prolongado .....	27
3.2.3. Curvas de pH .....	29
3.2.3.1. Curvas obtenidas por contacto corto.....	29
3.2.3.2. Curvas obtenidas mediante contacto prolongado. ....	31
3.2.4. Efecto del LRM sobre los residuos generados.....	32
<b>3.3. Tratamiento de RILes usando óxidos Metálicos .....</b>	<b>33</b>
3.3.1. Abatimiento de metales pesados con óxido de magnesio (MgO).....	33
3.3.2. Curvas de pH usando MgO.....	35
3.3.3. Pruebas adicionales con otros óxidos .....	36
<b>3.4. Análisis de Lodos .....</b>	<b>37</b>
3.4.1. Determinación de pH y Conductividad Eléctrica .....	37
3.4.2. Curvas de Calibración para EAA (Rango Lineal) .....	38
3.4.2.1. Límite de detección y Cuantificación (LD y LC) .....	39
3.4.3. Abatimiento de metales pesados usando LRM.....	40
<b>IV. DISCUSIÓN Y PROYECCIONES.....</b>	<b>42</b>
<b>4.1. Tratamiento de RILes usando LRM .....</b>	<b>42</b>
4.1.1. Pruebas Preliminares de pH.....	42
4.1.2. Tratamiento con contacto rápido .....	42
4.1.3. Tratamiento con contacto prolongado .....	43
4.1.4. Las curvas de pH y su relación con el abatimiento de metales.....	44
4.1.5. Efecto del LRM sobre el volumen de los residuos .....	47
<b>4.2. Tratamiento de RILes usando óxidos Metálicos .....</b>	<b>48</b>
4.2.1. Tratamiento con óxido de magnesio .....	48
4.2.2. Tratamiento con otros óxidos .....	49
<b>4.3. Tratamiento de Lodos con LRM.....</b>	<b>49</b>
<b>4.4. Proyecciones.....</b>	<b>50</b>
<b>V. CONCLUSIONES.....</b>	<b>53</b>



<b>VI. REFERENCIAS.....</b>	<b>56</b>
<b>VII. ANEXOS.....</b>	<b>59</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Resumen de tratamientos de metales pesados, con sus ventajas y desventajas.	10
Tabla 2. Composición porcentual del lodo rojo.	11
Tabla 3. Porcentaje de remoción de molibdeno mediante contacto rápido.	26
Tabla 4. Porcentaje de remoción de cadmio mediante contacto rápido.	26
Tabla 5. Porcentaje de remoción de manganeso mediante contacto rápido.	26
Tabla 6. Porcentaje de remoción de níquel mediante contacto rápido.	26
Tabla 7. Porcentaje de remoción de cobre mediante contacto rápido.	27
Tabla 8. Capacidad de abatimiento de cobre en el RIL Redes usando LRM.	28
Tabla 9. Capacidad de abatimiento de manganeso, níquel y cadmio en el RIL Faena usando LRM.	28
Tabla 10. Capacidad de abatimiento de molibdeno en el RIL Filtro usando LRM.	29
Tabla 11. Tiempos de sedimentación en probeta de los ensayos con hidróxido de calcio, óxido de magnesio y las mezclas con LRM.	33
Tabla 12. Capacidad de abatimiento de cobre en el RIL Redes, usando óxido de magnesio (MgO).	34
Tabla 13. Capacidad de abatimiento de cobre en el RIL Redes, usando mezcla LRM/MgO 1:1	34
Tabla 14. Capacidad de abatimiento de manganeso, níquel y cadmio en el RIL Faena, usando óxido de magnesio (MgO).	34
Tabla 15. Capacidad de abatimiento de molibdeno en el RIL Filtro, usando óxido de magnesio (MgO).	35

Tabla 16. Capacidad de abatimiento de cobre en el RIL Redes con diferentes reactivos. .....	37
Tabla 17. pH y Conductividad Eléctrica de los tres lodos. ....	37
Tabla 18. Límites de Detección para metales (Análisis de Lodos).....	39
Tabla 19. Abatimiento de cromo en Lodo usando LRM. ....	40
Tabla 20. Abatimiento de cobre en Lodo usando LRM.....	40
Tabla 21. Abatimiento de molibdeno en Lodo usando LRM. ....	41
Tabla 22. Gramos de LRM aplicados y pH del Agua Acidificada .....	63
Tabla 23. Gramos de LRM aplicados y pH del Agua Neutra .....	63
Tabla 24. Dosis de LRM aplicada y pH del RIL Faena .....	64
Tabla 25. Hidróxido de calcio aplicado y pH del RIL Faena.....	64
Tabla 26. Hidróxido de calcio, óxido de magnesio aplicados y pH del RIL Faena.....	66
Tabla 27. Dosis de LRM aplicada y pH del RIL Faena .....	67
Tabla 28. Dosis de LRM aplicada y pH del RIL Redes y Filtro .....	68
Tabla 29. pH de RILes Redes, Filtro y Faena durante 5 días de contacto con LRM.....	69
Tabla 30. pH de RILes Redes, Filtro y Faena durante 3 días de contacto con óxido de magnesio .....	69
Tabla 31. Concentración y absorbancia para la curva de calibración de cromo. ....	72
Tabla 32. Concentración y absorbancia para la curva de calibración de cobre. ....	72
Tabla 33. Concentración y absorbancia para la curva de calibración de cromo. ....	73
Tabla 34. Peso de lodos y dosis de LRM aplicada en el tratamiento.....	73

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Curvas de solubilidad de hidróxidos metálicos y sulfuros metálicos (EPA 625/8-80-003).....	2
Figura 2. Diagrama de la fracción de especies de hierro (II), a distintos pH (Construido con software Hydra/Medusa Versión 2). .....	4
Figura 3. Esquema general de tratamientos de metales pesados aplicados en la actualidad. ....	7
Figura 4. Diagrama general del proceso Bayer para la obtención de alúmina.....	11
Figura 5. Resumen general de las etapas de producción del LRM. ....	12
Figura 6. El Lodo Rojo Modificado (LRM). ....	13
Figura 7. Curva de pH obtenida usando LRM en el agua acidificada con HCl $10^{-2}$ M. ..	24
Figura 8. Curva de pH obtenida usando LRM en el Agua neutra.....	25
Figura 9. Curva pH RIL Faena usando LRM.....	30
Figura 10. Curva pH RIL Redes usando LRM. ....	30
Figura 11. Curva pH RIL Filtro usando LRM. ....	31
Figura 12. Curvas pH para los 3 RILes usando LRM. (Contacto prolongado) .....	31
Figura 13. Volúmenes de residuos generados al tratar el RIL Faena con hidróxido de calcio, óxido de magnesio y las mezclas con LRM. ....	32
Figura 14. Curva de pH de los tres RILes, usando óxido de magnesio. ....	36
Figura 15. Curva de Calibración para cromo. ....	38
Figura 16. Curva de Calibración para cobre. ....	38
Figura 17. Curva de Calibración para molibdeno. ....	39

Figura 18. Grupos cargados en la superficie del LRM, dependiendo de la disponibilidad de protones en la solución (Zhang y col., 2008) .....	46
Figura 19. Curva de pH Ril Faena, usando hidróxido de calcio .....	65
Figura 20. Curva de pH Ril Faena, usando Ca(OH) <sub>2</sub> , MgO y LRM.....	66
Figura 21. Manganeso Residual en RIL Faena, tras 5 días de contacto con LRM. ....	70
Figura 22. Cadmio Residual en RIL Faena, tras 5 días de contacto con LRM.....	70
Figura 23 Níquel Residual en RIL Faena, tras 5 días de contacto con LRM.....	71
Figura 24. Cobre Residual en RIL Redes, tras 5 días de contacto con LRM.....	71
Figura 25. Molibdeno residual en RIL Filtro, tras 5 días de contacto con LRM. ....	71
Figura 26. Diagrama de fracción de especies para el manganeso (Construido con Software Hydra/Medusa Versión 2).....	74
Figura 27. Diagrama de fracción de especies para el cobre (Construido con Software Hydra/Medusa Versión 2). ....	74
Figura 28. Diagrama de fracción de especies para el cadmio (Construido con Software Hydra/Medusa Versión 2). ....	75
Figura 29. Diagrama de fracción de especies para el níquel (Construido con Software Hydra/Medusa Versión 2). ....	75
Figura 30. Diagrama de fracción de especies para el molibdeno (Construido con Software Hydra/Medusa Versión 2).....	76
Figura 31. Diagrama de fracción de especies para el cromo (Construido con Software Hydra/Medusa Versión 2). ....	76

## Glosario

- Abatimiento: Corresponde a la diferencia en la concentración final en comparación con la inicial de metales pesados en solución, obtenida mediante un tratamiento determinado.
- Capacidad alcalinizante: Término que se usa para referirse a la capacidad de un agente químico para elevar el pH de una solución. Corresponde a un parámetro cualitativo que sirve para comparar el efecto de varios agentes químicos en una solución.
- Capacidad de abatimiento de metales: Corresponde al porcentaje de remoción de metales que un agente químico es capaz de remover al ser aplicado como tratamiento bajo condiciones específicas
- Contacto prolongado: Tipo de ensayo en el cual se permite el contacto entre el agente químico y el residuo por un período de varios días.
- Dosis: Cantidad de agente químico usado por unidad de volumen de solución. En este trabajo las dosis se expresan en gramos de producto químico por cada litro de solución de residuo para residuos líquidos (g/L) y en porcentaje peso/peso para residuos sólidos (% p/p)
- Lodo rojo: Corresponde a un residuo industrial proveniente de la producción de la alúmina (óxido de aluminio) a partir de la extracción y procesamiento de un tipo de roca sedimentaria conocida como bauxita. Es una sustancia muy básica, con un pH mayor a 10.

- Lodo rojo modificado: Se le llama así al lodo rojo que ha sido neutralizado con agua de mar, para disminuir su pH y poder manejarlo con mayor seguridad. Este residuo modificado tiene distintas aplicaciones, siendo una de ellas la de tratamiento de residuos mineros y otros que contengan metales pesados.
- Lodos: Residuos sólidos industriales generados luego de una cadena de procesos, ya sea de obtención de algún recurso o de algún tratamiento de purificación de algún residuo.
- Reacción rápida: Tipo de ensayo en el cual el tiempo de contacto entre el agente químico y el residuo a tratar consta de un par de horas.
- Residuo industrial líquido/sólido: Sustancia líquida o sólida obtenida como resultado de un proceso industrial de producción o tratamiento. Por lo general posee algún parámetro fisicoquímico que debe ser tratado antes de su disposición, como la concentración de algún contaminante o el pH.

## RESUMEN

El objetivo de este estudio fue determinar la capacidad de abatimiento de metales pesados y la capacidad alcalinizante de un residuo minero modificado, conocido como Lodo Rojo Modificado (LRM), aplicándolo como tratamiento en tres Residuos Industriales Líquidos (RILes): “Redes”, “Faena” y “Filtro”. También se realizó pruebas con óxidos metálicos, con el fin de tener puntos de comparación en cuanto a la remoción de metales.

Se realizó dos tipos de tratamientos: Contacto Corto y Prolongado. En el primero, el LRM se aplicó de manera directa y se le permitió un tiempo de contacto de aproximadamente 2h. En el segundo tratamiento, el tiempo de contacto fue de 5 días, obteniendo muestras cada día.

En tiempos de contacto cortos, el reactivo no genera abatimiento de metales pesados. Se encontró que el abatimiento de metales pesados usando LRM en RILes es relativamente elevado durante un tiempo de contacto de tres días. En RIL Redes, el cobre fue abatido en un máximo de 60,68 % usando una dosis de 10 g/L. En RIL Faena, el abatimiento máximo de manganeso, níquel y cadmio fue de 63,35 %, 82,11 % y de 99,86 % respectivamente usando una dosis de 200g/L. El molibdeno presente en el RIL Filtro, fue abatido en un 44,08 % usando una dosis de 5 g/L.

El cromo presente en el Lodo fue abatido en un 91,62 %, aplicando el LRM al 50 %p/p y permitiendo un tiempo de contacto de 5 días. Los lodos con molibdeno y cobre no presentaron disminución en la concentración usando las mismas condiciones experimentales.



Se encontró además, que la capacidad alcalinizante del LRM es relativamente baja, comparada con otros reactivos comunes como el hidróxido de calcio. Mediante el uso del LRM, el pH final de las muestras no sobrepasó las 8,5 unidades, independiente de la dosis utilizada. Aplicando dosis de 35 g/L al RIL Faena, el LRM elevó el pH de la solución 3,75, mientras que el hidróxido de calcio y el óxido de magnesio elevaron el pH hasta 10,33 y 8,3 respectivamente.

El uso del óxido de magnesio en el tratamiento de RILes, con tres días de contacto y con una dosis de 15 g/L logró un abatimiento mayor al 96 % para el manganeso, níquel y cadmio. Para el cobre y el molibdeno el abatimiento fue de 48,66 % y 87,61 % respectivamente. Usando óxido de magnesio, las muestras alcanzaron un pH cercano a 10, en los casos de Redes y Filtro. El pH del RIL Faena, el pH se elevó hasta casi 9.

Los resultados obtenidos mediante la aplicación del LRM como tratamiento de metales pesados se califican como satisfactorios. Además si bien su capacidad alcalinizante no es tan elevada como otros agentes químicos, puede ser especialmente útil en tratamientos donde se necesite abatir metales dentro de un rango más o menos constante de pH.

Finalmente, existen tópicos que son necesarios de abordar en futuros estudios, como la aplicación del LRM en conjunto con otros reactivos, como el óxido de magnesio (MgO) (que también presentó una capacidad de abatimiento de contaminantes elevada), lo que podría mejorar el rendimiento general, o su potencial capacidad de remediación de suelos contaminados con metales, y la eficiencia del proceso en relación a parámetros como la dosis y el tiempo de contacto.

## ABSTRACT

The main objectives of this study was to determine the heavy metal removal capacity, as well the alkalization capacity of a modified mining waste, known as Modified Red Mud (MRM), by using it as a treatment in three different Liquid Industrial Wastes, named: “Redes”, “Faena” and “Filtro”. Also, test with metallic oxides were run, to get another reference point related with heavy metal removal capacities.

Two types of treatment were made: Short Contact and Prolonged Contact. In the first one, the MRM was added directly to the waste, and it was allowed to react for approximately 2 hours. In the second type of treatment, the contact time was 5 days, extracting samples each day.

It was found that the heavy metal removal was relatively high during the first 3 days of contact. In short periods of contact time (hours), the reagent did not show any contaminant removal capacity.

In the case of “Redes” waste, 60.68 % of Copper was removed from the solution, using a dose of 10 g/L. With the “Faena” waste, using a 200 g/L dose, the maximum removal of Manganese, Nickel and Cadmium was 63.35 %, 82.11 % and 99.86 % respectively. Molybdenum removal was 44.08 %, using a dose of 5 g/L.

In the other hand, Chromium removal from contaminated mud was 91.62 %, using a 50 %p/p dose, and a 5 day contact time. Molybdenum and Copper present in the contaminated muds were not removed by using the same treatment.

Additionally, it was found that the alkalization capacity of the MRM was relatively low, if compared with other common reagent like Calcium Hydroxide. By

using MRM, the final pH of the samples never raised above 8.5, regardless the dose used in the treatments. Using a 35 g/L dose in the “Faena” waste, MRM was able to raise the pH to 3.75, while calcium hydroxide and magnesium oxide raised the pH of the solution to 10.33 and 8.3 respectively.

The use of Magnesium Oxide in the treatment of wastewater, allowing a 3 day contact time and a 15 g/L dose achieved a removal percentage over 96 % for manganese, nickel and cadmium. In the case of copper and molybdenum, the removal was 48.66 % and 87.66 % respectively. The pH of Redes and Filtro wastes was raised close to 10. Faena waste pH was raised to almost 9.

The results obtained by the application of the MRM as a heavy metal treatment qualify as satisfactory. Although its alkalization capacity is not as high as other chemical reagents, it can be especially useful in treatments that require adjusting the pH under certain ranges.

Finally, there are some topics that need attention in future studies, like the application of the MRM blended with other reagents, like magnesium oxide (MgO) (which also presented a high removal capacity) which could improve the general efficiency of the process, or the use of the MRM for soil remediation, and it's efficiency in relation to parameters like dosage and time contact.

## I. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Antecedentes Generales

#### 1.1.1. Metales pesados

Un metal pesado es un elemento químico perteneciente al grupo de los metales o de los semi-metales (metaloides) y que en concentraciones elevadas en el ambiente, puede generar efectos adversos en los ecosistemas. Si bien el término “metal pesado” es usado de manera amplia en diferentes ámbitos, existen distintas definiciones dependiendo de dónde se obtenga la información.

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) en un informe técnico dio a entender que la terminología no presenta bases científicas y además es confusa (IUPAC, 2002). Se ha propuesto distintos criterios de clasificación, basándose en la densidad, en el número atómico o en la toxicidad del elemento. Hawkes (1997) estableció una definición general en la cual todo elemento que se encuentre entre los grupos 3 al 16 y cuyo período sea igual o mayor a 4, puede ser considerado como metal pesado. Si bien esta definición es bastante amplia, es aceptable por cuanto abarca todos los elementos que generalmente son tratados como metales pesados en la literatura.

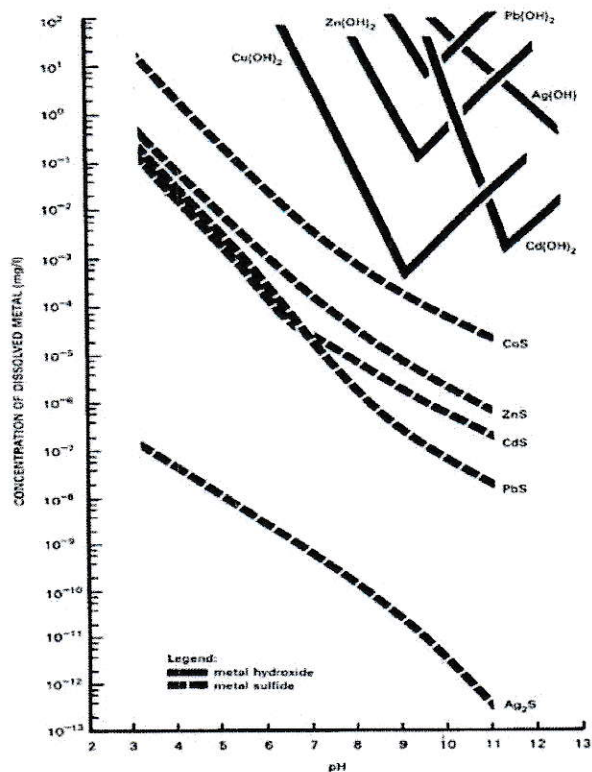
##### 1.1.1.1. Propiedades fisicoquímicas

Una de las propiedades más importantes en este caso es la solubilidad de las especies metálicas, ya que determinará si una especie se encuentra disuelta y disponible en sistemas acuosos. La solubilidad de los metales pesados está bien descrita en la literatura, y si se habla de remoción de metales pesados a nivel de industria, se describe

por lo general dos tipos: solubilidad de hidróxidos metálicos ( $M_x(OH)_y$ ) y solubilidad de sulfuros metálicos ( $M_xS$ ).

Un tercer tipo corresponde a la de los carbonatos metálicos, pero ocurre siempre y cuando exista carbonato en solución y a pH mayores a 10, donde ya ha precipitado la mayoría de los metales en forma de hidróxido, por lo que en realidad corresponde a una co-precipitación (Armenante, 1997).

Ambos mecanismos están dominados por el pH, y dependiendo del rango la solubilidad será máxima o mínima (Figura 1). Esta propiedad es aprovechada en tratamientos de residuos industriales líquidos (RILEs) para remover las altas concentraciones de metales disueltos presentes.



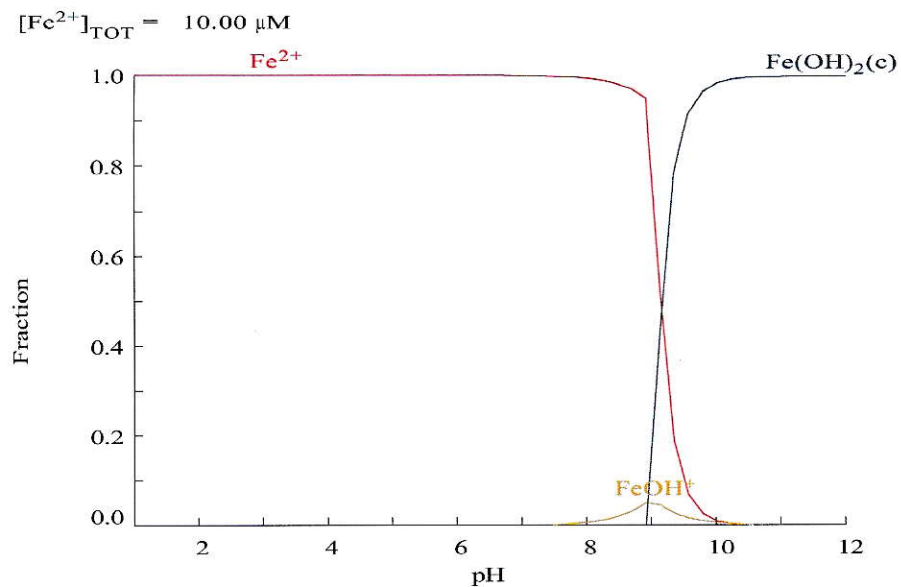
**Figura 1.** Curvas de solubilidad de hidróxidos metálicos y sulfuros metálicos (EPA 625/8-80-003).

Por otra parte, un parámetro importante es la especiación de los metales en solución, ya que determinará su carga y por lo tanto su dinámica con respecto a procesos como la adsorción. El entorno en el que se encuentre presente el metal, definirá su especiación, esto es, su estado de oxidación, fórmula química o estado físico.

La especiación es un mecanismo químico muy importante, ya que definirá la solubilidad y la movilidad de los contaminantes, y en consecuencia su biodisponibilidad y toxicidad. El comportamiento y la toxicidad de un metal pueden variar drásticamente dependiendo de su estado de oxidación o si este se encuentra asociado con algún complejo (Reeder y col., 2006).

Dado que cada metal posee características químicas diferentes (número de electrones, potencial redox, electronegatividad, etc.), la especiación de los diferentes metales en condiciones similares, pueden tener propiedades totalmente opuestas. Por ejemplo un metal que forme especies catiónicas y otro que forme especies aniónicas al mismo pH.

Los diagramas de potenciales redox, solubilidad y pH son herramientas fundamentales a la hora de realizar un estudio de especiación de metales. Actualmente estos diagramas son accesibles fácilmente a través de internet, e incluso existen software dedicados a la fabricación de estos diagramas, como es el caso del software Hydra/Medusa. En la siguiente figura se muestra un diagrama de distribución de especies en función del pH



**Figura 2.** Diagrama de la fracción de especies de hierro (II), a distintos pH (Construido con software Hydra/Medusa Versión 2).

#### 1.1.1.2. Efecto de metales pesados sobre la salud humana

Algunos elementos metálicos son fundamentales en procesos biológicos y requieren ser incorporados en la dieta. Un ejemplo de esto es el cobre o el hierro (Higdon, 2003), esenciales en el funcionamiento de algunos sistemas enzimáticos clave. Otros metales en cambio, no tienen ninguna función conocida, hasta ahora, en nuestro sistema. Por el contrario, el hecho de entrar en contacto con ellos representa un peligro. Incluso aquellos metales que son esenciales para nuestro organismo, pueden resultar dañinos dependiendo del nivel de exposición o su concentración (Hu, 2002).

La Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR), tiene disponible en su sitio web la llamada “Lista prioritaria de sustancias” en donde

aparecen los 275 compuestos químicos más peligrosos para la salud de las personas (considerando no sólo su toxicidad, sino que también su frecuencia y el potencial de las personas a estar expuestas a estos elementos).

De los siete primeros lugares, cuatro de ellos son ocupados por metales pesados: arsénico (As), plomo (Pb), cadmio (Cd) y mercurio (Hg). Estos metales pueden generar un amplio rango de complicaciones en la salud. Problemas al hígado, fallas renales, fallas en el sistema nervioso e incluso la muerte, son algunas de las consecuencias asociadas a la exposición a estas sustancias.

El contacto puede darse a través de múltiples vías, ya sea por la ingesta de alimentos contaminados, beber agua con metales disueltos, inhalar material particulado con contenidos de metales, entre otros. Por esto, es necesaria una fiscalización constante en los distintos puntos de emisión de estos contaminantes, exigiendo el cumplimiento de los límites establecidos según las normas correspondientes.

#### 1.1.1.3. Impacto en el medio ambiente

Los metales pesados se encuentran de forma natural en ecosistemas de aguas y suelos superficiales en concentraciones relativamente bajas, y por lo tanto no representan un peligro para los ecosistemas. Sin embargo, la explotación de recursos y procesos de producción en diferentes áreas ha traído como consecuencia un potente aumento en la concentración de estos elementos en aguas y suelos superficiales. A gran escala, esto puede traer consecuencias graves porque los metales pesados tienen una gran afinidad por los tejidos de los seres vivos (compuestos lipofílicos).



De esta manera, los organismos incorporan a su sistema una cantidad de metales mayor de la que es capaz de eliminar, dando lugar así a procesos de bioacumulación. Esto ocurre principalmente con Arsénico y Mercurio (sobre todo en ecosistemas acuáticos), que se caracterizan por su alta afinidad por tejidos orgánicos y presentar además procesos de biomagnificación (Mudgal y col., 2010), o aumento gradual en la concentración de un contaminante a medida que se sube en la cadena trófica.

Como consecuencia de lo anterior, los ecosistemas pueden ser afectados en distintos niveles, dependiendo de la movilidad y disponibilidad de los metales en diferentes circunstancias.

### **1.1.2. Metales pesados en residuos industriales líquidos y sólidos**

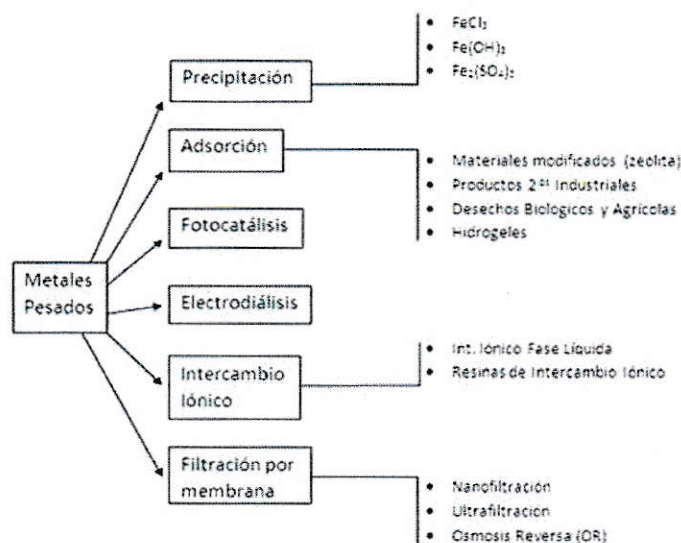
El contenido de metales pesados tanto en residuos líquidos como sólidos, es característico de ciertos sectores productivos, como la minería, donde la explotación de yacimientos minerales acarrea consigo subproductos que deben ser tratados por su alta peligrosidad. La disposición de estos residuos es un tema importante de abordar, y requiere un compromiso tanto de quienes generan dichos residuos como de quienes se encargan de fiscalizar y hacer cumplir la normativa vigente.

Lamentablemente en muchos casos dichos compromisos no han sido cumplidos, generando como consecuencia catástrofes ambientales, como la ocurrida en 2014 cuando la concentración de Arsénico en ríos, lagos y reservas subterráneas de agua en Arica, superó 360 veces el nivel aceptable (Natural News, 2014).

### 1.1.3. Tratamientos de metales pesados en residuos industriales

La tecnología aplicada en tratamientos de residuos ha evolucionado conforme pasa el tiempo, incorporando nuevos conceptos, en algunos casos con una visión sustentable, y que involucra el uso de residuos provenientes de sectores productivos como la pesca y la agricultura (Barakat, 2010).

Aun cuando existe una gran variedad de tratamientos disponibles actualmente (Fig.3), es necesario evaluar su efectividad y aplicabilidad, así como también los costos asociados a su aplicación por parte de las industrias involucradas, para así dar con el tratamiento que se ajuste a la realidad y las necesidades de las mismas.



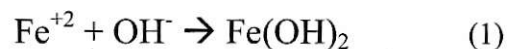
**Figura 3.** Esquema general de tratamientos de metales pesados aplicados en la actualidad.

Las tecnologías más ampliamente utilizadas son las de adsorción, precipitación química y de filtración (Barakat, 2010). En ese sentido, el tratamiento con cal ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) ha mostrado ser el más eficiente en la remoción de metales pesados.

**Adsorción:** Tratamiento que se basa en fenómenos de interacción entre las partículas contaminantes y la superficie de los materiales empleados (Barakat, 2010). El principio fundamental de los procesos de adsorción es la transferencia de iones desde una fase líquida a una sólida, en la cual se forman uniones como producto de las interacciones físicas y/o químicas. Se describe varios tipos de adsorbentes, los cuales pueden provenir de materiales naturales, desechos biológicos e incluso productos secundarios industriales modificados.

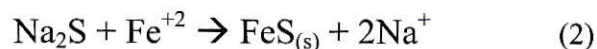
**Precipitación Química:** Este tipo de tratamientos consiste en la formación de productos insolubles como consecuencia de la reacción de hidróxidos o sulfatos con metales pesados de la solución. Esto produce la floculación de los metales y de otros contaminantes presentes en el agua, los cuales son separados luego de que se produce la sedimentación.

Un ejemplo de precipitación ocurriría como sigue:



Donde el hierro puede ser cualquier especie metálica M, y  $\text{OH}^-$  es aportado por agentes como el hidróxido de calcio.

También es posible precipitar metales mediante la adición de iones sulfuro a la solución, con reactivos como el sulfuro de sodio. La precipitación de sulfuros se da con especies metálicas que se encuentren en su estado de oxidación +2, como en el siguiente ejemplo:



Donde M es el metal a precipitar, y MS corresponde al sulfuro metálico precipitado

Ambos procesos están regidos por el pH de la solución, ya que la solubilidad tanto de hidróxidos como sulfuros es mínima en puntos bien definidos en las curvas de precipitación de ambos mecanismos (Figura 1). Por otro lado, el potencial redox también es un factor importante en la reacción de los sulfuros ( $S^{-2}$ ), ya que estos existen en sistemas reductores.

**Intercambio Iónico:** El abatimiento de metales pesados en soluciones acuosas también es posible a través de tecnologías basadas en el intercambio iónico (Agouborde, 2008), donde un sólido insoluble remueve iones presentes en una solución electrolítica y transfiere otros iones de carga similar a la solución en una cantidad equivalente. Este proceso ocurre sin que existan cambios estructurales en el sólido. La desventaja del método es que no puede ser aplicado a soluciones demasiado concentradas, ya que la matriz se satura y es muy sensible a las variaciones de pH.

**Filtración:** Tratamiento destacado por su capacidad no sólo de remover sólidos suspendidos y compuestos orgánicos, sino que también metales pesados. Dependiendo del tamaño de las partículas a remover existen distintos tipos de filtración, como la nanofiltración (NF), ultrafiltración (UF) y osmosis inversa (OR).

En la práctica, se debe seleccionar el o los tratamientos más adecuados dependiendo de las características del residuo a tratar y las ventajas/desventajas que acarrea el uso de cada uno de estos tratamientos (Tabla 1, Bakarar, 2010).

**Tabla 1.** Resumen de tratamientos de metales pesados, con sus ventajas y desventajas.

Tratamiento	Ventajas	Desventajas
Precipitación Química	Bajo costo, operación simple	Generación de lodo, costo extra por manejo de barros
Adsorción	Bajo costo, condiciones operacionales sencillas, rango de pH amplio, elevada capacidad de retención de metales pesados	Baja selectividad, producción de desechos
Filtración por Membrana	Se requiere poco espacio, baja presión. Elevada selectividad de separación	Alto costo operacional debido al ensuciamiento de la membrana
Electrodialisis	Elevada selectividad de separación	Alto costo operacional debido al ensuciamiento de la membrana y al consumo energético
Fotocatálisis	Remoción de contaminantes metálicos y orgánicos, productos secundarios menos peligrosos.	Larga duración de tiempo, aplicaciones limitadas

## 1.2. Antecedentes Específicos

### 1.2.1. El lodo rojo modificado (LRM): Tecnología de Adsorción de metales pesados

El lodo rojo (red mud) es un residuo industrial proveniente de la producción de alúmina (óxido de aluminio) a partir de bauxita mediante el proceso Bayer (Li, 1998). El proceso Bayer, es un proceso industrial relativamente sencillo, que involucra dos pasos (Habashi, 1995): Lixiviación a presión con hidróxido de sodio (NaOH) y precipitación de hidróxido de aluminio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) puro desde la solución, usando cristales de hidróxido de aluminio. Como se observa en la Figura 4, el lodo rojo se genera luego del proceso de filtración, que sigue al de lixiviación a presión.

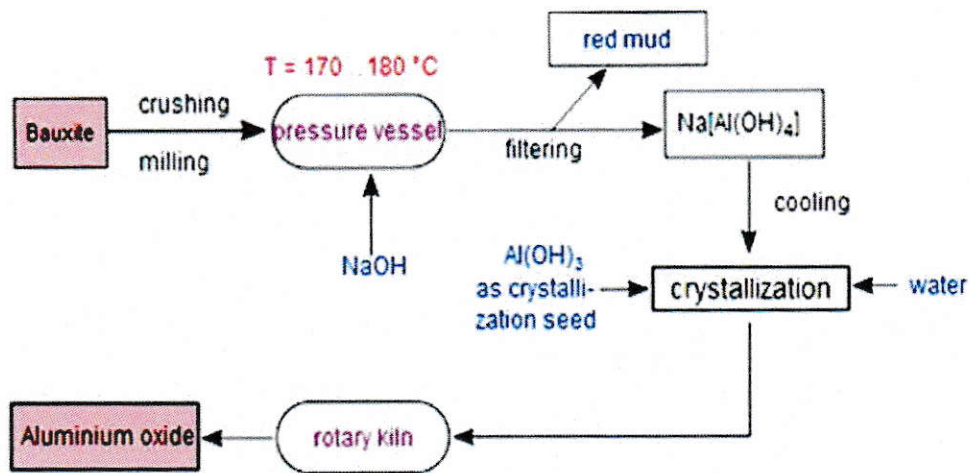


Figura 4. Diagrama general del proceso Bayer para la obtención de alúmina.

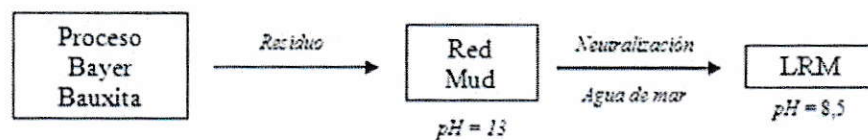
Como consecuencia del proceso Bayer, el lodo rojo como residuo posee un alto contenido de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Alúmina Hidratada), óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Hematita) y óxido de calcio ( $\text{CaO}$ , cal viva), así como también óxidos de otros minerales en menor proporción. Luego de la neutralización del lodo rojo, este puede ser utilizado para el tratamiento de residuos peligrosos.

En la siguiente tabla se presentan los contenidos porcentuales de los distintos minerales presentes en el lodo rojo (Wang y col., 2012):

Tabla 2. Composición porcentual del lodo rojo.

Composición (%)	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	Otros
Lodo Rojo	26,41	21,84	18,94	8,52	7,40	16,89

Como se mencionó anteriormente, el lodo rojo pasa por un proceso de neutralización. Esta neutralización se realiza con agua de mar, la que ayuda a disminuir el pH del lodo desde 13 a aproximadamente 8,5 (Lottermoser, 2010). El lodo rojo modificado (LRM) o Bauxsol (nombre comercial), se genera a partir de la neutralización del lodo rojo (Figura 5)

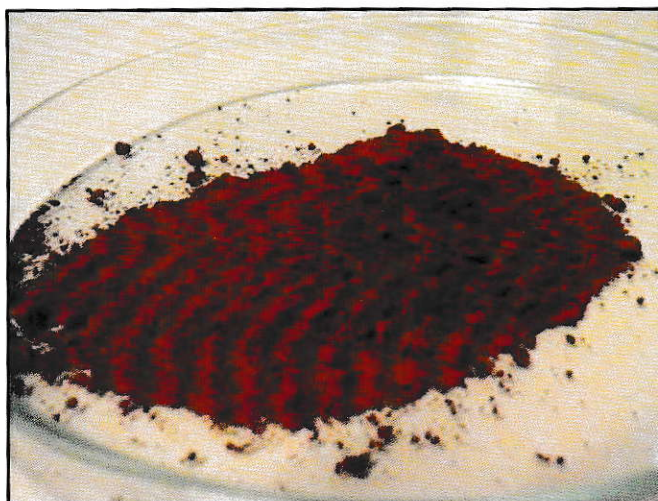


**Figura 5.** Resumen general de las etapas de producción del LRM.

#### 1.2.1.1. Características químicas del lodo rojo modificado

El lodo rojo modificado es un material sólido, color rojizo (Figura 6), que en su presentación comercial se encuentra como un polvillo fino, además de otros tipos de presentaciones como mezclas con otros agentes químicos y pellets para filtros.

El método de aplicación del LRM es de manera directa sobre los residuos, ya sean sólidos o líquidos, a los cuales se les permite un tiempo de contacto determinado con el reactivo para que el mecanismo de abatimiento entre en acción. En sistemas cerrados, una piscina de residuos por ejemplo, este método de aplicación es válido. Sin embargo, también es posible fabricar pellets para el uso en filtros (Despland, 2013), en el caso de que se tenga un sistema de flujo continuo.



**Figura 6.** El Lodo Rojo Modificado (LRM).

Las capacidades principales del LRM se resumen en la siguiente lista (Clark y col., 2004):

- Capacidad teórica de neutralización de hasta 7.5 moles de ácido/kg Reactivo
- Atrapa y retiene usualmente una cantidad mayor a 1500 meq de metal/Kg de reactivo.
- Capacidad de abatimiento de fosfato desde residuos.

Los óxidos presentes en el lodo rojo, le otorgan propiedades especiales que dan lugar a mecanismos fisicoquímicos complejos de remoción de metales pesados y además una capacidad alcalinizante, lo cual lo postula como una opción interesante a considerar en un tratamiento de residuos, sobre todo si se considera la visión sustentable asociada al uso de un residuo industrial como posible tratamiento de otros residuos.



A pesar de que el mecanismo de acción del reactivo no está claro por completo, se ha propuesto una serie de pasos teóricos, por los cuales el lodo rojo modificado es capaz de remover y retener metales pesados.

Según las experiencias que se describen en la literatura, la secuencia de unión a los sitios disponibles del mineral del LRM sería la siguiente:  $Cr > Fe > Cu > As > Pb > Mn > Zn > Cd > Ni > Co$  (Mcconchie y col., 2000).

Clark (2004) propuso que inicialmente los metales son atrapados por precipitación y adsorción. Este mecanismo en un principio sería altamente efectivo, debido a que el material tendría una razón superficie-volumen elevada, así como también una elevada razón carga-masa. Sin embargo, no se podría explicar el proceso completo postulando solo un mecanismo de adsorción o precipitación, dado que si se permite un mayor tiempo de contacto (días a meses) del lodo rojo modificado con el residuo, es cada vez menor la concentración de metales extraídos mediante procedimientos como el test TCLP (Toxicity characteristic leaching procedure; Procedimiento de lixiviación característica de toxicidad).

Clark propone entonces, que si bien en un principio el mecanismo de remoción está gobernado por procesos de adsorción, con el tiempo los elementos se redistribuyen y pasan a ser componentes estructurales de minerales insolubles.

### **1.3. Objetivos**

#### **1.3.1. Objetivo General**

Evaluar la eficiencia de abatimiento de metales pesados en residuos líquidos y sólidos, usando lodo rojo modificado, además de su capacidad alcalinizante, bajo distintas condiciones experimentales.

#### **1.3.2. Objetivos específicos**

- Caracterizar condiciones físico-químicas de residuos (pH, Concentración de metales pesados) de entrada y salida, con tratamiento y sin tratamiento.
- Establecer dosis más adecuadas de acuerdo al residuo que se trate en este estudio.
- Establecer cinéticas y curvas de abatimiento de metales pesados.
- Evaluar el efecto del pH, tiempo de contacto y la dosis del reactivo en la eficiencia de tratamiento.
- Evaluar el efecto del uso del LRM en el volumen de los residuos generados en el tratamiento de RILes.
- Evaluar y comparar el uso de otros reactivos para el tratamiento de metales pesados en residuos industriales líquidos.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Materiales

#### Reactivos

- Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 2% Suprapur (Merck)
- Ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) 32% p.a. (Droguería Michelson)
- Agua oxigenada ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 208 Volúmenes (Droguería Michelson)
- Agua destilada ( $\text{H}_2\text{O}$  Pro, Hi-Tech Waters)
- Agua desionizada ( $\text{H}_2\text{O}$  Pro, Hi-Tech Waters)
- Hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) 90% (Cal 4C, Soprocal)
- Óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ) 95% p/p (Taller Villaseca)
- Dióxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ) 47 – 50% p/p (Taller Villaseca)
- Dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) 93% p/p (Taller Villaseca)
- Dióxido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ ) 66,6% p/p (Taller Villaseca)
- Reactivo Lodo Rojo (Virotec Ltd.) (Taller Villaseca)
- Estándares de cromo, cobre y molibdeno de 1000 mg/L Titrisol (Merck)

#### Materiales de Laboratorio

- Barra magnética para agitación
- Vasos de precipitado (100, 500 y 1000 mL)
- Probetas (5, 10 y 50 mL)
- Matraces de aforo (10, 25, 100 mL)
- Navecillas plásticas
- Frascos plásticos
- Jeringas plásticas desechables de 3 y 60 mL
- Espátula metálica
- Tubos plásticos de 15mL para centrifuga
- Rejilla de soporte para tubos
- Guantes desechables de Látex

- Unidades de filtración Millex-HV 0,45  $\mu\text{m}$
- Tamiz 63  $\mu\text{m}$  y 2 mm VWR Norma ASTM E11

#### Equipos

- Agitador magnético Hanna Instruments HI 190M
- Medidor de pH/Conductividad Eléctrica Hanna Instruments HI 8424
- Balanza Digital Shimadzu AUX 220
- Rotador Already Enterprise Inc. DSR-2800A
- Centrifuga Boeco Germany U-320
- Equipo de Espectroscopia de Absorción Atómica Shimadzu AA-6800

## 2.2. Métodos utilizados con Residuos Industriales Líquidos

**Características del Material de estudio.** En este estudio se realizó tratamientos (descritos más adelante), a tres residuos líquidos diferentes, provenientes de la industria minera y pesquera. Dos de estos residuos corresponden a riles mineros, que se denominarán en este estudio como Faena y Filtro. El tercer RIL se denominará Redes.

### 2.2.1. Metodología de Análisis de metales

Los análisis de metales pesados en residuos líquidos y sólidos se realizaron mediante Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA). En el caso de los lodos, se llevó a cabo usando una mezcla de gas óxido Nitroso/Acetileno para las mediciones de molibdeno y Aire/Acetileno para las mediciones de cromo y cobre, a un flujo de 7,0 mL/min.

**RILes.** Los metales a analizar en el caso de Faena son: níquel, cadmio y cromo; en el RIL Filtro el metal a analizar es molibdeno; en el RIL Redes el metal a analizar es el cobre. En el caso de Redes y Filtro se analizan esos metales porque son el principal

metal presente en ellos. Por otro lado en el caso de Faena, se escogieron los metales que presentaban una mayor concentración.

El análisis de metales en RILes fue llevado a cabo en un laboratorio externo (Hidrolab), en donde se aplicó la metodología descrita en la norma chilena para análisis de cobre, manganeso, níquel, cadmio (Método de espectrofotometría de absorción atómica con llama; NCh 2113/10.Of96) y molibdeno (Determinación de metales por espectroscopía de emisión de plasma. Método de plasma acoplado inductivamente, I.C.P; NCh 2313/25.Of97)

**Preparación de estándares.** Todas las soluciones estándar de metales pesados se prepararon a partir de estándares originales con una concentración de 1000 mg/L. A partir de estas soluciones se tomó 10 mL y se aforó a 100 mL con agua desionizada para preparar una solución de 100 mg/L. Desde esta solución se tomó las alícuotas necesarias para preparar los puntos de la curva de calibración para cada elemento.

Las soluciones preparadas se miden por espectrofotometría de absorción atómica, obteniendo la absorbancia correspondientes. Se genera luego el gráfico de absorbancia vs concentración, que permite conocer la concentración de las muestras a medir a partir de su absorbancia, usando la ecuación de la recta.

**Curva de Calibración de molibdeno.** A partir de la solución de 100 mg/L del estándar de molibdeno, se preparó soluciones de 10, 20, 30, 40 y 50 mg/L (dado que ese es el rango lineal que posee el equipo de EAA para molibdeno), en matraces de aforo de 25 mL, completando el volumen con agua desionizada.

**Curva de Calibración cromo y cobre.** A partir de las soluciones de cromo y cobre de 100mg/L, se tomó las alícuotas necesarios y se realizaron las diluciones para preparar

estándares de 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8 y 0,9 mg/L en matraces de 10 mL, completando el volumen con agua desionizada.

## 2.2.2. Métodos de Tratamiento de RILes con Lodo Rojo Modificado

### 2.2.2.1. Curvas de Neutralización

Se realizó curvas de pH usando los diferentes RILes, con el fin de observar el comportamiento del pH con respecto a la aplicación del reactivo en dosis determinadas. Además se probó, de manera preliminar, el reactivo aplicándolo en agua llevada a pH ácido con ácido clorhídrico (HCl) y agua neutra (pH = 7,86).

Las dosis usadas, por lo general, se establecen de acuerdo al requerimiento observado en la práctica. Sin embargo, el protocolo comercial del reactivo sugiere una dosis de 1, 3 y 5 g/L, por lo que se usaron estas cantidades. En la curva del RIL de Faena, dada su elevada acidez, se tuvo que usar una dosis mayor para observar alguna variación, por lo que las dosis aplicadas fueron de 10, 30 y 50 g/L. Se permitió un tiempo de 10 minutos de contacto entre cada dosis aplicada en cada curva de neutralización.

### 2.2.2.2. Variación de los tiempos de contacto

**Contacto corto.** Al igual que con las curvas de neutralización, se aplicaron las mismas dosis (1, 3 y 5 g/L; para Ril Faena 10, 30 y 50 g/L), en intervalos de tiempo de 10 minutos. A medida que se completaron las dosis y que se produjo la sedimentación de la suspensión, se extrajeron sub-muestras con jeringas de 60 mL, para luego realizar una

filtración a  $0,45\mu\text{m}$  y llevarlas a frascos plásticos, los que posteriormente se llevaron a análisis por EAA.

**Contacto prolongado.** En este diseño experimental se determinó realizar el tratamiento de las muestras y permitir un tiempo de contacto de 5 días consecutivos, procurando realizar agitaciones periódicas todos los días.

Se realizó dos tipos de tratamiento: Sin ajuste y con ajuste de condiciones, ambos con cinco días de contacto. En el primero, las muestras entraron en contacto con el reactivo en condiciones inalteradas y en el segundo tratamiento se realizó un ajuste para aplicar una dosificación de acuerdo a requerimientos teóricos de acuerdo a cálculos realizados (ver Anexo 1).

Por cada día se retiró una sub-muestra, para obtener así un seguimiento de los residuos y conocer la capacidad de abatimiento de metales con respecto al tiempo de contacto y su dependencia con el pH.

#### 2.2.2.3. Tratamiento con óxidos Metálicos

Se realizó pruebas con óxidos metálicos, con el fin de tener otros puntos de referencia y comparación en cuanto a capacidad de abatimiento de metales mediante el uso de otros óxidos.

**Óxidos.** Se aplicó dosis de 5 g/L y un tiempo de contacto de 2 h, con agitación constante. Los óxidos usados fueron: dióxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ) 47 – 50 %p/p, dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) 93 %p/p y dióxido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ ) 66,6 %p/p.

**Seguimiento de muestras tratadas con Oxido de magnesio.** Adicionalmente se realizó este procedimiento pues se tenían antecedentes de una buena capacidad de abatimiento

de metales pesados, así como también una buena capacidad de neutralización (Mahmood y col., 2011). La metodología de aplicación de este óxido corresponde a un tratamiento de contacto prolongado de 3 días, con una dosis total de 15 g/L (5 g/L aplicados en el primer día y 10 g/L aplicados en el segundo día). Las muestras se tomaron en los días 1 y 3, procurando filtrarlas en todos los casos.

Finalmente se hizo una mezcla entre el LRM y el óxido de magnesio en una proporción 1:1, la cual fue aplicada al RIL Redes como tratamiento de igual manera como se hizo con el LRM solo.

**Evaluación de volumen de residuos generados.** Se propuso evaluar los volúmenes de los residuos generados en la aplicación de hidróxido de calcio y óxido de magnesio y el efecto que genera una mezcla de estos reactivos con el LRM en dichos volúmenes.

Para esto, se preparó 4 pruebas usando el RIL Faena en probetas de 50 mL, con muestras de 40 mL y agregando 1,4 g de cada reactivo (Dosis de 35 g/L). Las mezclas hechas fueron de 1:9 entre el LRM y el hidróxido de calcio y en una proporción 1:1 para la mezcla entre el LRM y el óxido de magnesio.

Además se midió el tiempo de sedimentación de cada muestra, y se compararon entre ellas.

### **2.3. Métodos utilizados con Residuos Industriales Sólidos (Lodos)**

**Características del Material de estudio.** Se seleccionó tres lodos diferentes.

- Proveniente de una planta galvanizadora de estructuras metálicas, cuya principal característica es su alto contenido de cromo.



- Proveniente de la zona norte de Chile, se caracteriza por su contenido de molibdeno, dado que proviene de una planta de filtro en la cual se purifica el concentrado de cobre (Lodo resultante del tratamiento del RIL Filtro).
- Producto de un tratamiento primario del RIL Redes, con un alto contenido de cobre, que se realiza en una pesquera ubicada al Sur de nuestro país.

### **2.3.1. Análisis de metales**

Los análisis de contenido de metal en los lodos, pre y post-tratamiento fueron llevados a cabo en el laboratorio de Química Orgánica y Ambiental, de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, usando Espectroscopía de Absorción Atómica con Emisión de llama (EAA).

### **2.3.2. Tratamiento previo de los lodos**

Los tres lodos involucrados en este estudio se dispusieron en bandejas plásticas, las cuales fueron instaladas al aire libre, con el fin de eliminar la humedad presente en los mismos.

Una vez secos, los lodos fueron tamizados a dos diámetros diferentes: 63  $\mu\text{m}$  y 2 mm. La primera porción es la que se utilizó para los análisis de abatimiento de metales pesados. La segunda porción se usó para la caracterización de pH y conductividad eléctrica.

### **2.3.3. Determinación de pH y Conductividad eléctrica (CE)**

El pH y la Conductividad Eléctrica se miden en el sobrenadante que resulta de una mezcla 1:2,5 lodo y agua desionizada respectivamente. En este caso, se tomó 10 g

de cada lodo y se agregó 25 mL de agua desionizada, para luego llevar a agitación durante 2 h.

Pasado el tiempo de agitación, se dejó sedimentar la suspensión y se retiró el sobrenadante en vasos de precipitado, en donde se realizan las mediciones de pH y CE.

#### **2.3.4. Abatimiento de metales pesados en lodos**

La porción tamizada a 63  $\mu\text{m}$ , fue puesta en contacto con el reactivo LRM. Para esto se tomaron aproximadamente 0,5 g de lodo tamizado y se puso en contacto con 0,25 g de LRM (Dosis 50 %p/p, Tabla 34, anexo 2) en un frasco plástico de agitación.

Se agregó 5mL de agua desionizada para formar una solución y se agregó lentamente ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) al 2 %, hasta pH cercano a 2. Luego que la suspensión estuvo homogenizada, se permitió un tiempo de contacto de cinco días. Se agregaron frascos con lodo sin LRM (Blancos).

Una vez transcurrido el tiempo de contacto, los frascos se pusieron en agitación mecánica por dos horas. Luego se retiró la suspensión y se llevó a tubos de centrifuga de 15 mL, los cuales fueron centrifugados a 3000 rpm durante media hora.

El sobrenadante se retira en un segundo tubo, y se almacena en refrigerador para mantener la integridad de la solución.

El sobrenadante luego se lleva a análisis por Espectroscopia de Absorción Atómica, procurando realizar las diluciones pertinentes en cada caso.

### III. RESULTADOS

#### 3.1. Curvas de Neutralización

Se realizó pruebas simples, con el objeto de evaluar de manera preliminar la capacidad alcalinizante del LRM. En la figura 7, se presenta la curva de pH obtenida mediante la aplicación del reactivo sobre el agua acidificada con HCl al 32 %, hasta un pH cercano a 2. La dosis total de lodo rojo aplicado fue de 5 g/L, en intervalos de 1 g/L, según lo sugerido por el protocolo del reactivo:

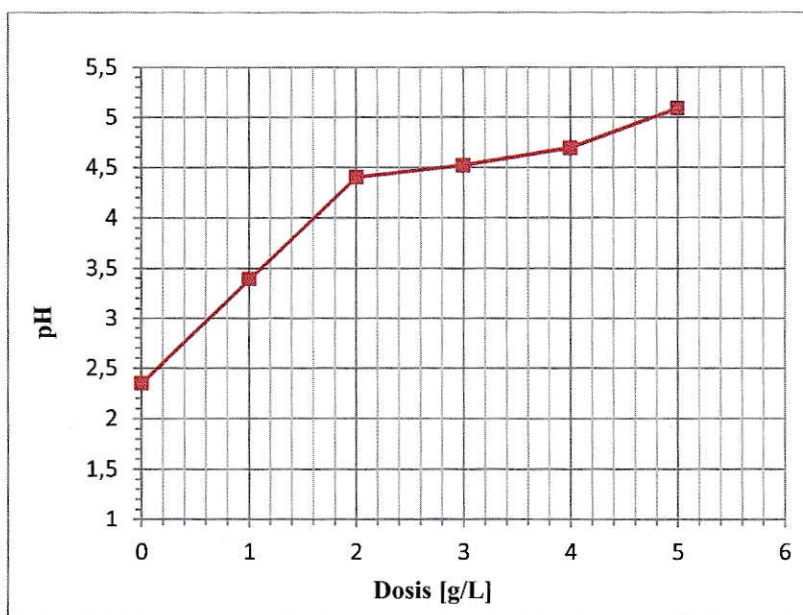
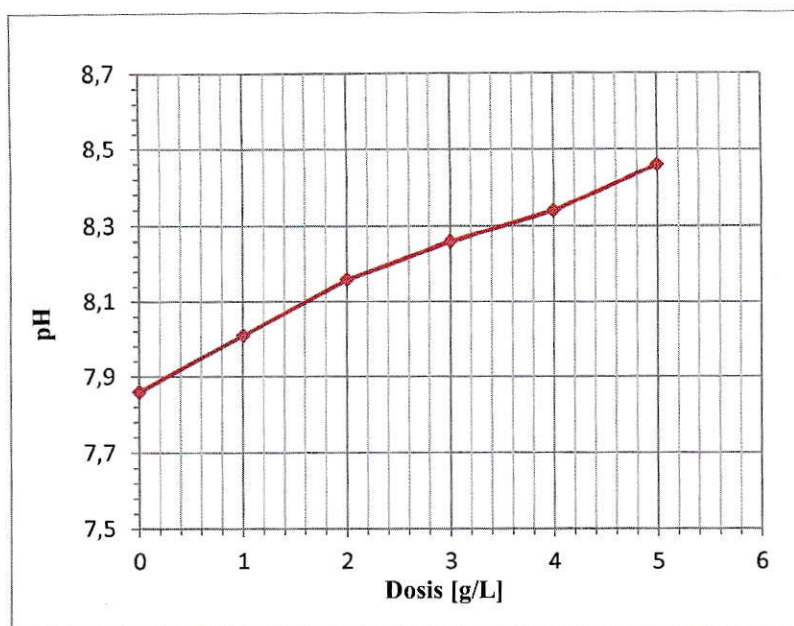


Figura 7. Curva de pH obtenida usando LRM en el agua acidificada con HCl  $10^{-2}$  M.

Además, se realizó otra curva, con agua a un pH neutro. En la siguiente figura se observa el comportamiento del reactivo:



**Figura 8.** Curva de pH obtenida usando LRM en el Agua neutra.

### 3.2. Tratamiento de RILes usando LRM

#### 3.2.1. Abatimiento de metales pesados mediante reacción rápida

Se presentan los resultados obtenidos de las pruebas hechas bajo las siguientes condiciones:

- Tiempo de contacto: 2 h. aproximadamente
- Dosis aplicada: 1, 3 y 5 g/L (excepto en Faena, cuya dosis es de 10, 30 y 50 g/L)
- Agitación: Constante

En las siguientes tablas se presentan los porcentajes de abatimiento de metales pesados, obtenidos mediante la metodología de contacto rápido entre el reactivo Lodo Rojo Modificado y los residuos líquidos:

**Tabla 3.** Porcentaje de remoción de molibdeno mediante contacto rápido.

<b>FILTRO</b>				
<b>Muestra</b>	<b>Blanco</b>	<b>Filtro 1 g/L</b>	<b>Filtro 3 g/L</b>	<b>Filtro 5 g/L</b>
<b>Molibdeno</b>	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
	2,42	2,53	2,83	2,44
<b>Remoción (%)</b>	-	0	0	0

**Tabla 4.** Porcentaje de remoción de cadmio mediante contacto rápido.

<b>FAENA</b>				
<b>Muestra</b>	<b>Blanco</b>	<b>Faena 10 g/L</b>	<b>Faena 30 g/L</b>	<b>Faena 50g/L</b>
<b>Cadmio</b>	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
	0,70	0,79	0,91	0,63
<b>Remoción (%)</b>	-	0	0	0

**Tabla 5.** Porcentaje de remoción de manganeso mediante contacto rápido.

<b>FAENA</b>				
<b>Muestra</b>	<b>Blanco</b>	<b>Faena 10 g/L</b>	<b>Faena 30 g/L</b>	<b>Faena 50g/L</b>
<b>Manganeso</b>	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
	838,8	962,5	1200,5	880,25
<b>Remoción (%)</b>	-	0	0	0

**Tabla 6.** Porcentaje de remoción de níquel mediante contacto rápido.

<b>FAENA</b>				
<b>Muestra</b>	<b>Blanco</b>	<b>Faena 10 g/L</b>	<b>Faena 30 g/L</b>	<b>Faena 50g/L</b>
<b>Níquel</b>	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
	9,23	12,69	15,73	11,81
<b>Remoción (%)</b>	-	0	0	0

**Tabla 7.** Porcentaje de remoción de cobre mediante contacto rápido.

<b>REDES</b>			
<b>Muestra</b>	<b>Blanco</b>	<b>Redes 1 g/L</b>	<b>Redes 5 g/L</b>
<b>Cobre</b>	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
	381	241,95	201,135
<b>Remoción (%)</b>	-	<b>36,50%</b>	<b>47,21%</b>

Como se ve en las tablas anteriores, en las condiciones de aplicación descritas, los resultados fueron nulos, excepto en el caso del cobre, en donde se obtuvo un abatimiento máximo del 47 %.

### 3.2.2. Abatimiento de metales pesados mediante contacto prolongado

Se presentan los resultados obtenidos mediante la aplicación del producto en las siguientes condiciones:

- Tiempo de contacto: 5 días, con obtención de una muestra por día.
- Dosis aplicada: Redes → 10 g/L; Faena → 200 g/L; Filtro → 5 g/L (Dosis teóricas calculadas mediante procedimiento descrito en el Anexo 1)
- Agitación: Ocasional

La capacidad de abatimiento máxima viene dada por la relación porcentual entre la concentración máxima de metal (inicial) y la mínima obtenida con el tratamiento.

**Tabla 8.** Capacidad de abatimiento de cobre en el RIL Redes usando LRM.

REDES			
COBRE			
Día	Inicial [mg/L]	Final [mg/L]	Capacidad Abatimiento (%)
1	183,22	80,21	56,22
2	80,21	84,88	-5,82*
3	84,88	96,25	-13,40*
4	96,25	72,04	25,15
5	72,04	76,13	-5,67*
MAXIMA			60,68

\*: Se considera como un porcentaje de abatimiento igual a 0.

**Tabla 9.** Capacidad de abatimiento de manganeso, níquel y cadmio en el RIL Faena usando LRM.

FAENA									
MANGANESO				NIQUEL			CADMIO		
Día	Inicial [mg/L]	Final [mg/L]	Cap. Abat. (%)	Inicial [mg/L]	Final [mg/L]	Cap. Abat. (%)	Inicial [mg/L]	Final [mg/L]	Cap. Abat. (%)
1	838,8	635,83	24,20	9,23	7,00	24,16	0,7	0,08	88,33
2	635,83	572,25	10,00	7	5,95	15,00	0,08	0,04	56,25
3	572,25	307,42	46,28	5,95	2,38	60,00	0,04	< 0,006	> 85
4	307,42	424,08	-37,95*	2,38	2,63	-10,54*	< 0,006	< 0,006	*
5	424,08	350,00	17,47	2,63	1,65	37,23	< 0,006	0,001	> 83,33
MAXIMA			63,35	MAXIMA		82,11	MAXIMA		99,86

\*: Se considera como un porcentaje de abatimiento igual a 0.

**Tabla 10.** Capacidad de abatimiento de molibdeno en el RIL Filtro usando LRM.

<b>FILTRO</b>			
<b>MOLIBDENO</b>			
<b>Día</b>	<b>Inicial [mg/L]</b>	<b>Final [mg/L]</b>	<b>Capacidad Abatimiento (%)</b>
<b>1</b>	2,42	2,19	<b>9,37</b>
<b>2</b>	2,19	1,35	<b>38,20</b>
<b>3</b>	1,35	1,41	<b>-4,14*</b>
<b>4</b>	1,41	1,56	<b>-10,46*</b>
<b>5</b>	1,56	1,49	<b>4,65</b>
		<b>MAXIMA</b>	<b>44,08</b>

\*: Se considera como un porcentaje de abatimiento igual a 0.

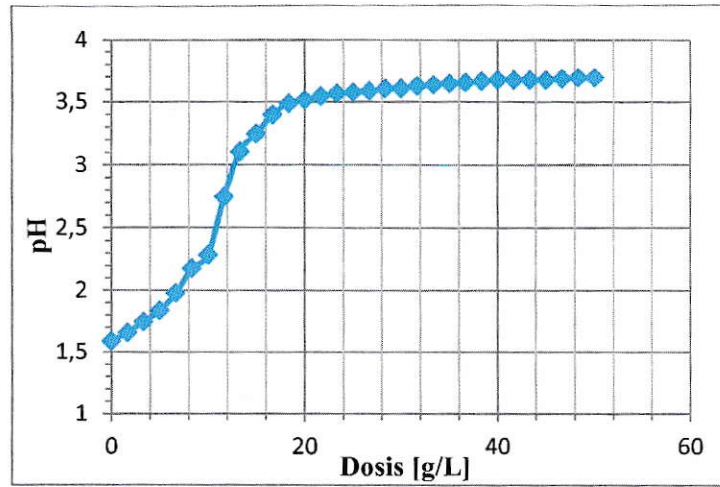
Como se observa en la Tabla 8, la capacidad de abatimiento para el cobre presente en el RIL Redes es mayor durante el primer día de contacto, con un 56,22 %. Por otro lado, en la Tabla 9, las capacidades máximas de abatimiento de manganeso, níquel y cadmio fueron de 63,35 %, 82,11 % y 99,86 % respectivamente. Finalmente, la máxima capacidad de abatimiento de molibdeno, como se observa en la Tabla 10, fue de 44,08 %.

### 3.2.3. Curvas de pH

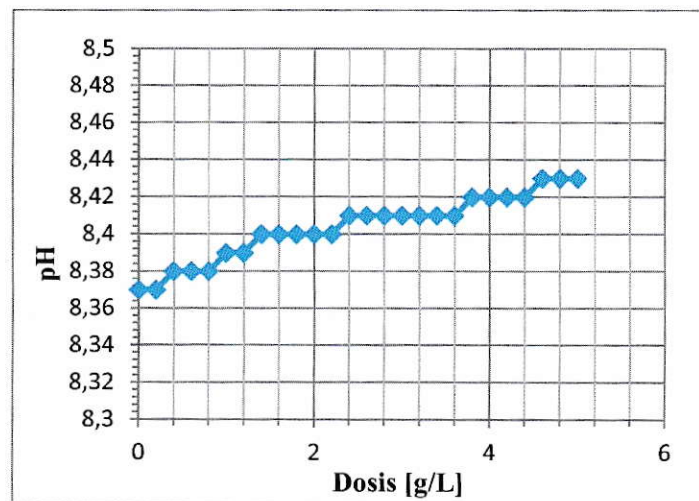
#### 3.2.3.1. Curvas obtenidas por contacto corto

Para los tres residuos tratados se registró la variación de pH durante el transcurso de la reacción, de acuerdo a las dosis aplicadas en cada caso.

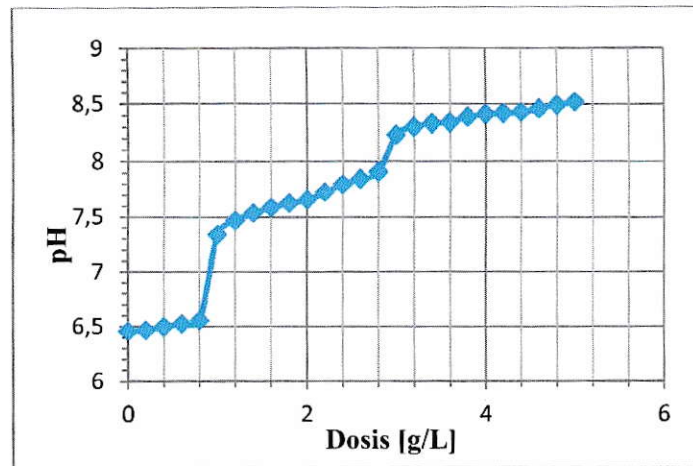




**Figura 9.** Curva pH RIL Faena usando LRM.



**Figura 10.** Curva pH RIL Redes usando LRM.

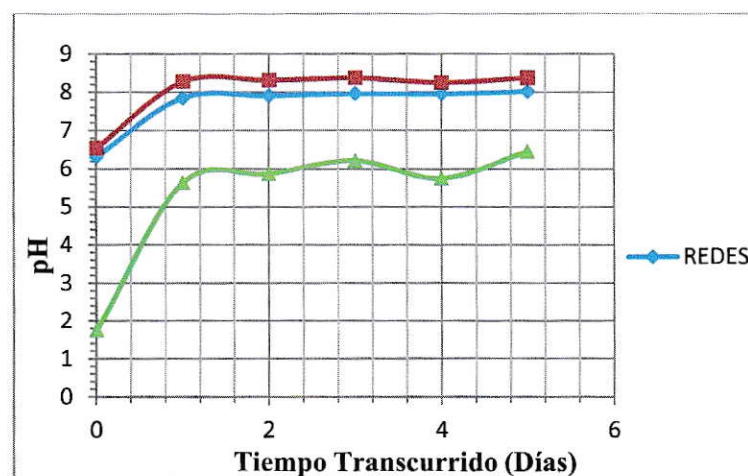


**Figura 11.** Curva pH RIL Filtro usando LRM.

Para cada rango de pH se observa un comportamiento diferente, el cual será discutido y comparado con otras pruebas realizadas.

### 3.2.3.2. Curvas obtenidas mediante contacto prolongado.

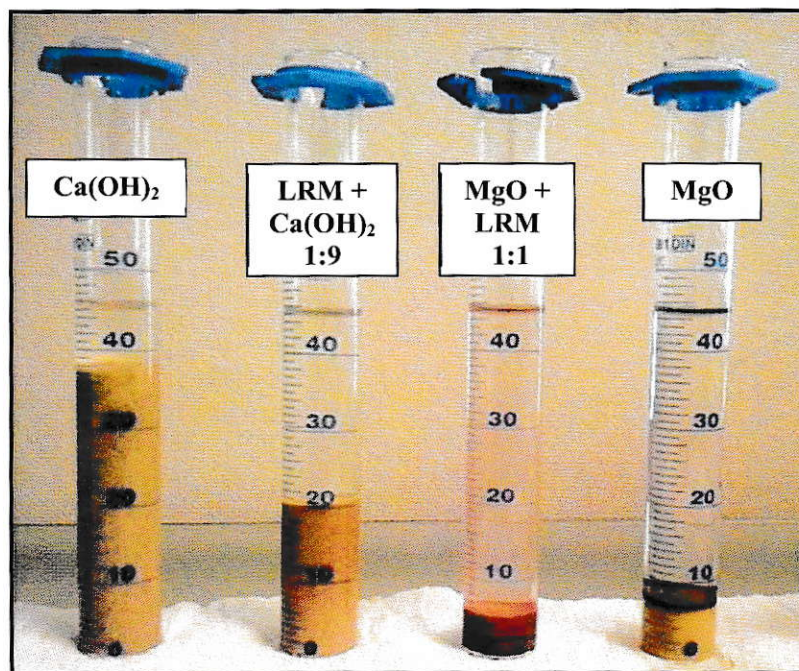
Los RILes de Redes y Filtro alcanzaron un pH máximo de 8 aproximadamente, mientras que el RIL de Faena quedó constante a pH 6, bajo las condiciones especificadas anteriormente.



**Figura 12.** Curvas pH para los 3 RILes usando LRM. (Contacto prolongado)

### 3.2.4. Efecto del LRM sobre los residuos generados

En la Figura 13, se presentan los volúmenes de residuos obtenidos en las 4 pruebas realizadas. La probeta con la muestra tratada con hidróxido de calcio registró un volumen de residuo de 38 mL aproximadamente siendo el mayor de todos, mientras que la probeta con óxido de magnesio registró un volumen de 7 mL aproximadamente. Por otro lado, las mezclas óxido de magnesio/LRM, e hidróxido de calcio/LRM fueron de 5 mL y 20 mL respectivamente.



**Figura 13.** Volúmenes de residuos generados al tratar el RIL Faena con hidróxido de calcio, óxido de magnesio y las mezclas con LRM.

En la Tabla 11 se presentan los tiempos de sedimentación registrados para las 4 probetas:

**Tabla 11.** Tiempos de sedimentación en probeta de los ensayos con hidróxido de calcio, óxido de magnesio y las mezclas con LRM.

Reactivo	Ca(OH) <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub> / LRM	MgO	MgO/ LRM
Tiempo Sediment.	1 h 25 min	1 h 17 min	6 min 33 s	7 min 10 s

### 3.3. Tratamiento de RILes usando óxidos Metálicos

#### 3.3.1. Abatimiento de metales pesados con óxido de magnesio (MgO)

Se realizó las pruebas de abatimiento utilizando MgO como reactivo en los tres RILes, además de una prueba realizando una mezcla 1:1 con el LRM en el RIL Redes (cobre). Las condiciones experimentales fueron las siguientes:

##### Condiciones de aplicación para MgO:

- Tiempo de contacto: 3 días, obtención de muestras al primer y tercer día
- Dosis total aplicada: 15 g/L; 5 g/L para el primer día y 10 g/L para el tercer día.

##### Condiciones de aplicación para mezcla LRM/MgO:

- Tiempo de contacto: 3 días de contacto
- Dosis aplicada: 10 g/L.
- Agitación: Ocasional

**Tabla 12.** Capacidad de abatimiento de cobre en el RIL Redes, usando óxido de magnesio (MgO).

		REDES		
		COBRE		
Día	Dosis [g/L]	Inicial [mg/L]	Final [mg/L]	Capacidad Abatimiento (%)
1	5	183,22	122,06	33,38
3	15	122,06	94,06	22,94
			MAXIMA	48,66

**Tabla 13.** Capacidad de abatimiento de cobre en el RIL Redes, usando mezcla LRM/MgO 1:1

Mezcla	Inicial [mg/L]	Final [mg/L]	Capacidad Abatimiento (%)
LRM/MgO 1:1	183,22	73,92	59,66

**Tabla 14.** Capacidad de abatimiento de manganeso, níquel y cadmio en el RIL Faena, usando óxido de magnesio (MgO).

		FAENA								
		MANGANESO			NÍQUEL			CADMIO		
Día	Dosis [g/L]	Inicial [mg/L]	Final [mg/L]	Cap. Abat. (%)	Inicial [mg/L]	Final [mg/L]	Cap. Abat. (%)	Inicial [mg/L]	Final [mg/L]	Cap. Abat. (%)
1	5	838,30	630,00	24,85	9,23	6,87	25,57	0,70	0,83	-18,75*
3	15	630,00	26,37	95,81	6,87	0,005	99,93	0,83	0,01	99,30
			MAX	96,85		MAX	99,95		MAX	99,17

\*: Se considera como un porcentaje de abatimiento igual a 0.

**Tabla 15.** Capacidad de abatimiento de molibdeno en el RIL Filtro, usando óxido de magnesio (MgO).

		<b>FILTRO</b>		
		<b>MOLIBDENO</b>		
<b>Día</b>	<b>Dosis [g/L]</b>	<b>Inicial [mg/L]</b>	<b>Final [mg/L]</b>	<b>Capacidad Abatimiento (%)</b>
1	5	2,42	1,59	<b>34,38</b>
3	15	1,59	0,30	<b>81,14</b>
			<b>MAXIMA</b>	<b>87,61</b>

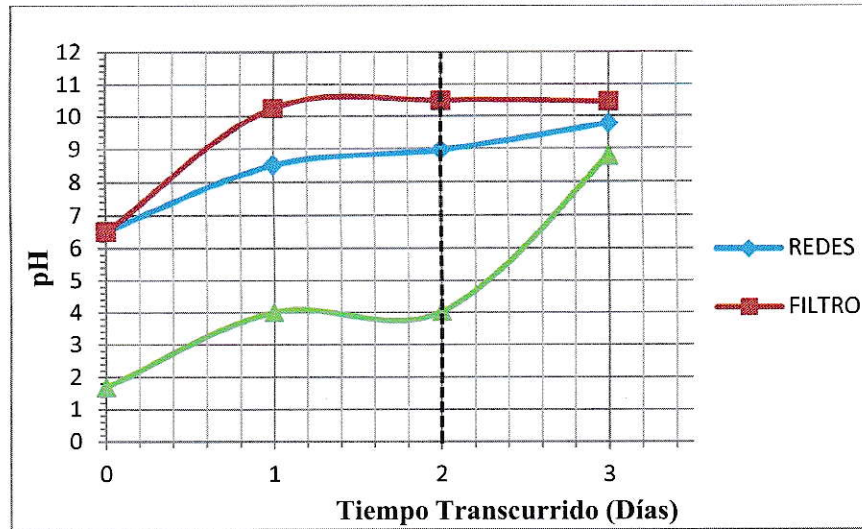
El máximo abatimiento de cobre obtenido mediante la aplicación de óxido de magnesio fue de un 48,66 % (Tabla 12).

La aplicación de la mezcla entre el LRM y el óxido de magnesio, produjo un abatimiento de cobre de un 59,66 % (Tabla 13). Por otro lado, la capacidad máxima de abatimiento para el manganeso, níquel y cadmio fue elevada (Tabla 14), con porcentajes de 96,85 %, 99,95 % y 99,17 % respectivamente.

En la Tabla 15 se observa que la remoción máxima o total de molibdeno alcanzó un 87,61 %.

### 3.3.2. Curvas de pH usando MgO

Al igual que con el tratamiento usando LRM, se registraron las variaciones de pH entre los tres días que duró el experimento con óxido de magnesio. Los resultados se pueden observar en la siguiente figura:



**Figura 14.** Curva de pH de los tres RILes, usando óxido de magnesio.

En todos los casos se observa una gran capacidad alcalinizante del óxido. En tres días y con 15 g/L, todos los residuos llegaron a un pH cercano y superior a 9,

### 3.3.3. Pruebas adicionales con otros óxidos

A continuación se resumen las condiciones experimentales establecidas, y se presentan los resultados obtenidos en la Tabla 16:

#### Condiciones de aplicación para óxidos:

- Tiempo de contacto: 2 h. aproximadamente
- Dosis aplicada: 5 g/L.
- Agitación: Constante

**Tabla 16.** Capacidad de abatimiento de cobre en el RIL Redes con diferentes reactivos.

REDES			
COBRE			
Tratamiento	Inicial [mg/L]	Final [mg/L]	Remoción (%)
MnO <sub>2</sub>	183,22	131,00	28,50
ZrO <sub>2</sub>	183,22	186,00	0
TiO <sub>2</sub>	183,22	93,28	49,09

De los tres óxidos aplicados, el dióxido de titanio fue el que presentó un mayor abatimiento de cobre, con un 49,09 %, seguido por el dióxido de manganeso con un 28,50 %. El óxido de circonio no presentó capacidad de abatimiento de cobre.

### 3.4. Análisis de Lodos

#### 3.4.1. Determinación de pH y Conductividad Eléctrica

Los resultados se presentan en Tabla 17. El sobrenadante más ácido corresponde al del lodo de molibdeno, seguido por el lodo con cromo y finalmente el de cobre. Por otro lado las muestras con cromo y molibdeno presentan conductividades eléctricas similares, mientras el lodo con cobre presenta una conductividad mucho mayor que ambas.

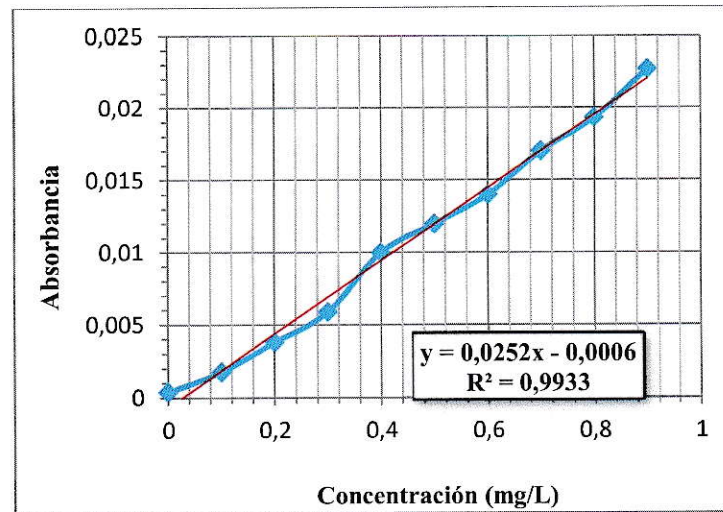
**Tabla 17.** pH y Conductividad Eléctrica de los tres lodos.

Muestra	Lodo [g]	Agua Desion. [mL]	pH	Conductividad [dS/cm]
Lodo Cr	10,0094	25	4,3	6,88
Lodo Cu	10,0032	25	6,8	11,65
Lodo Mo	10,0000	25	0,1	6,72

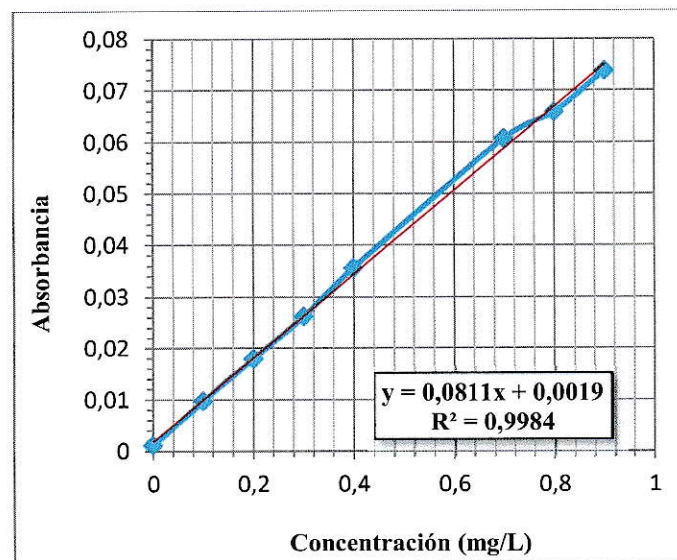


### 3.4.2. Curvas de Calibración para EAA (Rango Lineal)

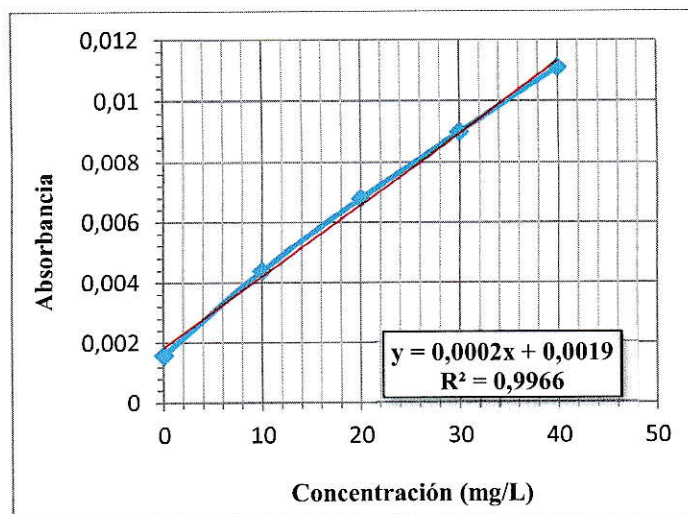
En las siguientes figuras se presentan las curvas de calibración de los tres metales a medir en los lodos.



**Figura 15.** Curva de Calibración para cromo.



**Figura 16.** Curva de Calibración para cobre.



**Figura 17.** Curva de Calibración para molibdeno.

Como se ve en las figuras anteriores, todas las curvas de calibración se elaboraron dentro de un rango lineal, con un coeficiente de determinación mayor a 0,99 en todos los casos, lo que indica que existe una correlación entre las variables de concentración y absorbancia.

#### 3.4.2.1. Límite de detección y Cuantificación (LD y LC)

Usando las ecuaciones 5 y 6 (Anexo 1, pág. 62) con los valores de las desviaciones estándar de las Tablas 31, 32 y 33, se obtuvieron los siguientes límites de detección y cuantificación para los metales:

**Tabla 18.** Límites de Detección para metales (Análisis de Lodos)

	Cr	Mo	Cu
LD (mg/L)	0,006	4,250	0,018
LC (mg/L)	0,104	14,150	0,061

### 3.4.3. Abatimiento de metales pesados usando LRM

Para el tratamiento aplicado (dosis de LRM al 50 %p/p), se obtuvo un abatimiento importante para el cromo, como se observa en la siguiente Tabla:

**Tabla 19.** Abatimiento de cromo en Lodo usando LRM.

Muestra	CROMO	
	Concentración [mg/L]	Removido (%)
Blanco 1	32.926,50	-
Blanco 2	30.168,65	-
Trat. Rep. 1	5.559,50	82,38
Trat. Rep. 2	2.644,84	91,62

El abatimiento máximo de cromo obtenido con este tratamiento, fue de un 91,62 %. Por otro lado, se observó abatimiento de cobre en una de las mediciones en los lodos, con un porcentaje de 43,51 % (Tabla 20). En la otra medición, no se obtuvo abatimiento alguno.

**Tabla 20.** Abatimiento de cobre en Lodo usando LRM.

Muestra	COBRE	
	Concentración [mg/L]	Removido (%)
Blanco 1	1,28	-
Blanco 2	1,34	-
Trat. Rep. 1	1,39	-6,11*
Trat. Rep. 2	0,74	43,51

\*: Se considera como un porcentaje de abatimiento igual a 0.

Finalmente, con el tratamiento del lodo con presencia de molibdeno, no se obtuvo abatimiento en ninguna medición, como se ve en la tabla 21.

**Tabla 21.** Abatimiento de molibdeno en Lodo usando LRM.

<b>Muestra</b>	<b>MOLIBDENO</b>	
	<b>Concentración [mg/L]</b>	<b>Removido (%)</b>
Blanco 1	115,00	-
Blanco 2	125,00	-
Trat. Rep. 1	135,00	-12,50*
Trat. Rep. 2	125,00	-4,17*

\*: Se considera como un porcentaje de abatimiento igual a 0.

## IV. DISCUSIÓN Y PROYECCIONES

### 4.1. Tratamiento de RILes usando LRM

#### 4.1.1. Pruebas Preliminares de pH

En cuanto a las curvas de pH correspondientes a las pruebas preliminares presentadas en el punto 3.1, Figura 7; se nota claramente que en las dos primeras dosis aplicadas, el pH se elevó en dos unidades, mientras que con las tres aplicaciones restantes se elevó en menos de una unidad.

Por otro lado, en un rango de pH neutro, como se muestra en la Figura 8, la aplicación del LRM da como resultado un menor aumento del pH, necesitando una dosis total de 5 g/L para provocar un aumento menor a una unidad, llegando a un pH final cercano a 8,5. Esto podría deberse a que el pH del LRM en solución es 8,5 (Lottermoser, 2010), por lo que el hecho de agregarlo gradualmente a los residuos líquidos posiblemente haga que el pH final tienda hacia ese valor.

#### 4.1.2. Tratamiento con contacto rápido

En los ensayos planteados para el tratamiento por contacto corto entre los diferentes RILes y el LRM (punto 3.2.3.1), los resultados obtenidos fueron nulos en todos los casos excepto para el cobre, en donde se observó incluso una correlación con la dosis, donde un aumento de 1 g/L a 5 g/L, produjo también un incremento, aunque no proporcional, en el porcentaje de abatimiento desde un 36,50 % hasta un 47,21 %.

#### 4.1.3. Tratamiento con contacto prolongado

En el ensayo de contacto prolongado, los resultados fueron distintos, observándose una remoción máxima de cobre de un 60,68 %. Durante el primer día de contacto, es donde se observó un rendimiento óptimo (Figura 24, Anexo 2), con una capacidad de abatimiento de cobre de un 56,22 %. Los días restantes presentan un abatimiento negativo. Este hecho podría darse debido posiblemente a que las interacciones de las especies metálicas con la superficie del LRM no fueron lo suficientemente fuertes como para mantenerlas unidas. Considerando lo propuesto por Clark (2004), el mecanismo inicial de remoción de metales del LRM correspondería a una Adsorción, por lo que también cabe esperar que se produzcan etapas de desorción en el proceso.

En ese sentido, y considerando que se usó una dosis de 10 g/L, la mejora de rendimiento no es tan importante, si se compara con el obtenido con una dosis de 5 g/L (47,21 % de remoción de cobre). En este caso el tiempo de contacto fue más determinante que la dosis utilizada.

Durante el tratamiento de contacto prolongado, para el cadmio, una vez más se observó que el rendimiento del LRM es óptimo dentro del primer día (Figura 22, Anexo 2) con un 88,33 % de abatimiento. La remoción total del cadmio fue de 99,86 %. Durante el segundo día la capacidad de abatimiento disminuyó a un 56,25 %.

Por otro lado, remoción de níquel y manganeso fue bastante gradual en el tiempo, sobre todo con el manganeso, en cuyo caso, al tercer día parece haber alcanzado una

concentración mínima de 307,42 mg/L (Figura 21, Anexo 2), observándose los dos días restantes algo similar a lo del cobre, dado que al cuarto día ocurre un aumento en la concentración del mismo en la solución. La remoción máxima de manganeso fue de un 63,35 %, mientras que la de níquel fue de 82,11 %. En el caso del molibdeno, se obtuvo una remoción máxima de un 44,08 %, porcentaje similar al obtenido para el cobre, siendo el tiempo de contacto óptimo de dos días (Figura 25, Anexo 2).

En general, se observó que el tiempo de contacto óptimo no sería mayor a tres días, usando las dosis descritas. Si no se permite dicho tiempo, no se genera abatimiento de metales.

#### **4.1.4. Las curvas de pH y su relación con el abatimiento de metales**

En las curvas de pH obtenidas mediante la reacción entre el LRM y los tres RILes (Figuras 9 a la 11), se vuelve a observar el comportamiento descrito anteriormente (Una vez superado el rango de pH neutro, la curva se estabiliza cercano a un pH de 8,5), excepto para el RIL Faena, en donde se nota una zona de taponamiento importante pasado el pH 3,5 que no pudo ser superada con la dosis total de 50 g/L. Esto ya se había registrado previamente en pruebas de pH realizadas con este RIL, usando hidróxido de calcio como neutralizante (Figura 19, Anexo 2), en cuyo caso, se logró superar dicha zona con una dosis menor, debido a que el hidróxido de calcio posee una mejor capacidad alcalinizante. Comparando la capacidad alcalinizante, en primer lugar se encuentra el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , seguido del  $\text{MgO}$ , y finalmente LRM, como se aprecia en la Figura 20 (Anexo 2).

En la Figura 12, para el ensayo de contacto prolongado, se puede apreciar como el pH de los residuos tuvo un aumento importante sólo durante el primer día de contacto, manteniéndose prácticamente constante durante el período restante de cuatro días, lo que lleva a pensar que el tiempo de contacto es importante sólo durante el primer día o en su defecto, hasta que la solución alcance un pH cercano 8,5. En ese sentido, la dosis aplicada es más influyente que el tiempo de contacto.

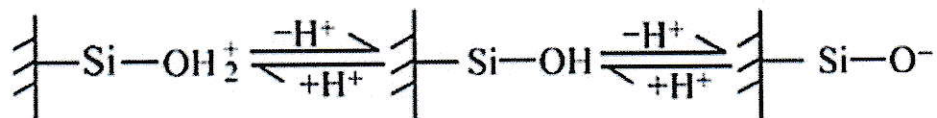
Si el uso del LRM sólo, es suficiente para abatir metales, el pH se puede controlar fácilmente. Sin embargo de necesitar combinarse con otros agentes, deberá existir una etapa especial para ajustar el pH de descarga y así cumplir con la normativa (Norma de Emisión Descarga Residuos Líquidos a Aguas Marinas y Continentales Superficiales; D.S. N°90).

Es importante considerar el pH de la solución, dado que esto determinará la especie química dominante. En el anexo 2 se encuentran todos los diagramas de fracción de especies de los metales tratados en este estudio. Por ejemplo, para el RIL Faena, en el tratamiento con LRM y tiempos de contacto cortos y prolongados, el pH nunca fue mayor a 6, por lo que tanto el manganeso, el cadmio y el níquel en solución se encontraban como cationes (Mn (II), Cd(II) y Ni(II) respectivamente), como se ve en las Figuras 26, 28 y 29.

Zhang y col. (2008) encontraron que el punto isoeléctrico del LRM es 8,25. Esto quiere decir que a pH 8,25, la carga neta total en la superficie del LRM es cero, o en otras palabras, las cargas positivas y negativas se encuentran en densidades similares, y por lo tanto se anulan. Sin embargo cuando el pH de la solución comienza a descender, la densidad de cargas positivas aumenta, debido a una protonación de los grupos



presentes en la superficie del mineral, como se ilustra en la Figura 18 (En lugar de silicio puede ser calcio, titanio, aluminio, etc.).



**Figura 18.** Grupos cargados en la superficie del LRM, dependiendo de la disponibilidad de protones en la solución (Zhang y col., 2008)

Considerando que en la superficie del LRM hay una cantidad determinada de grupos disponibles, capaces de captar iones  $\text{H}^+$  desde la solución, llegará un punto en el que todos los grupos estarán protonados y la superficie estará cargada positivamente en su totalidad. Esto sucederá a un pH muy ácido, con una concentración de protones suficiente para unirse a todos los grupos oxígeno que llevan carga negativa.

Si la superficie del LRM queda cargada positivamente, por interacción de cargas producirá una repulsión entre la superficie y las especies catiónicas, en este caso cadmio, níquel y manganeso, cuyo RIL se encuentra a un pH muy ácido. El tratamiento de contacto rápido del RIL Faena con LRM, no produjo un aumento importante de pH, dejándolo en 3,5, lo cual sigue siendo bastante ácido, lo que puede haber generado la repulsión descrita, y por consiguiente una remoción nula de estos metales desde la solución.

Por otro lado, el RIL Redes, presentó siempre un pH cercano a 8, lo que según la Figura 27, debería dar lugar a la precipitación de óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ). En este caso el cobre presenta una carga neta igual a cero, por lo que no existiría repulsión, lo que explica que haya sido el único metal que fue removido desde los tres RILes. Por el

contrario el RIL Filtro, contaminado con molibdeno, estuvo siempre a un pH entre 6,5 y 8,5, y a pesar de que según las cargas, debiese haber existido remoción (a ese pH en solución, el molibdeno se encontraría como molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ), y el LRM con una leve carga positiva), no se registró una disminución en la concentración.

Durante el ensayo de contacto prolongado, el pH del RIL Faena fue llevado aproximadamente a 6. A pesar de que a ese pH el manganeso, el cadmio y el níquel se encuentran como cationes, es posible que en la superficie del LRM aun quedasen sitios disponibles con cargas negativas, lo que permitió una interacción y atracción de los metales hacia la superficie, siendo removidos en parte.

En el caso del cobre, su pH se mantuvo cercano a 8, pero su rendimiento mejoró en un 13%, por lo que se atribuye dicha mejora al mayor tiempo de contacto que se permitió en este ensayo y a la mayor dosis aplicada. El molibdeno en este caso si registró una disminución en la concentración, por lo que también se podría explicar por el mayor tiempo de contacto que se permitió en el ensayo.

#### **4.1.5. Efecto del LRM sobre el volumen de los residuos**

En el ensayo de probetas, para evaluar el volumen de los residuos (Figura 13) se pudo apreciar cómo se disminuyó el volumen final de los residuos generados al tratarse el RIL Faena con mezclas LRM/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y LRM/MgO en comparación al uso de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y MgO de forma individual. En el primer caso, los residuos sólidos disminuyeron a prácticamente la mitad (de 38 a 20 mL). Esta es una disminución importante, considerando que sólo el 10 % de la mezcla correspondía al LRM. En el segundo caso, la disminución no fue tan importante, básicamente porque el óxido de

magnesio no genera tantos residuos sólidos como el hidróxido de calcio (Ribeiro y col., 2008). Con esto se puede plantear el uso de mezclas de reactivos, con el fin de disminuir los volúmenes de residuos generados en tratamientos usados comúnmente a nivel industrial. En cuanto a los tiempos de sedimentación registrados, no se observaron variaciones importantes respecto a los reactivos con y sin LRM.

## **4.2. Tratamiento de RILes usando óxidos Metálicos**

### **4.2.1. Tratamiento con óxido de magnesio**

En los ensayos con óxido de magnesio el abatimiento de cobre fue menor que al usar el LRM, con un 48,66 %. El aumento de la dosis de 5 a 15 g/L tampoco generó un aumento la capacidad de abatimiento de cobre, por lo que no existiría en este caso una correlación positiva entre ambos parámetros. Además, la mezcla LRM/MgO removió el 59,66 % del cobre presente en la solución, lo cual tiene sentido, ya que representa un valor intermedio entre el LRM y el MgO.

En el caso del molibdeno, manganeso, níquel y cadmio, si se observó una correlación entre la dosis y la capacidad máxima de abatimiento, registrando un aumento casi proporcional respecto a la dosis. Los porcentajes máximos de abatimiento fueron muy elevados, entre un 87,61 % y un 99,95 % (Tabla 14), considerando que la dosis aplicada fue bastante menor que la del LRM, sobre todo en el RIL Faena en donde se utilizó 200 g/L.

Las curvas de pH obtenidas luego de tratar los residuos con MgO, muestran un gran aumento en el pH de la solución. Todos los RILes acabaron el tratamiento con un

pH cercano a 9, incluso el RIL Faena, que como se vio anteriormente, no superó un pH de 6 usando una dosis de 200 g/L de LRM, lo que contrasta con la dosis de MgO total de 15 g/L.

#### **4.2.2. Tratamiento con otros óxidos**

El dióxido de titanio dio resultados bastante similares a los obtenidos mediante el uso del LRM bajo las mismas condiciones del tratamiento con contacto rápido, con un 49,09 % de remoción de cobre, por lo que sería interesante realizar más pruebas con otros metales, y condiciones experimentales más variadas. Los otros dos óxidos dieron resultados bajos o nulos, en el caso del dióxido de manganeso.

#### **4.3. Tratamiento de Lodos con LRM**

Las mediciones de pH en suspensión de los lodos, mostró un valor muy bajo para el lodo con molibdeno. La razón de esto, es que el lodo es el resultante del tratamiento en una planta de filtro, en donde se usa cloruro de hierro (III) ( $\text{FeCl}_3$ ) para precipitar el molibdeno. El  $\text{FeCl}_3$  es un ácido de Lewis fuerte, por lo que se entiende que haya producido una solución con un pH tan bajo (0,1) al agregarle agua al lodo.

El abatimiento de metales pesados fue elevado para el cromo con un 91,62 %, siendo el porcentaje de abatimiento más elevado obtenido mediante el uso de LRM, después del cadmio. Esto puede deberse a que el LRM tiene una gran afinidad por el cromo, como fue planteado por McConchie (2000).

Por otro lado, el abatimiento de cobre observado es similar al obtenido mediante el tratamiento con contacto rápido entre el LRM y el RIL. Sin embargo el tiempo de

contacto fue de cinco días, por lo que la reducción en el rendimiento puede deberse a la acidez a la cual fueron llevados los lodos (pH cercano a 2, usando  $\text{HNO}_3$  2%) para extraer el metal, lo cual también se observó en el molibdeno, donde no hubo abatimiento alguno en este caso.

El pH en los tres lodos para la extracción de metales fue cercano a 2 (Superficie del LRM cargada positivamente), por lo que según las Figuras 27, 30 y 31 presentadas en el Anexo 2, el cobre se encontraría como Cu (II), el molibdeno como  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  y el cromo en tres posibles especies  $\text{HCrO}_4^-$  (64%),  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (32%) y  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  (4%).

Como se observa en la Tabla 19, el abatimiento de cromo fue bastante elevado, probablemente por una interacción de cargas entre las especies aniónicas de cromo y la superficie con carga positiva del LRM. En el caso del molibdeno, no se registró abatimiento, a pesar de que en teoría, no existe repulsión de cargas.

Finalmente, en el caso del cobre, dado que se presenta a pH ácido como catión, y la superficie del LRM está también cargado positivamente, es probable que se haya generado una repulsión del metal, lo que impidió que fuera removido desde la solución.

#### **4.4. Proyecciones**

Dado los resultados presentados en este estudio, surge un grupo de planteamientos que podrían ser probados a futuro. Uno de ellos es realizar pruebas que abarquen los mismos parámetros (dosis, concentración de metales, tiempo de contacto, etc.), realizando un estudio en profundidad de la fisicoquímica asociada al mecanismo de acción del LRM. Con esto sería posible establecer modelos de predicción de

abatimiento, permitiendo realizar una aplicación más adecuada dependiendo del residuo que se necesite tratar.

Considerando los buenos resultados obtenidos mediante el uso del óxido de magnesio, se pueden llevar a cabo pruebas más a fondo en el uso de mezclas con el LRM. Esto serviría como “auxiliar” en el caso de que se necesite aumentar el pH de un residuo con una elevada acidez (como el RIL Faena, tratado en este estudio), lo que no se lograría con el LRM solo.

Sumado a esto, tanto el óxido de Magnesio como el LRM generan volúmenes de residuos sólidos mucho menores a los que se obtienen usando hidróxido de calcio por ejemplo, por lo que el uso de una mezcla entre ambos reactivos posiblemente de buenos resultados. Esto además permitiría el manejo de costos a nivel industrial, en el sentido que se tendría que aplicar menos LRM para neutralizar un residuo y los costos de manejo de residuos sólidos serían menores.

Como se mencionó en la introducción de este trabajo Clark y col. (2004) observaron que el LRM, con el tiempo desarrollaba una elevada capacidad de retención de metales pesados. Esta es una característica muy interesante, y que a futuro debería ser probada, ya que podría transformarse en una de las razones más importantes por las cuales se justificaría el uso este tratamiento y no otros convencionales como la aplicación de reactivos que no son capaces de retener los metales pesados en los lodos, y que produce la lixiviación de estas especies. Por esto sería interesante llevar a cabo pruebas con tiempos de contacto elevados (semanas a meses) y evaluar si el LRM es capaz de atrapar efectivamente a los metales en su estructura mineral.

Para la obtención de resultados que describan de mejor manera el comportamiento, capacidad y selectividad del LRM, se plantean experimentos que involucren el uso de soluciones estándares para evitar la interferencia que se produce en la matriz de un RIL.

Además, se plantea el diseño de tratamientos de flujo continuo de residuos líquidos, mediante la fabricación de pellets usando mezclas de LRM con otros aditivos, con el fin de obtener un abatimiento de metales con tiempos de contactos reducidos.

El uso del LRM no se implementa actualmente en Chile, debido a que es una tecnología que no se ha validado en nuestro país. Sin embargo, puede representar una oportunidad de usar un tratamiento que incorpora una visión sustentable, teniendo en cuenta que el Lodo Rojo es un residuo minero peligroso, que mediante su modificación se puede transformar en una alternativa para tratar residuos industriales y así cerrar un círculo sustentable. Es por esto que se requiere extender esta tecnología para que llegue a representar una opción viable para las industrias

Finalmente, se espera que este trabajo pueda entregar una visión general del rendimiento del Lodo Rojo Modificado en el tratamiento de residuos industriales, esperando generar datos que sirvan para evaluar su posible uso en el futuro a pequeña o gran escala.



## V. CONCLUSIONES

- Los RILes analizados corresponden a residuos provenientes del sector minero (“Filtro” y “Faena”) y pesquero (“Redes”), mientras que los RISes provienen del sector minero y de la industria de galvanoplastia. En el RIL Redes, el cobre máximo abatido fue 60,68 % (Pre-tratamiento: 183,22 mg/L; Mínimo: 72,04 mg/L); En el RIL Faena, se obtuvo un abatimiento máximo de 63,35 % de manganeso (Pre-tratamiento: 838,8 mg/L; Mínimo: 307,42 mg/L), 82,11 % de níquel (Pre-tratamiento: 9,23 mg/L; Mínimo: 1,65 mg/L) y 99,86 % de cadmio (Pre-tratamiento: 0,7 mg/L; Mínimo: 0,001 mg/L). El molibdeno presente en el RIL Filtro fue abatido en un 44,08 % (Pre-tratamiento: 2,42mg/L; Mínimo: 1,35 mg/L).
- Mediante el uso del LRM, el pH se elevó desde 1,75 a 6,45 (Faena; Dosis: 200 g/L), 6,54 a 8,37 (Filtro; Dosis: 5 g/L) y 6,32 a 8,02 (Redes; Dosis: 10 g/L). Considerando las dosis, la capacidad alcalinizante del LRM es relativamente baja, comparada con otros reactivos comunes como el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Dependiendo del residuo a tratar, esta propiedad puede resultar útil, si se quiere mantener el pH del residuo dentro de un rango determinado en un tratamiento de metales pesados, ya sea para cumplir con la normativa o para realizar otros procesos que sean dependientes del pH, lo que no se lograría agregando la misma cantidad de otros reactivos.
- El uso del LRM en las dosis especificadas en los ensayos de contacto prolongado, presentó un abatimiento elevado de metales, por lo que dichas dosis usadas serían adecuadas siempre y cuando el tiempo de contacto fuese de al menos dos días. Sin



embargo, la dosis óptima es diferente para diferentes tipos de residuos y debe estudiarse más a fondo.

- El pH es un factor importante en el proceso de remoción de metales cuando se usa LRM, ya que regula el proceso de Adsorción/Precipitación, probablemente mediante la especiación de los metales. Dependiendo de esto, se generará repulsión o atracción de cargas con la superficie del LRM, lo que afectará la eficacia del tratamiento.
- La cinética del tratamiento se desarrolla dentro de los primeros días de contacto, que es donde se comienza a observar el mayor porcentaje de abatimiento de metales. En ese sentido, el tiempo de contacto juega el rol más importante en el proceso, y mientras se permita que el reactivo entre en reacción con el residuo durante dos o tres días, el abatimiento será óptimo y proporcional a la concentración inicial de los metales.
- El LRM tiene la capacidad de disminuir a la mitad el volumen de residuos sólidos generados al tratar un RIL usando una mezcla de hidróxido de calcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) y LRM en comparación al uso de  $\text{Ca(OH)}_2$  en solitario.
- Los reactivos alternativos usados, como el hidróxido de calcio o magnesio, representan la alternativa más común para el sector industrial, principalmente por su alta disponibilidad y en algunos casos por su bajo precio. De los reactivos alternativos considerados, el MgO en el tratamiento de RILes mostró los mejores

resultados, tanto en el abatimiento de metales, como en la neutralización de residuos ácidos.

- Si bien el uso del LRM consigue buenos resultados, se propone mezclarlo con otro reactivo, idealmente el MgO, procurando encontrar una proporción óptima de acuerdo a los requerimientos planteados.
- Actualmente, este tratamiento no se implementa en Chile, debido a que es una tecnología que no se ha validado en nuestro país. Sin embargo, puede representar una oportunidad de aplicar un tratamiento con una visión sustentable, teniendo en cuenta que el Lodo Rojo es un residuo minero peligroso que se puede reutilizar luego de ser modificado.

## VI. REFERENCIAS

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ASTDR) (2013). Priority List of Hazardous Substances. Documento digital disponible en: <http://www.atsdr.cdc.gov/spl/>.

Agouborde, Lina (2008). Remoción de metales pesados por medio de adsorbentes no convencionales. Facultad de Ingeniería, Ciencias y Administración, Universidad de La Frontera, Chile

Armenante, Piero (1997). Precipitation of Heavy Metals from Wastewaters. New Jersey Institute of Technology. Documento Digital disponible en: <http://cpe.njit.edu/dlnotes/CHE685/CIs06-2.pdf>.

Barakat, M.A. (2010). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry* (2011) 4, pp. 361–377.

Caramillo, Rafael (2007). Separación selectiva de metales pesados en efluentes industriales mediante tecnología psu. Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Castilla–La Mancha, España.

Clark M., McConchie D. (2004). Bauxsol™ technology to treat acid and metals; applications in the coal industry. American Society of Mining and Reclamation (ASMR).

Despland, Laure (2013). Study of Bauxsol™ pellets' efficiency in wastewater treatment and their biocompatibility with microbial communities. PhD thesis, Southern Cross University, Lismore, NSW.

Environmental Protection Agency (EPA) (1980). Summary Report; Control and Treatment Technology for the Metal Finishing Industry; Sulfide Precipitation. EPA 625/8-80-003.

Habashi, Fathi (1995). Bayer's process for alumina Production: a historical Perspective. Universidad Laval, Ciudad de Quebec. Bulletin for the History of Chemistry. 17/18 (1995), pp. 15.

Hawkes, Stephen J. (1997). What is a "Heavy Metal"?. Department of Chemistry, Oregon State University. Journal of Chemical Education 1998 75 (9), pp. 1065.

Higdon, Jane (2003). Micronutrient Information Center, Minerals, Copper. Linus Pauling Institute; Oregon State University. Información en línea, disponible en <http://lpi.oregonstate.edu/infocenter/minerals/copper/>.

Hu, Howard (2002). Human health and heavy metal exposure. Life Support: The Environment and Human Health. Ed. Michael McCally, Capítulo 4, pp. 65-81.

International union of pure and applied chemistry, IUPAC (2002). "Heavy metals" - a meaningless term?. Pure Appl. Chem., Vol. 74, No. 5, pp. 793–807, 2002.

Li, L.Y (1998). Properties of redmud tailings produced under varying process conditions. J. Environ. Eng. 1998, 124, pp. 254–264.

Mahmood B., Balasim A., Najah A. (2011). Removal of Heavy Metals Using Chemicals Precipitation. Eng.& Tech. Journal ,Vol.29 , No. 3 ,2011.

Lottermoser, Bernd (2010). Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts. Springer Science & Business Media, Jul 9, 2010, pp. 182-183.

McConchie D., Clark M., Hanahan C. y Davies-McConchie F. (2000). The use of seawater-neutralised bauxite refinery residues in the management of acid sulphate soils, sulphidic mine tailings and acid mine drainage. Sustainable environmental solutions for industry and government: proceedings of the 3rd Queensland Environmental Conference. K. Gaul. Brisbane Australia, Environmental Engineering Society (Queensland Chapter): 201-208.

Natural News (2014). "Environmental catastrophe" declared in Chile as arsenic contamination detected in water at up to 360 times accepted levels. Natural News, 21 de Abril del 2014. Información en línea, disponible en [http://www.naturalnews.com/044822\\_arsenic\\_contamination\\_drinking\\_water\\_chile.html](http://www.naturalnews.com/044822_arsenic_contamination_drinking_water_chile.html) #.

Mudgal Varsha, Madaan Nidh, Mudgal Anurag, Singh R.B. y Mishra Sanjay (2010) Effect of Toxic Metals of Human Health. *The Open Nutraceuticals Journal*, 2010, 3, 94-99.

Reeder Richard y Schoonen Martin (2006). Metal Speciation and Its Role in Bioaccessibility and Bioavailability. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 2006, 64; DOI: 10.2138/rmg.2006.64.3.

Ribeiro B., Paim T. y Rocha S. (2008). Utilización de hidróxido de magnesio en la precipitación de metales pesados. *Revista de la Facultad de Ingeniería*, 22 (2008) 26-32.

Wang Ping y Liu Dong-Yan (2012). Physical and Chemical Properties of Sintering Red Mud and Bayer Red Mud and the Implications for Beneficial Utilization. *Materials* 2012, 5, pp. 1800-1810; DOI:10.3390/ma5101800.

Wayhuni E.T., Aprilita N.H., Hatimah H., Wulandari A.M. y Mudasir (2011). Removal of toxic metals in wastewater by photocatalytic method. Chemistry Department, Faculty of Mathematic and Natural Sciences, GadjahMada University. Yogyakarta, Indonesia.

## **VII. ANEXOS**

## ANEXO 1

### Ecuaciones y Cálculos

#### 1.- Peso Equivalente (PE)

$$P = \frac{M}{V}$$

Donde la Masa Molar de la especie se encuentra expresada en [g/mol]

#### 2.- Miliequivalentes (meq) en solución

$$m_{s, \text{ ón}} = \frac{C}{P}$$

Donde los Miliequivalentes en solución se encuentran expresados como [meq/L] y C es la concentración expresada en [mg/L].

#### 3.- Miliequivalentes Totales

$$m_T = m_{s, \text{ ón}} \times V_{s, \text{ ón}}$$

Donde V es el volumen del residuo a tratar, expresado en Litros.

#### 4.- Requerimiento Teórico de LRM (RT)

$$R = \frac{m_T}{C}$$

Donde el requerimiento teórico del reactivo está expresado en Kg y la Capacidad de Abatimiento Teórico (CAT) de metales se expresa en unidades de [meq/Kg reactivo]

### Ejemplo de Cálculo

Si se tienen 3m<sup>3</sup> de un RIL con una concentración de Zinc de 350 [mg/L], y se desea saber cuánto LRM se debería usar (sabiendo que retiene en teoría 1500 [meq/Kg reactivo]) para abatir dicho metal, se debe calcular en primer lugar el PE del metal:

$$P = \frac{65,38 [g]}{2}$$

$$P = 32,69$$

Usando el PE se calcula los Miliequivalentes del metal en solución:

$$m_{s, \text{ ón}} = \frac{350 \left[ \frac{m}{L} \right]}{32,69}$$

$$m_{s, \text{ ón}} = 10,71 \left[ \frac{m}{L} \right]$$

Mediante el producto entre los Miliequivalentes en solución y el volumen del RIL, se obtienen los Miliequivalentes totales:

$$m_{t, \text{ ón}} = 10,71 \left[ \frac{m}{L} \right] \times 3000 [L]$$



$$m_{\tau} = 3,21 \times 10^4 [m]$$

Finalmente, se obtiene el requerimiento (en Kg) de reactivo:

$$R = \frac{3,21 \times 10^4 [m]}{1500 \left[\frac{m}{K}\right]}$$

$$R = 21,41 K$$

#### 5.- Límite de Detección (LD)

$$L = Y + 3S$$

Donde

Ybl: Intercepto del gráfico de Concentración vs Área

Sbl: Desviación estándar (Promedio) del blanco

#### 6.- Límite de Cuantificación (LC)

$$L = Y + 10S$$

Donde

Ybl: Intercepto del gráfico de Concentración vs Área

Sbl: Desviación estándar (Promedio) del blanco

## ANEXO 2

### Figuras y tablas

#### Pruebas de pH preliminares

Tabla 22. Gramos de LRM aplicados y pH del Agua Acidificada

Dosis [g/L]	pH
0	2,35
1	3,39
2	4,4
3	4,52
4	4,69
5	5,09

Tabla 23. Gramos de LRM aplicados y pH del Agua Neutra

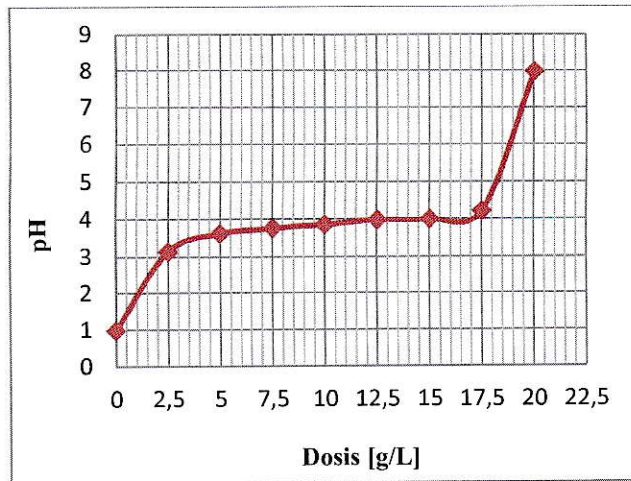
Dosis [g/L]	pH
0	7,86
1	8,01
2	8,16
3	8,26
4	8,34
5	8,46

Tabla 24. Dosis de LRM aplicada y pH del RIL Faena

Dosis [mg/20mL]	Dosis [g/L]	pH
0	0	1,63
50	2,5	1,7
100	5	1,81
150	7,5	2,05
200	10	2,31
250	12,5	2,86
300	15	3,3
350	17,5	3,5
400	20	3,6
450	22,5	3,64
500	25	3,67
550	27,5	3,69
600	30	3,7
650	32,5	3,71
700	35	3,72
750	37,5	3,73
800	40	3,73
850	42,5	3,74
900	45	3,75
950	47,5	3,75
1000	50	3,75

Tabla 25. Hidróxido de calcio aplicado y pH del RIL Faena.

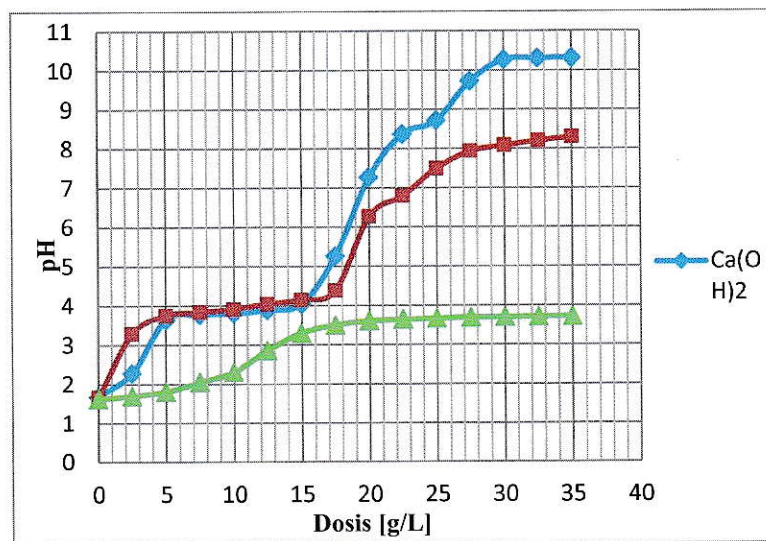
Dosis [mg/20mL]	Dosis [g/L]	pH
0	0	0,98
50	2,5	3,13
100	5	3,61
150	7,5	3,75
200	10	3,85
250	12,5	3,97
300	15	3,99
350	17,5	4,21
400	20	7,98



**Figura 19.** Curva de pH Ril Faena, usando hidróxido de calcio

**Tabla 26.** Hidróxido de calcio, óxido de magnesio aplicados y pH del RIL Faena

Dosis [mg/40mL]	Dosis [g/L]	Ca(OH) <sub>2</sub> pH	MgO pH
0	0	1,69	1,67
100	2,5	2,29	3,29
200	5	3,64	3,75
300	7,5	3,78	3,84
400	10	3,81	3,91
500	12,5	3,89	4,04
600	15	4,04	4,14
700	17,5	5,26	4,38
800	20	7,27	6,27
900	22,5	8,37	6,79
1000	25	8,72	7,49
1100	27,5	9,73	7,93
1200	30	10,28	8,08
1300	32,5	10,32	8,2
1400	35	10,33	8,3

**Figura 20.** Curva de pH Ril Faena, usando Ca(OH)<sub>2</sub>, MgO y LRM.

## Tratamiento de riles con LRM

### Curvas pH (Contacto corto)

Tabla 27. Dosis de LRM aplicada y pH del RIL Faena

Dosis [g/L]	Dosis [mg/60mL]	pH
0,00	0	1,59
1,67	100	1,66
3,33	200	1,75
5,00	300	1,84
6,67	400	1,98
8,33	500	2,18
10,00	600	2,29
11,67	700	2,75
13,33	800	3,11
15,00	900	3,25
16,67	1000	3,40
18,33	1100	3,49
20,00	1200	3,52
21,67	1300	3,55
23,33	1400	3,57
25,00	1500	3,58
26,67	1600	3,59
28,33	1700	3,61
30,00	1800	3,61
31,67	1900	3,63
33,33	2000	3,64
35,00	2100	3,65
36,67	2200	3,66
38,33	2300	3,67
40,00	2400	3,68
41,67	2500	3,68
43,33	2600	3,68
45,00	2700	3,68
46,67	2800	3,69
48,33	2900	3,70
50,00	3000	3,70

Tabla 28. Dosis de LRM aplicada y pH del RIL Redes y Filtro

Dosis [g/L]	Redes pH	Filtro pH
0	8,37	6,48
0,2	8,37	6,5
0,4	8,38	6,54
0,6	8,38	6,56
0,8	8,38	6,6
1	8,39	7,08
1,2	8,39	7,17
1,4	8,4	7,27
1,6	8,4	7,33
1,8	8,4	7,45
2	8,4	7,57
2,2	8,4	7,68
2,4	8,41	7,75
2,6	8,41	7,85
2,8	8,41	7,93
3	8,41	8,24
3,2	8,41	8,34
3,4	8,41	8,36
3,6	8,41	8,37
3,8	8,42	8,38
4	8,42	8,41
4,2	8,42	8,42
4,4	8,42	8,43
4,6	8,43	8,46
4,8	8,43	8,48
5	8,43	8,53

Curvas pH con LRM (Contacto prolongado)

**Tabla 29.** pH de RILes Redes, Filtro y Faena durante 5 días de contacto con LRM

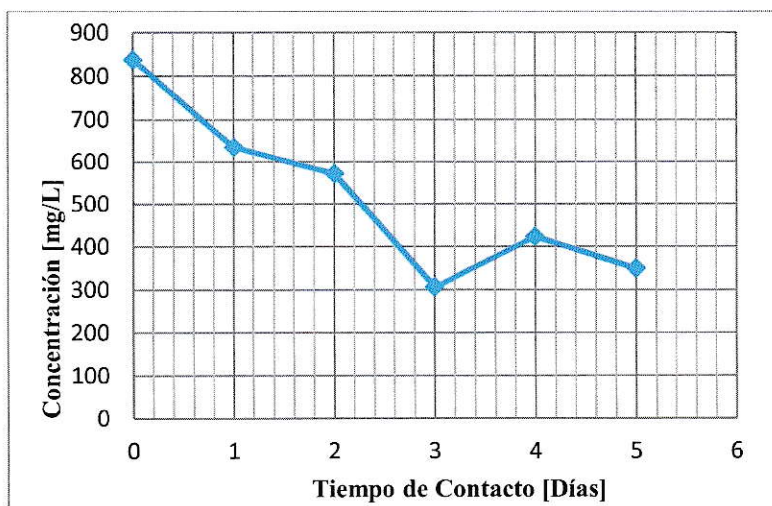
Día	REDES pH	FILTRO pH	FAENA pH
0	6,32	6,54	1,75
1	7,85	8,28	5,63
2	7,91	8,31	5,87
3	7,96	8,37	6,21
4	7,95	8,25	5,75
5	8,02	8,37	6,45

**Tabla 30.** pH de RILes Redes, Filtro y Faena durante 3 días de contacto con óxido de magnesio

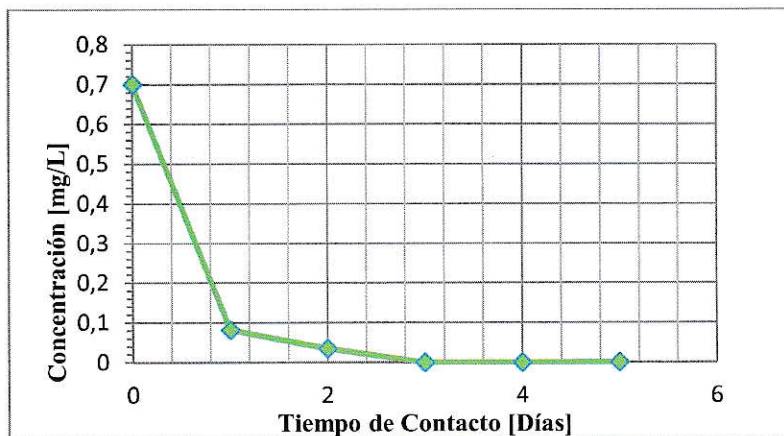
Óxido de magnesio			
Día	REDES pH	FILTRO pH	FAENA pH
0	6,54	6,51	1,7
1	8,51	10,25	4,01
2	8,97	10,49	4,03
3	9,78	10,45	8,79



Abatimiento de metales con LRM (Contacto prolongado)



**Figura 21.** Manganeso Residual en RIL Faena, tras 5 días de contacto con LRM.



**Figura 22.** Cadmio Residual en RIL Faena, tras 5 días de contacto con LRM.

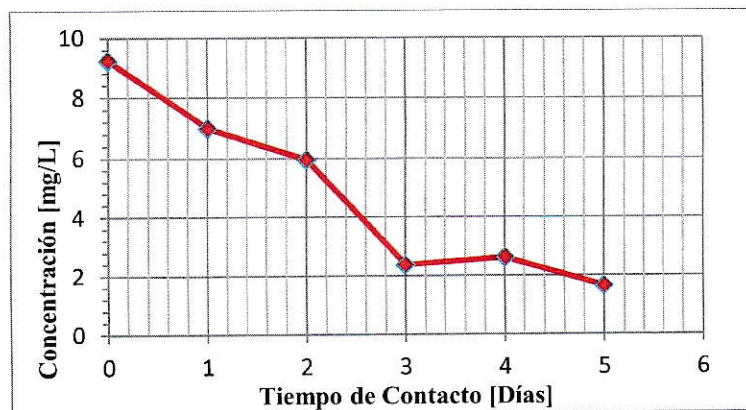


Figura 23 Níquel Residual en RIL Faena, tras 5 días de contacto con LRM.

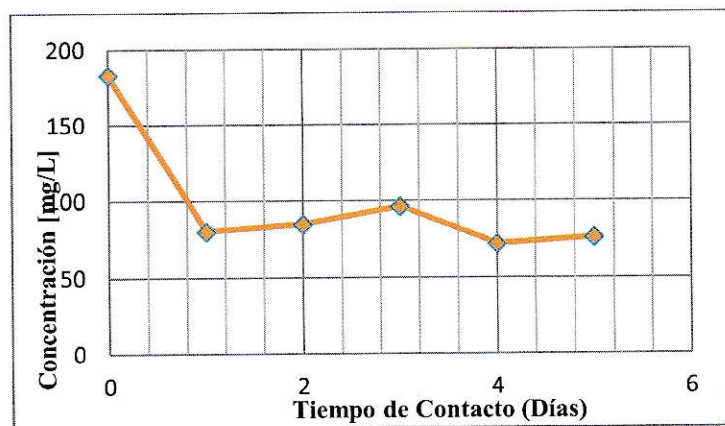


Figura 24. Cobre Residual en RIL Redes, tras 5 días de contacto con LRM.

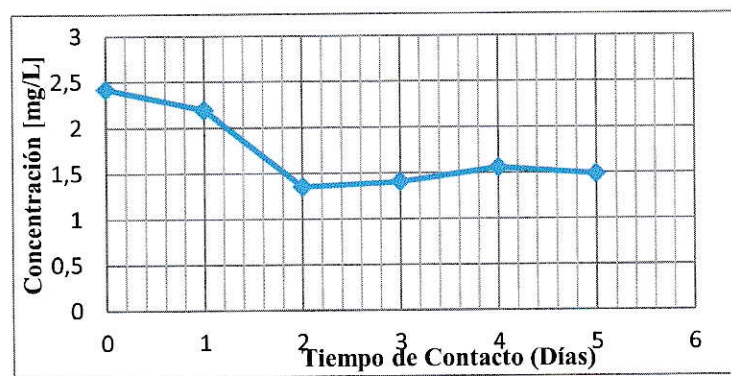


Figura 25. Molibdeno residual en RIL Filtro, tras 5 días de contacto con LRM.

### Tratamiento de lodos con LRM

**Tabla 31.** Concentración y absorbancia para la curva de calibración de cromo.

<b>CROMO</b>		
<b>Standard</b>	<b>Absorbancia</b>	<b>Desv. Stand. (Promedio)</b>
0	0,0004	0,000141
0,1	0,0018	0,000212
0,2	0,0038	0,000495
0,3	0,0059	0,000000
0,4	0,0100	0,000071
0,5	0,0120	0,000000
0,6	0,0140	0,000424
0,7	0,0170	0,000141
0,8	0,0193	0,000283
0,9	0,0227	0,000000

**Tabla 32.** Concentración y absorbancia para la curva de calibración de cobre.

<b>COBRE</b>		
<b>Standard</b>	<b>Absorbancia</b>	<b>Desv. Stand. (Promedio)</b>
0	0,0012	0,000495
0,1	0,0098	0,000212
0,2	0,018	0,000071
0,3	0,0262	0,002475
0,4	0,0356	0,000212
0,7	0,0607	0,00297
0,8	0,0658	0,021779
0,9	0,0738	0,001273

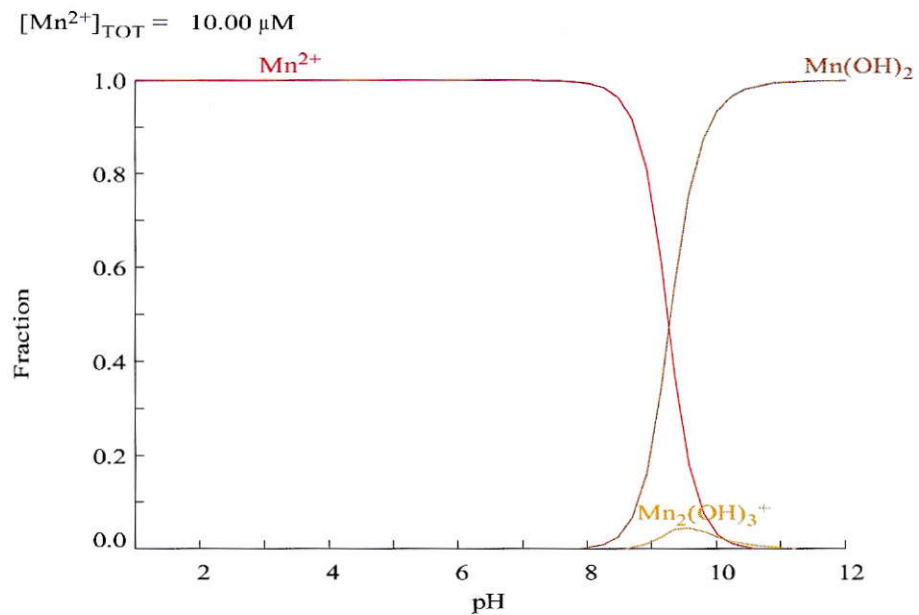
**Tabla 33.** Concentración y absorbancia para la curva de calibración de cromo.

<b>MOLIBDENO</b>		
<b>Standard</b>	<b>Absorbancia</b>	<b>Desv. Stand. (Promedio)</b>
0	0,0016	0,000283
10,0	0,0044	0,000636
20,0	0,0068	0,000141
30,0	0,0090	0,000212
40,0	0,0111	0,000566
50,0	0,0112	0,000000

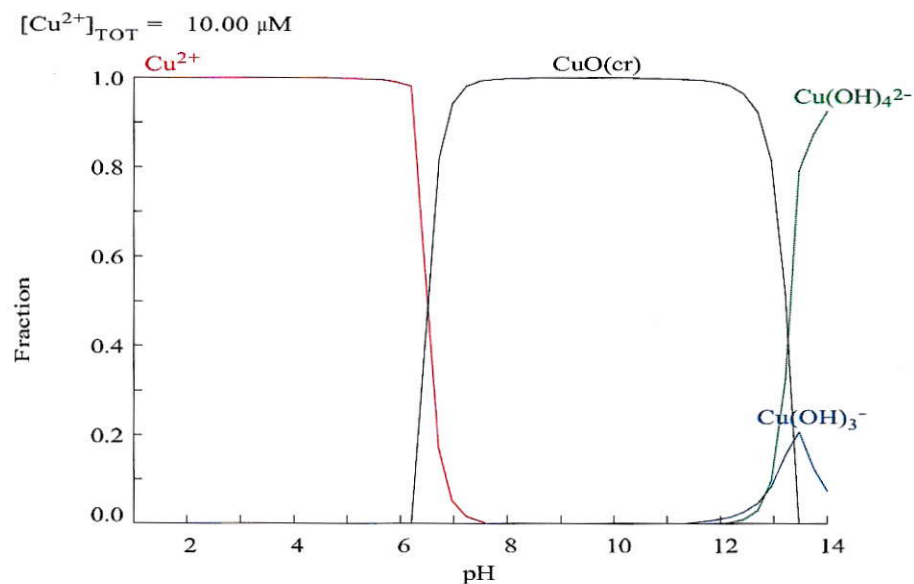
**Tabla 34.** Peso de lodos y dosis de LRM aplicada en el tratamiento

<b>Muestra</b>	<b>Peso frasco [g]</b>	<b>Lodo [g]</b>	<b>pH</b>	<b>LRM [g]</b>	<b>Dosis [%p/p]</b>
Cu - T	15,2395	0,5028	1,83	0,2510	49,9
Mo - T	13,9520	0,5046	2,49	0,2578	51,1
Cr - T	13,7594	0,5082	1,69	0,2540	50,0
Cu - Bl	13,8818	0,5005	1,81	0,0	-
Cr - Bl	14,1161	0,5117	1,83	0,0	-
Mo - Bl	15,1940	0,5090	2,48	0,0	-

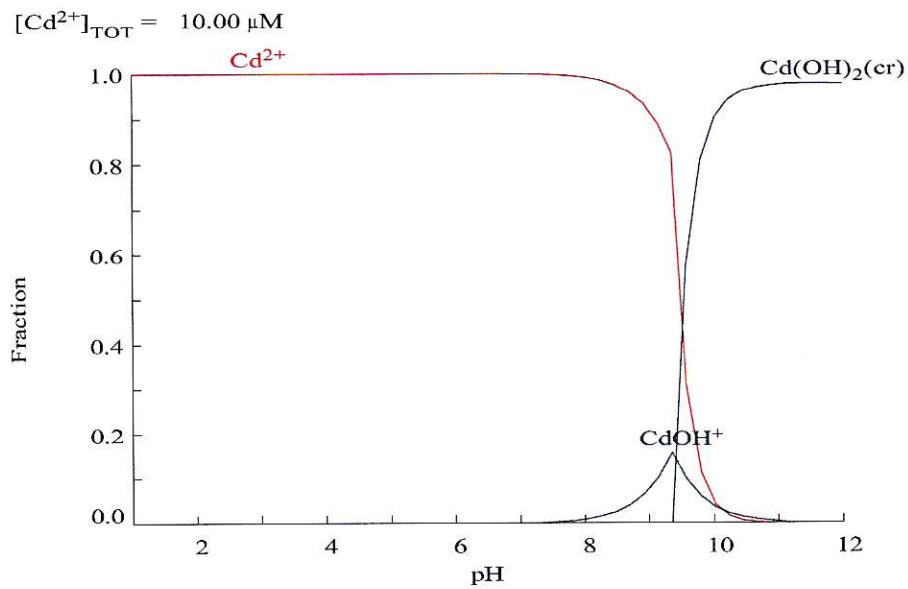
### Diagramas de fracción de especies



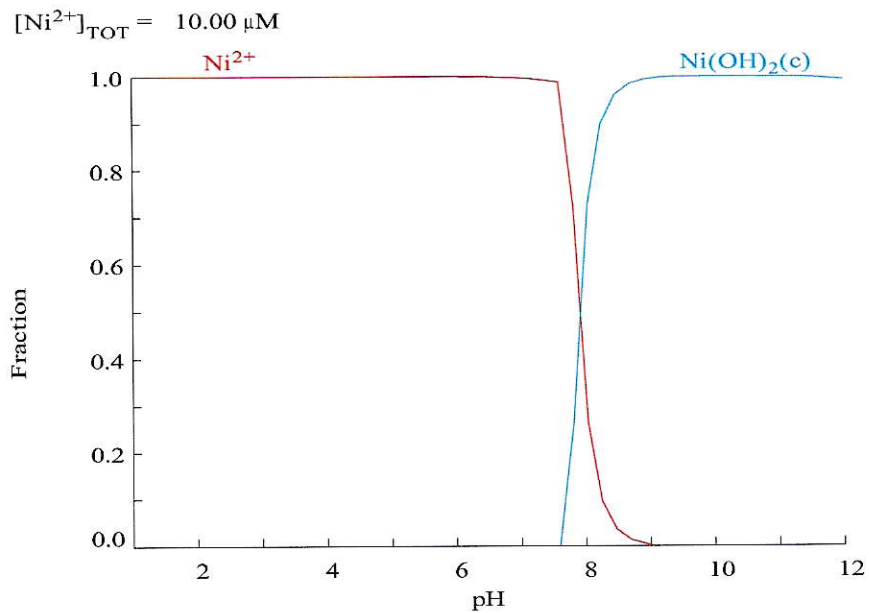
**Figura 26.** Diagrama de fracción de especies para el manganeso (Construido con Software Hydra/Medusa Versión 2).



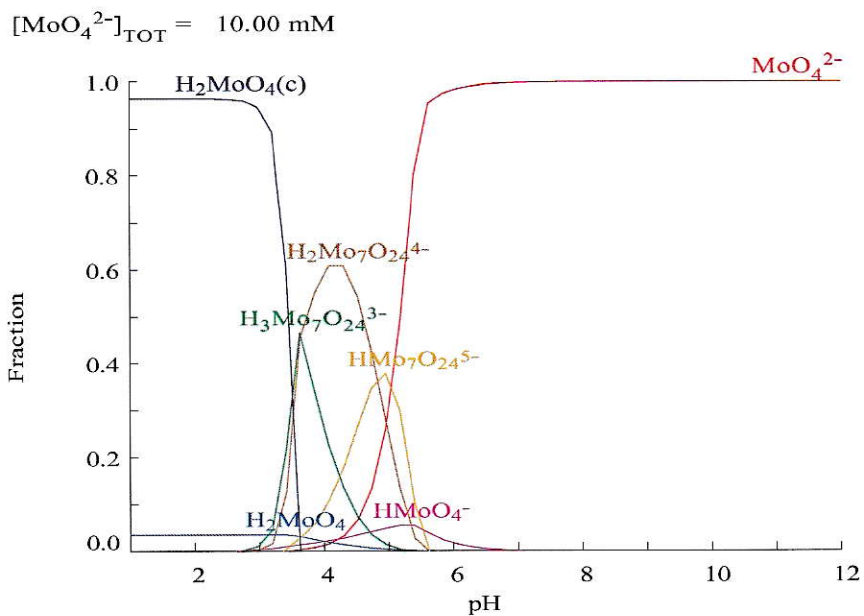
**Figura 27.** Diagrama de fracción de especies para el cobre (Construido con Software Hydra/Medusa Versión 2).



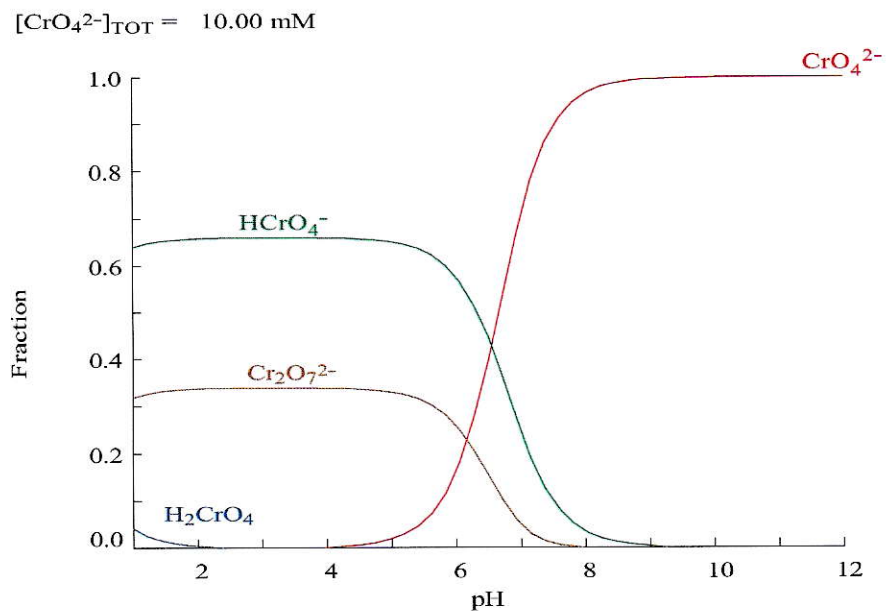
**Figura 28.** Diagrama de fracción de especies para el cadmio (Construido con Software Hydra/Medusa Versión 2).



**Figura 29.** Diagrama de fracción de especies para el níquel (Construido con Software Hydra/Medusa Versión 2).



**Figura 30.** Diagrama de fracción de especies para el molibdeno (Construido con Software Hydra/Medusa Versión 2).



**Figura 31.** Diagrama de fracción de especies para el cromo (Construido con Software Hydra/Medusa Versión 2).