



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

**Memoria para optar al Título de Químico**

**SEBASTIÁN ANDRÉS YÁÑEZ BELLIDO**

**Adsorción de Cu(II) y Zn(II) desde soluciones acuosas ácidas mediante silicatos de calcio y magnesio nano-estructurados y microcápsulas poliméricas contenedoras de extractantes no-específicos.**

DIRECTOR DE MEMORIA Y PROFESOR PATROCINANTE:  
FERNANDO VALENZUELA LOZANO  
Profesor Titular  
Químico, Master Ingeniería Química

DIRECTOR DE MEMORIA:  
CARLOS BASUALTO FLORES  
Doctor en Química

**Santiago, Chile**

**2012**

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

*Si crees que algo es imposible, tú lo harás imposible.*

*Bruce Lee*

*Dedicado con mucho cariño  
a mis padres Nelson e Ivon,  
y mis hermanos Braulio y  
Nelson.*

## **AGRADECIMIENTOS**

La realización de la memoria presente fue posible gracias a la ayuda y apoyo brindado por distintas personas que estuvieron a mi lado durante todo mi estancia en la universidad no solo en el último año de carrera. Para comenzar le agradezco a mi profesor de tesis Fernando Valenzuela el cual siempre me apoyo y me guio en este camino para lograr el tan ansiado titulo profesional, gracias a sus palabras de animo que me brindaba cuando las necesitaba y su ayuda con los conocimientos entregados en ámbito académico, agradecer a su vez a todos los del laboratorio de Operaciones Unitarias, a los profesores Jaime Sapag, Carlos Basualto y Cristián Tapia los cuales tuve la oportunidad de compartir unas charlas muy agradables con cada uno de ellos. A mis compañeros de laboratorio Lorena, Natalia, Valeria, Isaskun, Alejandra, Genesis y Leonor, con los cuales compartimos durante todo un año, en los almuerzos y en las múltiples celebraciones que organizábamos. Por supuesto también agradecer al “maestro” Don Eduardo que con su simpatía y su buena disposición, me alegraba todos los días con sus conversaciones y comentarios.

Quisiera también agradecer a los profesores de olivos con los cuales tuve la oportunidad de conocer y compartir por bastante tiempo en más de una ayudantía realizada en los laboratorios de Analítica, junto a los profesores Edwar Fuentes, Gerald como a las profesoras Tatiana, Jeannette a los cuales les tengo un muy buen aprecio. Por otro lado agradezco el cariño y la ayuda en mi desarrollo en el ámbito laboral a los compañeros de la pega con los cuales he compartido por más de dos años, a la Alejandra, Bárbara, Marcia, Paola A., Paola C., Oscar y Mauricio R. como también a la Gaby y a la Katia. Las cuales permitieron flexibilizar mi horario y así tener tiempo para lograr estudiar y trabajar a la vez.

Para terminar quisiera dejar mis agradecimientos mas especiales a las personas que hicieron que todo esto fuese posible, a mi familia, integrada por mi madre Ivon, mi padre Nelson, y a mis hermanos Braulio y Nelson, los cuales me ayudaron, aconsejaron y apoyaron en todo momento, con sus conversaciones y consejos que me seguirán a lo largo de mi vida, además de los gratos momentos que hemos compartidos no solo en la casa sino que también en los tiempos libres junto a mis hermanos con los cuales jugamos sagradamente todos los fines de semanas a la pelota con varios familiares y amigos.

Junto a mi familia existe una mujer que ha estado a mi lado en casi toda mi carrera universitaria y con la cual hemos compartido unos lindos y muy buenos momentos juntos, le agradezco a mi polola Graciela por todo el cariño y amor brindado en estos casi 5 años que hemos estado unidos, es mi compañera y amiga a la vez, a sabido alegrarme y apoyarme en todas las ocasiones, sé que tenemos un largo camino por recorrer y varias historias que contar en futuros viajes que realizaremos, en los cuales siempre nos acompañaran nuestros queridos Elisa y Emilio.

# ÍNDICE

RESUMEN.....	
ABSTRACT.....	
1. INTRODUCCIÓN .....	1
2. OBJETIVOS .....	4
2.1. Objetivo general .....	4
2.2. Objetivos específicos.....	4
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	5
3.1. Materiales y equipos.....	5
3.1.1. Reactivos .....	5
3.1.2. Equipos e instrumental analítico utilizado .....	9
3.2. Síntesis de microcápsulas.....	9
3.3. Caracterización de microcápsulas .....	11
3.4. Síntesis de silicatos nano-estructurado.....	12
3.5. Caracterización de los silicatos de calcio y magnesio nano-estructurados .....	12
3.6. Pruebas de adsorción de metales .....	13
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	14
4.1. Síntesis de microcápsulas.....	14
4.2. Síntesis de silicatos nano-estructurados .....	17
4.3. Caracterización de microcápsulas .....	19
4.4. Caracterización de los silicatos nano-estructurados .....	23
4.5. Equilibrio de adsorción .....	28
4.6. Experimentos cinéticos de adsorción .....	33
5. CONCLUSIONES .....	43
6. BIBLIOGRAFIA.....	45

## RESUMEN

En la presente Memoria de Título se desarrolló el estudio de la remoción de los metales pesados Cu(II) y Zn(II) desde soluciones acuosas que simulan aguas ácidas de minas, mediante dos metodologías distintas de adsorción, la microencapsulación de extractantes orgánicos no-específicos y el uso de los silicatos de calcio y magnesio nano-estructurados. La síntesis de las microcápsulas se desarrolló mediante el método de polimerización radicalaria *in situ* empleando como monómeros estireno y etilenglicol-dimeta-acrilato y como extractantes los compuestos PC-88A (un ácido alquilfosfónico) y LIX-860 N-IC (una hidroxioxima quelante). Los silicatos de calcio y magnesio nano-estructurados se sintetizaron siguiendo una ruta sencilla y económica en base a la reacción de una solución de silicato de sodio y los hidróxidos de calcio y magnesio, respectivamente. Ambos tipos de adsorbentes fueron caracterizados física y químicamente, empleando diferentes metodologías, entre ellas, las de microscopía electrónica de barrido, análisis de porosimetría, tamaño de partículas, difracción de rayos X y la determinación de los contenidos de extractantes en las microcápsulas.

Posteriormente se realizaron diversos experimentos de adsorción de los iones metálicos Cu(II) y Zn(II) desde soluciones acuosas con ambos tipos de adsorbentes, buscando obtener en primer lugar una buena remoción de ellos desde las fases acuosas de alimentación. A continuación, y con el propósito de estudiar el comportamiento de la adsorción de los metales (adsorbatos) en las microcápsulas y los silicatos nano-estructurados (adsorbentes), se realizaron experimentos de equilibrio y cinética de adsorción en reactores en *batch* y en condiciones de acidez establecidas en etapas previas de este proyecto de investigación. Los resultados de los experimentos de equilibrio de adsorción fueron analizados mediante varios modelos teóricos, concluyéndose que el que mejor explicó los resultados obtenidos fue el modelo teórico-empírico basado en la isoterma de Redlich-Peterson. Los resultados de los experimentos cinéticos fueron en todos los casos bien explicados mediante un modelo cinético de pseudo-segundo-orden, basado más en la capacidad adsortiva de los sólidos que en la concentración de los metales en solución. Determinaciones de energías de activación en un rango de temperatura entre 20°C y 60°C, indicaron que desde el punto de vista cinético, la adsorción en las microcápsulas sería controlada más bien por la difusión de los iones metálicos en la solución acuosa. En cambio al emplear los silicatos nano-estructurados, la cinética sería controlada en algunos casos en forma compartida entre la difusión de los iones metálicos en la solución acuosa y la reacción química entre el metal y los grupos hidroxilos y poli-silanoles del adsorbente.

## ABSTRACT

### *Adsorption of Cu(II) and Zn(II) from acid aqueous solutions by means of nano-structured calcium and magnesium silicates and polymeric microcapsules containing non-specific extractants*

In this work was studied the removal of heavy metals Cu(II) and Zn(II) from aqueous solutions that simulate acidic mine waters, by means of two different sorption methodologies, the microencapsulation of non-specific extractants and the employ of nano-structured calcium and magnesium silicates. The synthesis of microcapsules was conducted employing an *in situ* radicalary polymerization method using as monomers styrene and ethylene-glycol-dimethacrylate and as extractants PC-88A (an alkylphosphonic acid) and LIX-860 N-IC (a chelating  $\beta$ -hydroxioxime). The nano-structured calcium and magnesium silicates were synthesized following a simple and economical route based on the reaction of a sodium silicate solution and calcium and magnesium hydroxides, respectively. Both types of sorbents were physically and chemically characterized using diverse methodologies, among them, scanning electron microscopy, porosimetry analysis, particle size, X-ray diffraction and the determination of extractants content in the microcapsules.

Then, diverse sorption experiments were carried out attempting to remove Cu(II) and Zn(II) ions from aqueous solutions with both sorbents. The first purpose of these experiments was to get an efficient uptake of these metallic ions from feed phase. Next step was to study the sorption behavior of metals (adsorbates) onto the microcapsules and the nano-structured silicates (sorbents), being carried out by sorption equilibrium and kinetics experiments in *batch* reactors using acidity experimental conditions set up in previous stages of this research project. Results of sorption equilibrium experiments were analyzed using several theoretical models, being determined that the model that best explained the experimental results was the empirical-theoretical model based on Redlich-Peterson isotherm. Sorption kinetics experimental results were in all cases fairly well explained by a pseudo-second-order model based more in the sorption capacity of solids than in the concentration of metals in solution. Measurements of activation energies in the 20-60°C range revealed that from a kinetics point of view, the sorption of metals onto the microcapsules would be controlled by the diffusion of metallic ions in the aqueous phase. In turn, when the nano-structured silicates are used as sorbents, the kinetics would be governed in a shared way by the diffusion of metallic ions in the aqueous phase and the chemical reaction between the metal and the hydroxyl and poly-silanol groups of the sorbent.

## 1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo industrial que ha experimentado el país en el último tiempo es enorme. Cada vez existen más industrias y más variadas, hecho positivo sin duda, pero que sin embargo conlleva una dificultad, cual es, la de la cantidad de residuos y desechos que estas generan y que deben manejar las empresas en forma responsable y ambientalmente sustentable.

Entre los principales tipos de industrias que más residuos líquidos (riles) generan cada día, se encuentran las compañías mineras y metalúrgicas. La mayor parte de los residuos líquidos que se originan en los procesos mineros y metalúrgicos, como así también la generación y existencia natural de aguas ácidas en torno a sus yacimientos denominados comúnmente drenajes ácidos de mina (DAM)<sup>1,2</sup>, contienen en general una elevada acidez, una concentración importante de varios metales pesados asociados a depósitos oxidados y sulfurados de Cu, Cd, Fe, As y Zn, como también un alto contenido de aniones, particularmente sulfato, muchas veces en niveles que pueden llegar a sobrepasar los límites permitido por la regulación ambiental legal vigente. Este tipo de soluciones acuosas son el objeto de estudio de esta Memoria de Título y del Proyecto de Investigación, bajo el marco en el cual se desarrolla. De hecho en Chile todas las industrias y compañías mineras deben regirse por la Norma de Emisión para la Regulación de Contaminantes asociados a las Descargas de Residuos Líquidos a Aguas Marinas y Continentales Superficiales, conocido como Decreto Supremo N° 90 del Ministerio de la Secretaría General de la Presidencia<sup>3</sup>. Dicha norma dicta la cantidad máxima de metales, aniones y otras especies contaminantes posibles de eliminar a los cuerpos de aguas continentales y marinos. La dificultad que puede acarrear la alta concentración de los polutantes en dichas soluciones (riles y DAM) puede llegar a ser peligrosa tanto para la salud humana como una amenaza para el medio ambiente (biota animal y vegetal). A causa de esta norma, ha sido relevante encontrar métodos para poder disminuir y mitigar todos los problemas generados por este tipo de industrias y faenas mineras, muchas de las cuales sobrepasan habitualmente las normas permitidas. Esta búsqueda progresiva incluye métodos químicos, físicos y biológicos o la combinación de algunos de ellos, cuyo fin último es la eliminación de los polutantes



tóxicos (iones metálicos, aniones, material particulado suspendido) y/o el aprovechamiento de aquéllos que presenten valor económico.

Hoy en día existen varias alternativas metodológicas de abatimiento de estos contaminantes, todas las cuales presentan ventajas y limitaciones en su aplicación industrial, destacándose entre ellas, la precipitación química<sup>4</sup>, la extracción por solventes convencional<sup>5</sup> en reactores del tipo mezclador-decantador, el uso de resinas sólidas de intercambio iónico<sup>6,7</sup>, el empleo de membranas líquidas emulsificadas<sup>8,9</sup> y de soporte sólido<sup>10,11</sup>, el uso de varios adsorbentes naturales y sintéticos<sup>12-18</sup> y métodos de biosorción<sup>19</sup>, entre otras. Es necesario pues, seguir investigando otras alternativas prácticas eficientes y de relativo bajo costo. En particular, en esta Memoria se estudiará el empleo de dos alternativas metodológicas promisorias de tratamientos de soluciones acuosas contaminadas con ciertos metales pesados y algunos aniones recurrentes en aguas industriales, las cuales corresponden a la **microencapsulación de extractantes en matrices poliméricas**<sup>20-22</sup> y al empleo de **materiales nano-estructurados**<sup>23-24</sup>.

Las microcápsulas (MC) corresponden a estructuras poliméricas con un alto grado de porosidad, en cuyo interior se inmoviliza un extractante orgánico, insoluble en agua, el cual tiene la capacidad de remover distintos cationes metálicos presentes en soluciones acuosas mediante un proceso que incluye fenómenos difusivos de las especies participantes y la reacción química del extractante con los iones metálicos presentes en la solución a tratar<sup>25</sup>. De la misma forma, los compuestos nano-estructurados (NC) a emplear en este estudio, corresponden particularmente a silicatos de calcio y magnesio nano-estructurados. Son sustancias sólidas de fácil preparación, que ofrecen una gran área superficial, capaces de remover tanto cationes como aniones debido a la presencia en su estructura de grupos funcionales del tipo hidróxilos asociados a grupos polisilanoles y a la presencia de iones Ca(II) o Mg(II)<sup>26-28</sup>. Esta Memoria se desarrolló bajo el marco del segundo año de avance del Proyecto FONDECYT ID 1100151 y cuyo objetivo general es el tratamiento integral de soluciones acuosas residuales de procesos industriales y de la minería. La Memoria incluyó la síntesis y caracterización tanto de las microcápsulas poliméricas como de los silicatos de calcio y magnesio nano-estructurados, para luego proceder a realizar estudios de equilibrio y cinética de adsorción, incluyendo la determinación de parámetros termodinámicos,

información relevante para poder escalar el proceso de adsorción de estos contaminantes con los adsorbentes indicados (MC, NC) en columnas continuas que poseen una mayor capacidad de tratamiento. En particular, en esta Memoria se investigó la adsorción de los iones Cu(II) y Zn(II) presentes en soluciones acuosas que simulan aguas ácidas de minas, procediéndose a sintetizar por una parte, microcápsulas poliméricas en base a los monómeros estireno (ST) y etilenglicol-dimetacrilato (EGDMA), mediante un proceso de polimerización radicalaria in situ, en las cuales se inmovilizaron los extractantes LIX 860 N-IC (una  $\beta$ -hidroxima quelante) y PC-88A (un compuesto ácido alquilfosfónico). Por otra parte, se procedió también a sintetizar silicatos de calcio y magnesio nano-estructurados, en base a un método simple y económico que emplea como materias primas una solución de silicato de sodio y una fuente de Ca(II) y Mg(II) para lo cual se emplearon los respectivos hidróxidos de ambos metales.

Todos los experimentos de adsorción de estos iones metálicos con los adsorbentes fueron realizados en contactores discontinuos (reactores en *batch*) de acuerdo al programa de trabajo diseñado para este segundo año de proyecto FONDECYT.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo general**

Estudiar la remoción y separación de los iones metálicos Cu(II) y Zn(II) desde soluciones acuosas polimetálicas que simulan un agua ácida de mina, mediante las metodologías de microencapsulación de extractantes y el empleo de silicatos de calcio y magnesio nano-estructurados.

### **2.2. Objetivos específicos**

- 1) Sintetizar microcápsulas en base a copolímeros de estireno y etilenglicol-di-metacrilato (EGDMA), inmovilizando en su interior los extractantes PC-88A (mono-2-etilhexil éster del ácido 2-etilhexil fosfónico) y LIX-860 N-IC (5-nonilsalicilaldoxima).
- 2) Sintetizar silicatos de calcio y magnesio nano-estructurados a partir de silicato de sodio líquido e hidróxidos de calcio y magnesio.
- 3) Caracterizar química, física y morfológicamente las microcápsulas y los silicatos de calcio y magnesio nano-estructurados obtenidos.
- 4) Realizar experimentos de remoción de Cu(II), Zn(II) desde las soluciones acuosas ácidas indicadas mediante adsorción en las microcápsulas y los silicatos nano-estructurados sintetizados.
- 5) Estudiar el comportamiento de equilibrio y cinética de adsorción de Cu(II) y Zn(II) desde soluciones acuosas en los adsorbentes (microcápsulas y silicatos nano-estructurados) sintetizados en este estudio.

### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1. Materiales y equipos

##### 3.1.1. Reactivos

##### 3.1.1.1. Reactivos inorgánicos

- **Ácido clorhídrico:** reactivo Merck concentrado al 37%, de densidad 1,19 g/mL a 20°C, usado para la preparación y síntesis de las nano-estructuras.
- **Ácido sulfúrico:** reactivo de concentración 96% y densidad 1,84 g/mL 20°C, Merck, utilizado para ajustes de acidez de las soluciones polimetálicas.
- **Hidróxido de calcio,**  $\text{Ca(OH)}_2$ : posee un peso molecular de 74,09 g/mol y presenta una pureza del 96%.
- **Hidróxido de magnesio,**  $\text{Mg(OH)}_2$ : sólido blanco de peso molecular 58,3 g/mol, y que presenta una pureza del 95%.
- **$\text{N}_2(\text{g})$ :** gas de alta pureza, 99,999%, suministrado por AGA empleado para otorgar el ambiente inerte en la síntesis de las microcápsulas.
- **Sales sulfatadas Merck para la preparación de las soluciones polimetálicas.** Se utilizaron las siguientes sales, todas de calidad p.a. adquiridas en Merck:  
 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

La composición promedio de esta solución polimetálica se presenta en la Tabla 1:

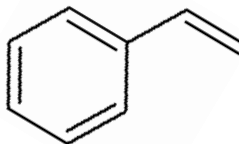
**Tabla 1: Composición promedio de la solución polimetálica empleada**

Especie	Concentración[mg/L]	Especie	Concentración[mg/L]
Ca(II)	320	Zn(II)	80
Cu(II)	90	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	4000
Fe(II)	50	Cl <sup>-</sup>	35
Fe(III)	50	Na(I)	220
Mg(II)	100	MoO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	2
Mn(II)	105	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6
Ni(II)	2,5		

- **Silicato de sodio** (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>): Usado en forma de solución alcalina para la preparación de los compuestos nano-estructurados. Suministrado por Sigma-Aldrich, su composición es 26,5% SiO<sub>2</sub> y 10,6% Na<sub>2</sub>O, el resto es agua para conformar la sal soluble.

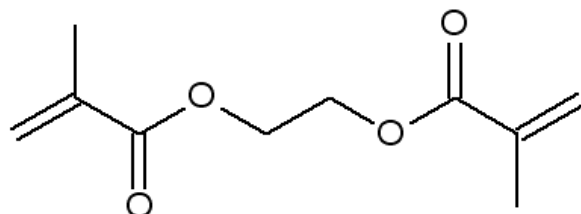
### 3.1.1.2. Reactivos orgánicos

- **Estireno** (ST): monómero tóxico e irritante, elaborado por SIGMA-ALDRICH con una pureza del 99%. Su peso molecular es de 104,41 g/mol. En la Figura 1 se presenta su estructura.



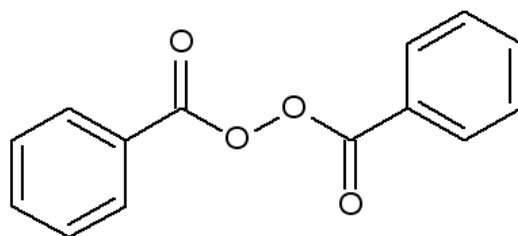
**Figura 1. Estructura del monómero estireno**

- **Etilenglicol-dimeta-acrilato (EGDMA):** monómero elaborado por SIGMA-ALDRICH con una pureza del 98% e inhibido con 100 ppm MEHQ. Su peso molecular es 198,22 g/mol, posee una densidad de 0,914 g/mL, su punto de inflamación es de 113°C y su punto de ebullición es de 98-100 °C/ 5 mmHg. Su estructura se presenta en la Figura 2



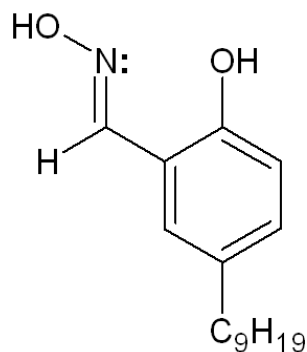
**Figura 2. Estructura química del monómero etilenglicol-dimeta-acrilato**

- **Peróxido de benzoílo:** iniciador de la reacción de polimerización, reactivo tóxico e irritante, elaborado por SIGMA-ALDRICH grado USP con una pureza del 75% (25% agua). Su peso molecular es de 242,2 g/mol y su densidad es de 0,670 g/mL (20°C), cuya estructura se presenta en la Figura 3



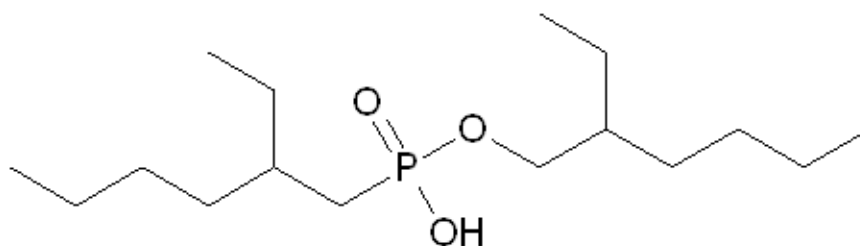
**Figura 3. Peróxido de Benzoílo**

- **Goma arábiga:** Suministrada por SUDELAB, usada como dispersante en la polimerización de las microcápsulas.
- **LIX 860 N-IC:** 5-nonilsalicilaldoxima ( $C_{16}H_{25}O_2N$ ), tiene un peso molecular igual a 263,4 g/mol y una viscosidad de 130 cp a 30 °C. En el presente estudio se utilizó como extractante orgánico selectivo para Cu(II) y su estructura se presenta en la Figura 4.



**Figura 4. Estructura química del extractante LIX-860 N-IC**

- **PC 88-A:** mono-2-etilhexil éster del ácido 2-etilhexil fosfónico ( $C_{16}H_{35}PO_3$ ), tiene un peso molecular igual a 306,4 g/mol, el cual fue utilizado en este estudio como extractante orgánico de Zn(II). Su estructura química se observa en la Figura 5.



**Figura 5. Extractante PC-88A**

- **Diclorometano** ( $CH_2Cl_2$ ): Solvente de Merck, posee una pureza del 99,5%, un peso molecular de 93,0 g/mol y una densidad absoluta de 1,33 g/mL (20°C).
- **Tolueno** ( $C_6H_5CH_3$ ): solvente de J.T. Baker de grado p.a., posee una densidad de 0,87 g/mL (20°C), un peso molecular de 92,14 g/mol y un punto de ebullición de 110 °C.
- **Etanol** ( $C_2H_5OH$ ): empleado en el lavado de las nano-estructuras preparadas, posee una pureza del 95%.
- **Acetileno** ( $C_2H_2$ ): gas empleado como combustible para realizar las mediciones en el equipo de AA.

### 3.1.2. Equipos e instrumental analítico utilizado

- **Agitador Mecánico:** agitador de tipo orbital provisto con baño termorregulador Polyscience.
- **Balanza Analítica:** Precisa 125 A, modelo 300-9251/F, SwissQuality
- **Balanza granataria:** AND EK-1200 A de origen japonés.
- **Difractómetro de Rayos X:** se empleó un Difractómetro Bruker D8 Advance, con detector lineal LynxEye, para muestras policristalinas y que pose software analizador de datos Diffract Plus 2005. Longitud de onda utilizada:  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , correspondiente a un nodo de Cu.
- **Espectrofotómetro de Absorción Atómica:** modelo Perkin Elmer 3110 utilizado para la determinación de la concentración de los metales en solución. En particular, para Cu y Zn se utilizaron las siguientes longitudes de onda:  $\lambda_{\text{Cu}} = 324,8 \text{ nm}$  y  $\lambda_{\text{Zn}} = 213,9 \text{ nm}$ , respectivamente.
- **Microscopio Electrónico de Barrido SEM:** modelo JEOL JSM-25SII, perteneciente a la Universidad de Concepción, donde se realizaron los análisis correspondientes.
- **pH-metro:** Oakton pH 500 Series provisto de un electrodo Ag/AgCl de vidrio con sensor de temperatura.
- **Tamaño de partícula,  $V_p$ ,  $D_p$  y  $S_{\text{BET}}$ :** la determinación del tamaño de poro, diámetro de poro y área superficial se obtuvo mediante porosimetría BET utilizando adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K en un equipo Micrometrics ASAP 2010. La distribución de tamaño de partícula fue determinada en un equipo Malvern Mastersizer Hydro 2000 MU.

### 3.2. Síntesis de microcápsulas

La síntesis de las microcápsulas se realizó mediante polimerización en suspensión vía radicales libres de los monómeros estireno y el monómero entrecruzante etilenglicol-dimeta-acrilato, en una proporción 1/3 en peso observada como una de las apropiada en estudios anteriores<sup>29</sup>. La reacción de polimerización se llevó a cabo en un reactor de vidrio,



en la cual se mantiene una atmosfera inerte mediante burbujeo continuo de  $N_2(g)$ . Se agregaron inicialmente 4.000 g de agua destilada y 45 g de goma arábica como agente dispersante, fase acuosa que representa la fase continua, la cual se mantiene homogeneizada con un agitador mecánico de paletas a 50 rpm y calentada a 50°C empleando un baño termostático. A continuación se añade la fase dispersa constituida por 8,33 g de estireno, 58,3 g de EGDMA y 16,66 g de peróxido de benzoílo como iniciador de la reacción. Todos estos reactivos fueron disueltos previamente en 120,8 g de tolueno total.

En el caso de la **síntesis de las microcápsulas contenedoras del extractante alquifosfónico PC-88A**, este compuesto también se incluyó en la fase orgánica previo a la reacción de polimerización, quedando inmovilizado en la matriz polimérica como resultado de la reacción *in situ*. A continuación, se procede a aumentar la temperatura de reacción hasta alcanzar aproximadamente los 70°C y a aumentar la velocidad de agitación a 400 rpm, de forma de asegurar un buen contacto entre ambas fases participantes. La reacción se mantiene durante 3 h bajo estas condiciones, tras lo cual se detiene y se deja enfriar hasta 30°C, momento en el cual se filtran al vacío las microcápsulas resultantes mediante un embudo Büchner, colectándolas en papel filtro N° 2 Whatmman, dejándolas secar durante un período de 1 a 2 días a temperatura ambiente.

**En cambio, cuando se prepararon las microcápsulas con el extractante quelante LIX-860 N-IC**, debido a la alta posibilidad de degradación de la  $\beta$ -hidroxioxima por pérdida de una molécula de agua por efecto de la temperatura al poseer dos grupos hidroxilos vecinales, la matriz polimérica de las microcápsulas se preparó sin este extractante, el cual fue impregnado posteriormente. La impregnación se realizó contactando una determinada masa de microcápsulas con una cantidad medida del extractante hidroxímico empleando diclorometano ( $CH_2Cl_2$ ) como solvente. Durante el proceso se procedió a aumentar la temperatura, manteniendo una agitación mecánica constante, provocándose de esta forma la total evaporación del solvente utilizado. Así se obtiene la inmovilización del extractante ácido quelante en la estructura porosa de las microcápsulas, las cuales presentan claramente un carácter hidrofóbico.

### 3.3. Caracterización de microcápsulas

La caracterización de las microcápsulas sintetizadas implica tantos análisis químicos como físicos. Uno de los principales análisis químicos realizados es la determinación de la cantidad de extractante que se logró efectivamente encapsular en la matriz polimérica.

Respecto al compuesto quelante LIX-860 N-IC, se determinó mediante balance de material durante el proceso de impregnación, conociendo la masa inicial de microcápsulas a impregnar, la masa de extractante a incorporar en la matriz polimérica y la masa seca de microcápsulas y extractante retenido en ellas medido después de la impregnación.

En cambio, el contenido del extractante ácido alquilfosfónico PC-88A, se determinó mediante un método de titulación potenciométrica que consiste en contactar 1,0 gramo de microcápsulas con 50 mL de metanol durante siete días, procediendo a continuación a separarlas del líquido orgánico mediante filtración al vacío. A continuación la solución alcohólica se dividió en porciones de 10 mL, las cuales fueron tituladas con una solución 0,052 M de NaOH.

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

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

Donde  $X_{PC-88A}$  corresponde al contenido de extractante por unidad de masa de MC expresado en ( $g \text{ PC-88A} / g \text{ MC}$ ),  $m_r$  representa la masa total de MC obtenida experimentalmente en gramos y  $m_{PC-88A}$  corresponde a la cantidad total del extractante que fue agregado durante la síntesis expresada en gramos.

Se efectuaron también varios análisis de tipo físico de las microcápsulas. Entre ellos, se procedió a realizar un análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) en el equipo señalado anteriormente, con el propósito de lograr imágenes de su morfología y de las características de su superficie. Otro de los análisis efectuados fue el de tamaño de partícula y distribución de tamaños, el cual se llevó a cabo en un equipo Malvern

Mastersizer Hydro 2000 MU. Complementariamente, se efectuaron estudios de porosimetría BET en un sorptómetro de N<sub>2</sub> en un equipo Micromeritics ASAP 2010, con el fin de determinar parámetros físicos que caracterizan los poros de un determinado tipo de MC.

### **3.4. Síntesis de silicatos nano-estructurado**

La preparación de los silicatos de calcio y magnesio nano-estructurados se realizó en base a la reacción entre una solución líquida de silicato de sodio con hidróxido de calcio o hidróxido de magnesio según corresponda.

En términos prácticos, la síntesis se realizó en un reactor de polipropileno suficientemente grande, la cual se basa en la mezcla a altas velocidades de agitación, del hidróxido respectivo suspendido en agua destilada y una solución de HCl al 33%. Los sólidos generados y adheridos a la pared del reactor y en el agitador se lavan permanentemente, incorporándolos hacia el interior de la suspensión con un mínimo de agua. El paso siguiente consiste en la adición rápida de la solución de silicato de sodio y una cantidad adicional de agua destilada, produciéndose en forma instantánea la precipitación de los silicatos deseados. La mezcla se sigue agitando fuertemente durante unos 40 min después de lo cual se procede a dejar decantar la mezcla durante 2 h. Antes de filtrar se agita suavemente la suspensión. Durante la etapa de filtración al vacío de los silicatos obtenidos, los sólidos se lavan con agua hasta obtener una torta húmeda, la cual es lavada con una solución dispersante de etanol de forma que las nano-partículas se refuercen y dispersen. Finalmente se secan los sólidos obtenidos durante 48 h a 120°C hasta estado de polvo impalpable.

### **3.5. Caracterización de los silicatos de calcio y magnesio nano-estructurados**

Se realizaron a los silicatos nano-estructurados obtenidos los mismos análisis físicos y morfológicos efectuados a las microcápsulas. Así es como se obtuvieron micrografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) empleando el equipo JEOL JSM-25SII,

empleando el procedimiento habitual el cual incluye un recubrimiento previo con oro de las partículas a analizar con el propósito de evitar o minimizar eventuales efectos de carga de sus superficies. Adicionalmente se empleó también el equipo Malvern Mastersizer Hydro 2000 MU en la determinación del tamaño de partícula y se efectuaron los análisis de porosimetría con el sorptómetro de  $N_{2(g)}$  Micromeritics ASAP 2010. Complementariamente, los silicatos nano-estructurados se sometieron a análisis por difracción de rayos-X usando un Difractómetro Bruker D8 Advance, con detector lineal LynxEye en el Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

### **3.6. Pruebas de adsorción de metales**

Uno de los objetivos principales de esta Memoria lo constituía el realizar experimentos de adsorción de los metales presentes en la solución acuosa a tratar -la cual simula un ril de la industria minera- con los adsorbentes sintetizados. No sólo con el propósito de determinar la capacidad adsorbente de las microcápsulas y los silicatos nano-estructurados obtenidos, sino también el de obtener información respecto al comportamiento de ellos en estudios de equilibrio, cinética y respecto a consideraciones termodinámicas de adsorción.

Los experimentos de equilibrio de adsorción se realizaron en un reactor de vidrio a 30°C provisto de un agitador orbital durante 16 horas y a una velocidad de 120 rpm, en el cual se contactaron 200 mg del adsorbente con volúmenes variables de la solución acuosa que simula el ril de origen minero. En general, se estudió el efecto de la concentración inicial de los iones metálicos Cu(II) y Zn(II) en la solución acuosa, el tiempo de proceso y, cuando corresponde, el efecto de la temperatura sobre la adsorción de los metales en los adsorbentes utilizados.

Los experimentos de cinética de adsorción se realizaron de una forma similar, contactando en el reactor de vidrio a 30°C y en función del tiempo, 200 mg de microcápsulas o silicatos nano-estructurados con 25 o 50 mL de la solución acuosa de alimentación, dependiendo del adsorbente empleado, manteniendo una agitación mecánica

de 120 rpm. Se revisó el efecto del tiempo sobre el grado de extracción de los iones metálicos, en un rango variable entre 0,5 a 120 minutos. La solución acuosa tratada poseía un pH inicial de 3,2 y una concentración promedio de 90 mg/L de Cu(II) y 80 mg/L de Zn(II). Adicionalmente, y con el objetivo de obtener información respecto a valores de energías de activación asociadas al proceso de adsorción en microcápsulas y en los silicatos sintetizados, se efectuaron una serie de experimentos similares a los descritos para el estudio cinético, pero variando la temperatura de proceso entre 20 y 60°C.

En todos estos experimentos, al finalizar cada uno de ellos, se procedió a separar las microcápsulas y las nano-estructuras de la solución resultante mediante un proceso de filtración convencional, procediendo a medir en los correspondientes refinados la concentración de cobre y zinc mediante espectrofotometría de absorción atómica en el equipo Perkin Elmer 3110, empleando una llama aire/acetileno (2:1) y en las longitudes de onda anteriormente señaladas. Complementariamente se determinó la acidez de las soluciones antes y después de realizar los experimentos de adsorción utilizando el pH-metro OAKTON provisto del electrodo de Ag/AgCl.

## **4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **4.1. Síntesis de microcápsulas**

Se sintetizaron dos tipos de microcápsulas, empleando en ambos casos una matriz polimérica constituida por el copolímero de estireno y el monómero entrecruzante etilenglicol-dimeta-acrilato en la proporción 1/3 indicada en la sección 3.2. de esta Memoria.

**En aquellas que contienen el extractante alquilfosforado PC-88A**, este compuesto se agregó directamente durante la síntesis, obteniéndose efectivamente una matriz porosa en la cual el ácido órgano-fosfónico permaneció inmovilizado en forma muy estable, tanto al contacto con aire como con diferentes soluciones acuosas. Para poder determinar el rendimiento de síntesis de estas microcápsulas, se procedió a cuantificar la masa final de las microcápsulas obtenidas, la cual se relaciona con la sumatoria de las masas de todos los

componentes adicionados en la formación de la fase dispersa, excluido el solvente tolueno, el cual se evapora completamente durante la síntesis, dada la volatilidad que presenta a la temperatura de reacción cercana a los 70°C. Por tanto, el rendimiento de microencapsulación se puede expresar de la siguiente manera.

$$RS_{MC} = \frac{m_{MC}}{m_{FD}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (2)$$

donde:

- $RS_{MC}$  corresponde al rendimiento porcentual de la síntesis de microcápsulas.
- $m_{MC}$ , representa la masa de microcápsulas obtenidas en la síntesis (g).
- $m_{FD}$ , suma de las masas de los componentes de la fase dispersa excluyendo el solvente (g).

Se realizaron varios lotes de producción de microcápsulas, observándose una muy buena reproducibilidad tanto respecto al rendimiento de síntesis como respecto al tamaño y forma de las microcápsulas obtenidas. En este sentido, es fundamental mantener constante en todos los experimentos la velocidad de agitación entre las fases dispersas y continuas participantes de la síntesis. Se determinaron rendimientos de microencapsulación superiores al 70% en todos los casos, similares a los obtenidos en etapas anteriores de este proyecto de investigación. En la Tabla 2 se incluye este resultado y se presentan las condiciones experimentales empleadas en la preparación de las microcápsulas. Se incluye también en la misma tabla, la síntesis de microcápsulas sin extractantes, matrices poliméricas usadas posteriormente para impregnar la oxima quelante LIX-860 N-IC.

Es claro que la presencia del monómero entrecruzante EGDMA favorece la estabilidad de las microcápsulas obtenidas, pues hace posible la generación de una estructura esférica hidrofóbica, porosa y flexible en la cual se mantiene ocluido el extractante, que impide el ingreso de la solución acuosa en su interior, pero que sin embargo posibilita la difusión de las especies a adsorber desde y hacia el interior de la microcápsula, facilitando así el proceso de transferencia de masa que rige la adsorción de las diferentes especies contenidas en las soluciones acuosas a tratar. Resultados de experimentos previos realizados en este grupo de trabajo confirmaron que la proporción estireno/EGDMA (1/3) empleada en esta Memoria es la adecuada, y que EGDMA, como entrecruzante, presenta una mayor

reactividad que el divinilbenceno, monómero también utilizado en etapas anteriores de este estudio<sup>30</sup>.

**Tabla 2: Reactivos utilizados en la síntesis de microcápsulas**

Reactivos		Masa (g)	Masa (g)
		MC/PC-88A	MC/LIX-860 N-IC
Fase	Agua	4000,0	4000,0
Continua	Goma Arábica	48,0	45,0
	Tolueno	155,0	125,0
Fase Dispersa	Estireno	19,3	8,5
	EGDMA	62,4	58,5
	PC-88A	53,4	-
	Peróxido de benzoílo	18,5	16,6
	Masa de microcápsulas obtenidas	107,0	64,4
Rendimiento	RS <sub>MC</sub> (%)	70 %	77%

**Con respecto a las microcápsulas que contienen el extractante quelante LIX-860 N-IC,** tal como se indicó anteriormente, en este caso se sintetizó la matriz polimérica sin el extractante (ver Tabla 2), dado el riesgo de su degradación a 70°C, impregnando posteriormente en ella el extractante en forma física mediante su disolución en diclorometano. En la Tabla 3 se presentan las condiciones en las cuales se realizó la impregnación y los resultados alcanzados. El % de impregnación del extractante en la matriz polimérica se determinó, para una determinada cantidad de microcápsulas sin la oxima a impregnar, mediante balance de material entre la masa de extractante utilizada en la impregnación y la que efectivamente quedó retenida en la microcápsula, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\%MC_{impregnadas} = \frac{m_{real,MC\ impregnadas}}{m_{teórica,MC\ impregnada}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (3)$$

**Tabla 3: Impregnación de matrices poliméricas con LIX-860 N-IC**

	<b>Impregnación (g)</b>
Cantidad de MC sin extractante	50
Masa LIX 860 N-IC	52
Masa MC con extractante	95
Masa teórica MC a producir	102
% MC con extractante impregnado	93 %

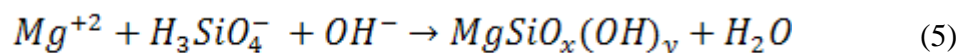
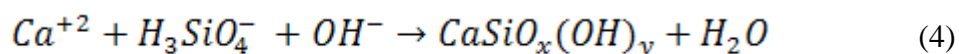
Se observa en la Tabla 3 el alto grado de impregnación del extractante quelante obtenido, permitiendo así disponer de microcápsulas con LIX-860 N-IC mediante un sistema mixto simple: un método químico para obtener la matriz polimérica mediante la reacción de polimerización en suspensión mediante vía radicalaria, seguida de una impregnación física de la hidroxioxima en ella asistida por el uso de un solvente orgánico.

#### **4.2. Síntesis de silicatos nano-estructurados**

La síntesis del silicato de calcio ó magnesio nano-estructurado se realizó de acuerdo a la metodología descrita anteriormente en la sección 3.4. Se realizaron experimentos de síntesis a dos velocidades de agitación (2000 rpm y 6000 rpm) en la etapa de contacto entre el hidróxido respectivo y la solución de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Terminada la reacción, la mezcla se dejó decantar por 120 minutos y posteriormente se filtró al vacío, lavando el producto obtenido con agua destilada y posteriormente con etanol, obteniendo así una buena torta de filtración, fácilmente separable. Finalmente, el sólido obtenido fue secado en una estufa durante dos días a  $110^\circ\text{C}$ , obteniéndose un sólido blanco con buena dispersión entre sus partículas que al tacto es impalpable. La reacción química más probable del proceso de síntesis de los silicatos nano-estructurados es una relación equimolar entre el ion  $\text{Ca(II)}$  o  $\text{Mg(II)}$  y el anión silicato para obtener 1 mol de silicato de calcio más 1 mol de agua, tal como se puede observar en las ecuaciones 4 y 5. Sin embargo, el silicato obtenido puede variar en su estructura en función de la proporción de los reactantes empleados y las condiciones de síntesis. De hecho, se forman distintos silicatos de calcio y magnesio, en



función de los diversos aniones silicatos generados en soluciones acuosas por disociación de distintos ácidos silícicos, entre ellos,  $H_2SiO_3$ ,  $H_4SiO_4$ ,  $H_2Si_2O_5$ .



Para efectos de cálculo de rendimiento de producción de silicatos, consideraremos como valor teórico, las estructuras más probables determinadas, correspondientes a las sales básicas de silicato de calcio y magnesio del tipo  $CaSiO_2(OH)_2$  y  $MgSiO_2(OH)_2$  las cuales se generan cuando los subíndices  $x$  e  $y$  toman valores iguales a 2 en las ecuaciones 4 y 5. Este rendimiento se determina mediante la siguiente expresión:

$$RS_{NC} = \frac{m_{NC}}{m_{NCT}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (6)$$

donde  $RS_{NC}$  representa el rendimiento porcentual de la síntesis del silicato nano-estructurado,  $m_{NC}$  la masa de silicato nano-estructurado obtenida expresada en (g) y  $m_{NCT}$  la masa de silicatos nano-estructurados teóricos a obtener (g).

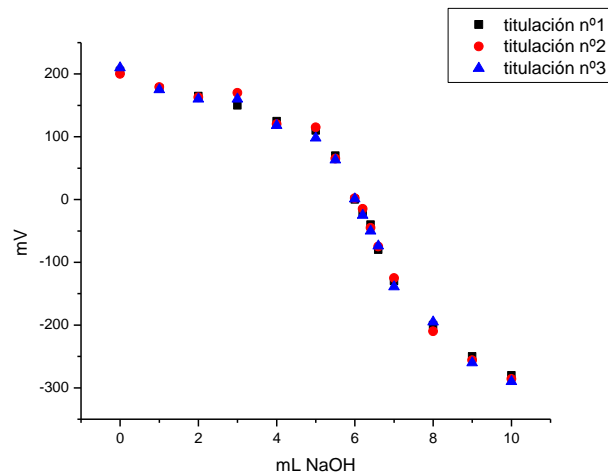
**Tabla 4: Producción de silicatos de calcio y magnesio nano-estructurados**

<b>Reactivos</b>	<b>Silicato de Calcio Nano-estructurado</b>	<b>Silicato de Magnesio Nano-estructurado</b>
Silicato de sodio liq. (g)	12,15 (0,054 mol $SiO_2$ )	14,02 (0,054 mol $SiO_2$ )
Hidróxido de (Ca/Mg) (g)	4,17 (0,054 mol $Ca^{+2}$ )	3,32 (0,054 mol $Mg^{+2}$ )
Masa teórica de silicato nano-estructurado (g)	7,24 (0,054 mol)	6,39 (0,054 mol)
<u>Velocidad de agitación 2000 rpm</u>		
Masa obtenida de silicato nano-estructurado (g)	6,99	5,9
Rendimiento de síntesis (%)	96,5	92,3
<u>Velocidad de agitación 6000 rpm</u>		
Masa obtenida de silicato nano-estructurado (g)	7,2	5,9
Rendimiento de síntesis (%)	99,4	97,0

En la Tabla 4 se presentan los resultados obtenidos, observándose una mejor producción de silicatos al emplear una mayor velocidad de agitación durante la síntesis, y se observa también mejores rendimientos de producción de los compuestos de Ca(II) respecto a los silicatos de magnesio.

### **4.3. Caracterización de microcápsulas**

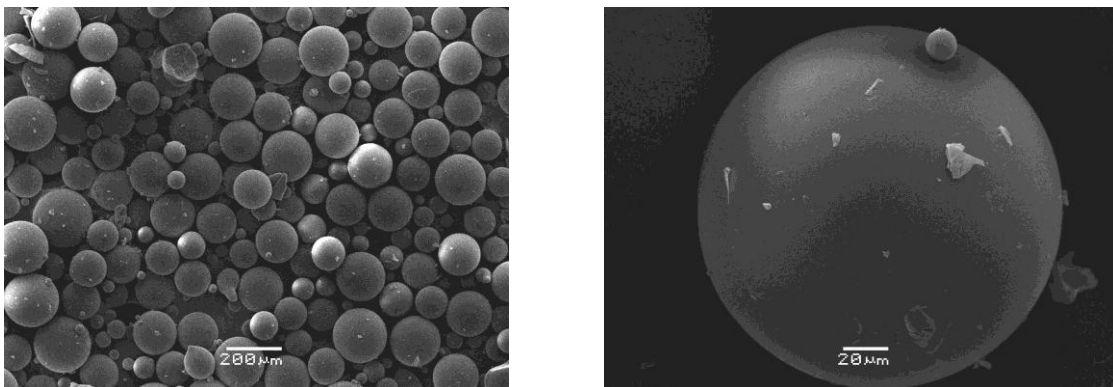
La caracterización de las microcápsulas obtenidas consideró tanto sus propiedades físicas-morfológicas como químicas, incluida la determinación del contenido de los extractantes que permanece efectivamente microencapsulados en la matrices poliméricas. Específicamente, la cuantificación de la cantidad de extractante ácido mono-2-etilhexil éster del ácido 2-etilhexil fosfónico (PC-88A) microencapsulado en la matriz polimérica de estireno-EGDMA fue determinada mediante el método de titulación potenciométrica. En la Figura 6 se muestra la curva obtenida de la titulación en función del gasto en *mL* de NaOH empleado en la valoración. El punto de inflexión en la curva representa el salto de potencial que se produce al desprotonarse el grupo hidroxilo que se encuentra enlazado al átomo de fósforo del extractante, lo cual establece el potencial cero referido al punto de equivalencia. Se observa que en el análisis realizado para tres muestras distintas de microcápsulas, que este punto de equivalencia se alcanzó con un gasto similar de 5,9 mL de NaOH 0,052M, lo que representa una concentración de extractante de 1,4750 mmol PC-88A/g MC, correspondiente a un rendimiento de microencapsulación del 90%, conformando microcápsulas muy activas como adsorbentes de especies metálicas iónicas desde soluciones acuosas. Obviamente, a mayor cantidad de extractante encapsulado por masa de microcápsula, mayor será su capacidad adsorbente. Estos valores medidos para estas microcápsulas son similares a los obtenidos en etapas anteriores de este proyecto de investigación.



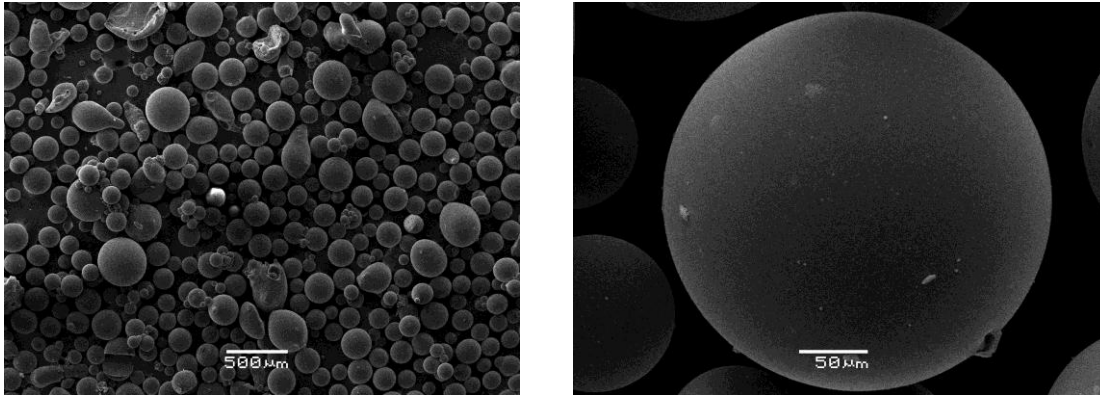
**Figura 6: Curvas de Titulación de PC-88A con NaOH 0,05 M**

Con respecto a la cuantificación del extractante LIX 860-N-IC, el balance de masa entre la cantidad de extractante empleado en la impregnación de las microcápsulas y la efectivamente encapsulada e indicada en la Tabla 3, conduce a un contenido de oxima en la matriz polimérica de 3,399 mmol LIX 860 N-IC/g MC. Este valor es superior a la encapsulación del extractante alquilfosfónico, explicado por el método directo de impregnación usado, y que conduce en general a microcápsulas de menor tamaño. Sin embargo, el extractante se mantuvo estable en el polímero durante el tiempo, no observándose pérdida de extractante al contacto con aire o con soluciones acuosas, lo que confirmó su carácter hidrofóbico.

Análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de alta resolución realizados en el equipo JEOL, JSM 6380LV indicaron claramente que ambos tipos de microcápsulas presentan una forma esférica y una superficie rugosa, tal como se aprecia en las figuras siguientes.

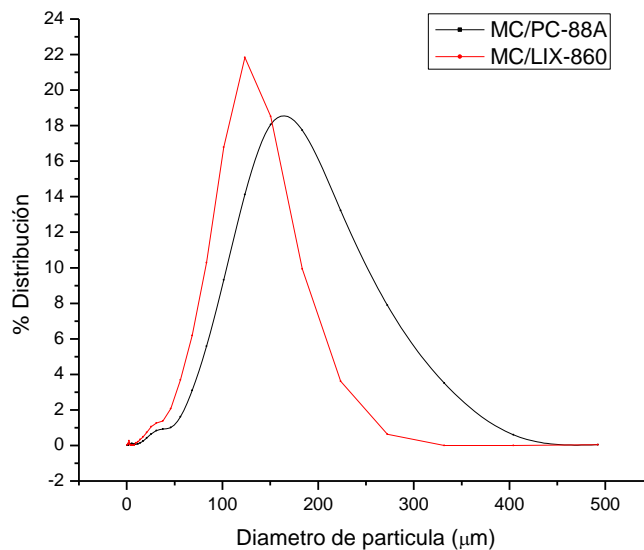


**Figura 7: Micrografías de microcápsulas con el extractante LIX-860 N-IC**



**Figura 8: Micrografías de microcápsulas con el extractante PC-88A**

En ambos casos la distribución de tamaño es bastante homogénea resultando ser las microesferas con el extractante alquilfosfónico un poco mayores a las que retienen en su estructura la hidroxioxima quelante. Esto queda comprobado al observar los resultados obtenidos respecto a la distribución del tamaño de partícula de ambos tipos de microesferas. Los análisis fueron realizados en el equipo Malvern Mastersizer Hydro 2000 MU, cuyos resultados se presentan en la Figura 9.



**Figura 9: Distribución del tamaño de partículas de las microcápsulas**

Se observa una distribución de tamaño de partículas un poco más estrecha para las microcápsulas con la oxima 5-nonilsalicilaldoxima respecto a las que contienen el extractante ácido débil fosforado PC-88A. Sin embargo estas últimas presentan un tamaño

medio mayor, de alrededor de 200  $\mu\text{m}$  y en un rango variable entre 50-350  $\mu\text{m}$ , en cambio las que contienen la oxima presentan un tamaño medio de 120  $\mu\text{m}$  en un rango entre 50-200  $\mu\text{m}$ . Complementariamente a estos análisis, se informa a continuación los resultados obtenidos de porosimetría realizados mediante isotermas BET en el equipo de sorptometría de  $\text{N}_2$  a 77K.

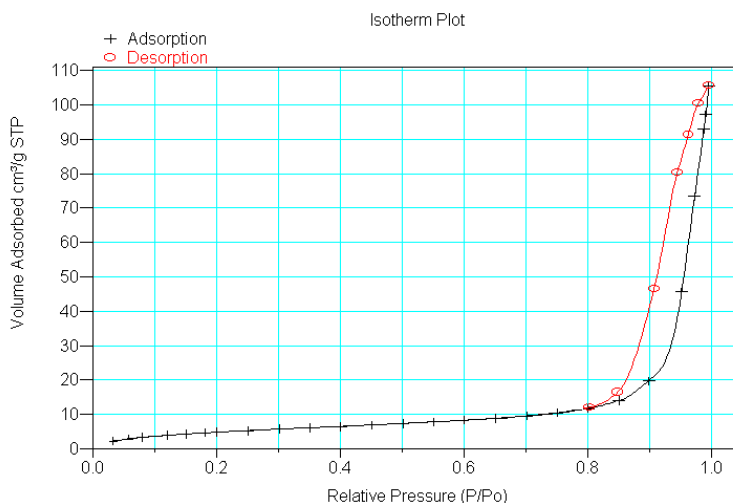
En la Tabla 5 se presenta una comparación respecto al área superficial, diámetro medio de poro y volumen de poro por masa de microcápsula.

**Tabla 5: Análisis de porosimetría de microcápsulas con LIX-860 N-IC y PC-88A**

Muestra	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$\bar{d}$ poro (nm)	$V_{\text{total poro}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
MC LIX-860 N-IC	6,4	43,1	0,014
MC PC-88A	19,1	32,6	0,156

Se observa que las microcápsulas con PC-88A presentan un volumen de poro 10 veces mayor a las con LIX-860 y un área superficial que es prácticamente el triple, valores que indicarían una mayor capacidad adsorbente de las microesferas con el compuesto órgano-fosfónico al poder incluir en ellas un mayor volumen de extractante -la especie activa del proceso de adsorción del metal- y ofrecer una mayor área al contacto entre el ion metálico a adsorber y el extractante.

Una forma de analizar y predecir el comportamiento de los poros de las microcápsulas durante la adsorción de iones metálicos desde soluciones acuosas y su posterior desorción, es la de realizar pruebas isotérmicas de variación de volumen de gas adsorbido en ellas en función de la presión relativa aplicada. En particular, en la Figura 10 se presenta el comportamiento de las curvas de adsorción y desorción observadas para microesferas que inmovilizan en su interior el extractante PC-88A. Se puede apreciar que existe un aumento constante del volumen de gas adsorbido (curva en color negro) hasta un punto en que se inicia la desorción del fluido desde los poros de las microcápsulas (curva en color rojo), siguiendo, en este caso, prácticamente un camino muy similar, hecho que señala que estas micro-esferas sufren un bajo nivel de histéresis.

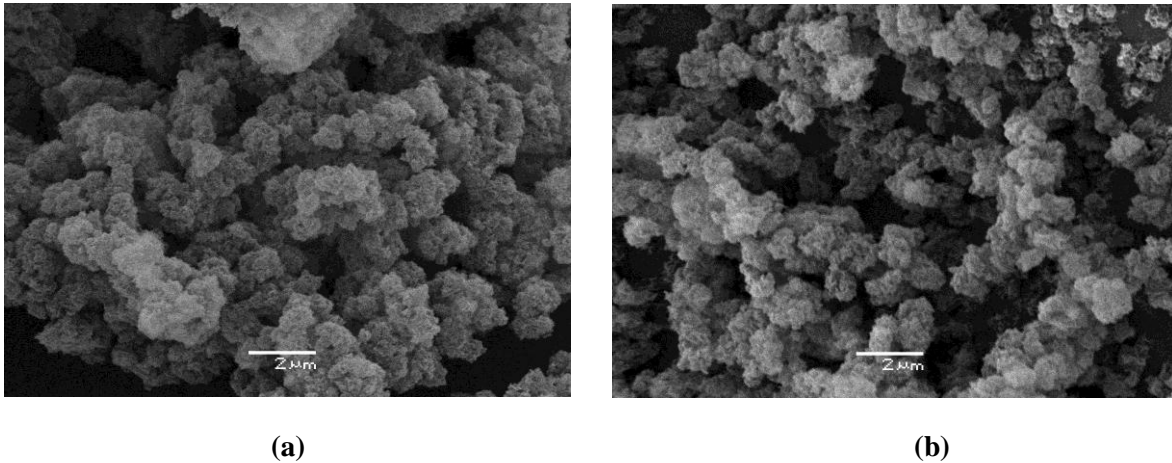


**Figura 10: Isotermas de adsorción/desorción de MC con PC-88A mediante sorptometría de  $N_2$**

Este fenómeno lo sufren los poros cuando liberan lentamente el volumen del gas adsorbido. Mientras menor sea la diferencia de las trayectorias entre las curvas de adsorción y desorción, menor será el nivel de histéresis, lo cual es característico de poros regulares y que no suelen sufrir variaciones estructurales, lo que permitiría utilizarlos como adsorbentes en ciclos repetitivos de sorción/desorción. Esto concuerda con los experimentos realizados en trabajos anteriores, para ambas microcápsulas sintetizadas.

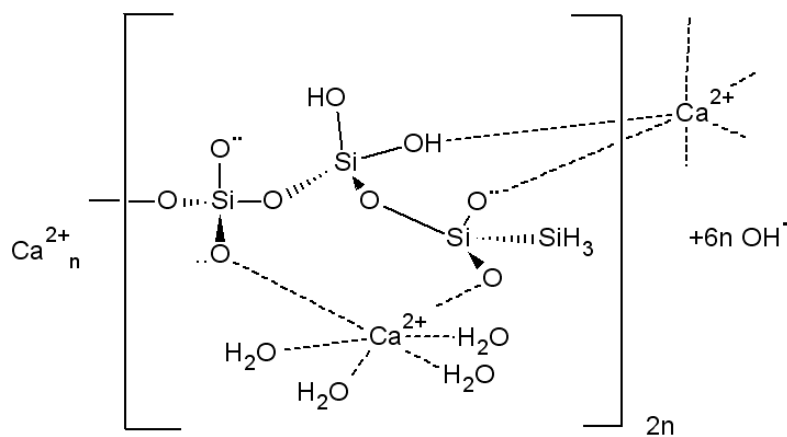
#### 4.4. Caracterización de los silicatos nano-estructurados

Los silicatos de calcio nano-estructurados se analizaron empleando diferentes metodologías. Una de las más importantes es la obtención de micrografías SEM obtenidas con el microscopio de barrido electrónico modelo JEOL JSM-25SII, algunas de las cuales se presentan en las Figura 11. Se aprecia que ambas muestras, sintetizada una de ellas a 2000 rpm y la otra a 6000 rpm, resultaron ser amorfas y con una superficie porosa. A pesar que los silicatos de calcio naturales como la wollastonita son cristalinos, es claro que su síntesis por precipitación a partir de soluciones acuosas en donde existen iones silicatos de diferentes tamaños e incluso formando especies polimerizadas, conduce a sólidos coloidales de estructura desordenada.



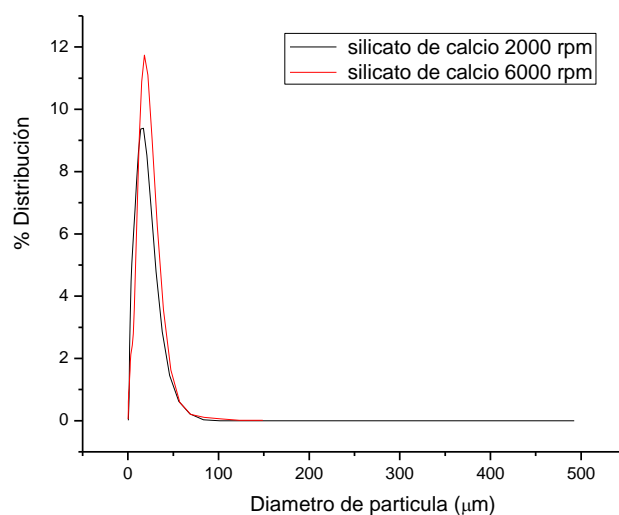
**Figura 11: Micrografías SEM de silicato de calcio nano-estructurado obtenidos a 2000 (a) y 6000 (b) rpm.**

Estos resultados se relacionan de manera complementaria con los datos obtenidos mediante resonancia magnética nuclear NMR  $^{29}\text{Si}$  realizados por el grupo del investigador Dr. Thomas Bormann de la Universidad de Victoria en Wellington, Nueva Zelandia, investigador extranjero participante del presente proyecto FONDECYT N° 1100151 bajo el cual se desarrolla esta Memoria. Mediante dichos análisis se logró confirmar la existencia de nano-capas de silicato de un espesor del orden de 10-20 nm y de diámetros entre 80-100 nm. La estructura que presentaría este compuesto nano-estructurado se observa en la Figura 12, la cual correspondería a la ya mencionada wollastonita ( $\text{CaSiO}_3$ ), que consiste en un esqueleto de placas tetraédricas de silicatos con grupos silanoles e iones de calcio, los cuales conformarían sitios de enlaces apropiados para la remoción de especies iónicas <sup>28</sup>.



**Figura 12: Estructura del silicato de calcio nano-estructurado obtenido**

En relación al análisis de la distribución de tamaño de partículas realizado en el equipo Malvern Mastersizer Hydro 2000 MU, se puede apreciar en la Figura 13 para muestras de silicatos de calcio sintetizadas a 2000 y 6000 rpm, que la distribución de tamaño de partículas es bastante similar en ambos casos y que es bastante estrecha, observándose en los dos silicatos un tamaño medio modal alrededor de 25  $\mu\text{m}$ . Esta dimensión confirman que los sólidos obtenidos son micro-sólidos, pero de estructura nanométrica, de acuerdo a lo indicado anteriormente. Sin embargo, comparando el tamaño medio de estos silicatos de calcio, queda claro que son mucho menores al tamaño observado para las microcápsulas que se informan en la Figura 9, las cuales presentaron tamaños medios variables entre 120 y 200  $\mu\text{m}$ .



**Figura 13: Distribución de tamaño de partículas de silicatos de calcio**

Los análisis de porosimetría de los silicatos nano-estructurados realizados mediante sorptometría de  $\text{N}_2$ , indicaron un área superficial para silicato de calcio alrededor de 330  $\text{m}^2/\text{g}$  y variable entre 261 y 305  $\text{m}^2/\text{g}$  para silicato de magnesio, todas áreas superficiales muy superiores a las determinadas para las microcápsulas, confirmando una de las características de estos sólidos nano-estructurados.

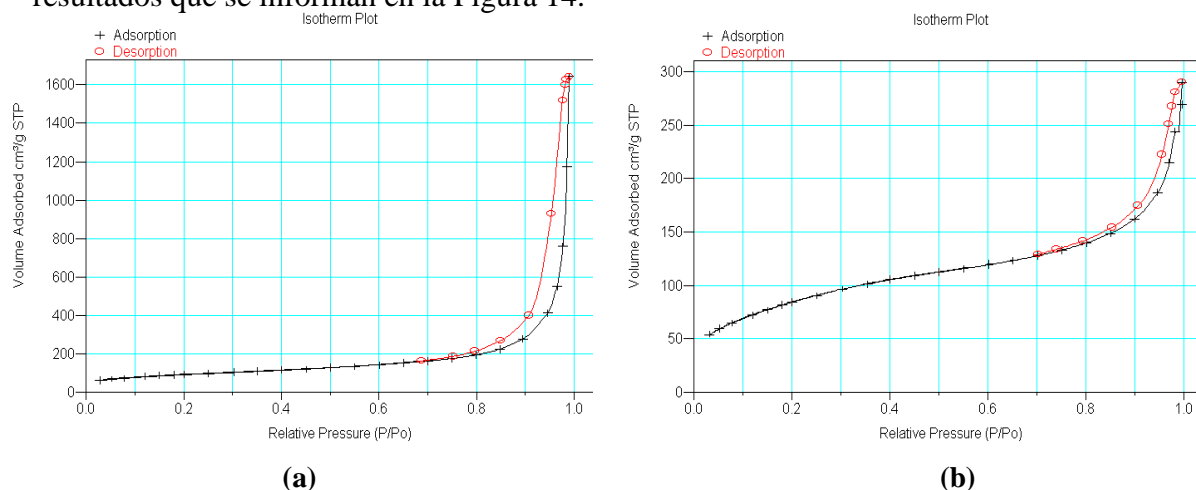
En la Tabla 6 se presentan los otros parámetros determinados para ambos materiales y sintetizados a diferente velocidad. Se observa también un mayor diámetro y volumen de poro para los silicatos de calcio respecto a los de magnesio. También se comprueba que el tamaño de poros obtenidos es en todos los casos del orden de nanómetros.



**Tabla 6: Análisis de porosimetría de silicatos de calcio y magnesio nano-estructurados**

Muestra	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$\bar{d}$ poro (nm)	Vtotal poro ( $cm^3/g$ )
CaSiO <sub>4</sub> 2000 rpm	333	29,4	2,450
CaSiO <sub>4</sub> 6000 rpm	326	30,4	2,476
MgSiO <sub>4</sub> 2000 rpm	261	6,5	0,422
MgSiO <sub>4</sub> 6000 rpm	305	5,4	0,414

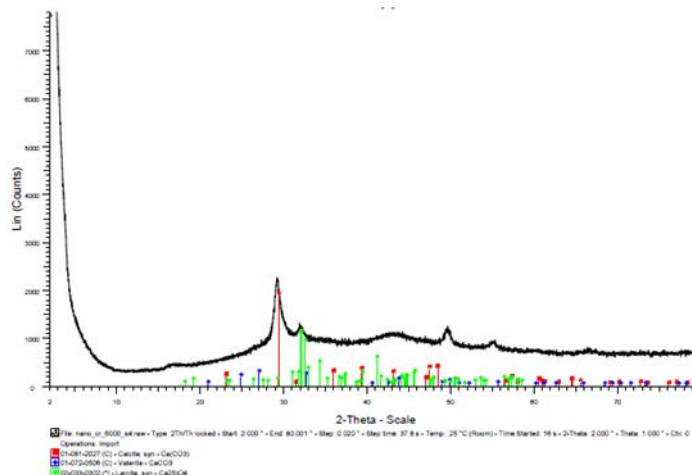
Adicionalmente, y al igual que en el caso de las microcápsulas, se realizaron las isotermas de adsorción-desorción mediante sorptometría de N<sub>2</sub> para ambos tipos de silicatos, resultados que se informan en la Figura 14.

**Figura 14: Isotermas de adsorción/desorción de silicato de calcio (a) y silicato de magnesio (b) mediante sorptometría de N<sub>2</sub>**

En ambos silicatos se observó un efecto de histéresis muy reducido. Las curvas de adsorción y las de desorción coinciden en forma casi completa, lo que nos indica que los poros de las nano-estructuras son muy regulares y uniformes, de baja deformación durante la adsorción del gas nitrógeno, lo que indicaría un comportamiento como adsorbente adecuado.

Los análisis mediante difracción de rayos X obtenidos en el equipo Bruker D8 Advance confirmaron que ambos tipo de silicatos sintetizados presentan una estructura más bien amorfa, aunque se pueden apreciar algunas señales en particular. El difractograma obtenido representa la radiación que emana de la muestra cuando interactúa con los rayos X. Mientras más cristalino es el sólido analizado, mayores señales o *peaks* se generan en el

difractograma, debido a la mayor ordenación interna del material en ángulos y tamaños de enlace, que son los que se describen en los seis sistemas cristalinos existentes. En la Figura 15 se presenta el difractograma obtenido para muestras de silicatos de calcio sintetizado a 6000 rpm.



**Figura 15: Difractograma de silicato de calcio obtenido a 6000 rpm**

En la Tabla 7 se resumen las principales señales identificadas.

**Tabla 7: Principales señales observadas en el difractograma de la Figura 15**

Nombre del Compuesto	Formula química
Calcita, <i>syn</i>	CaCO <sub>3</sub> (color rojo )
Larnyta <i>syn</i>	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (color verde)
Vaterita	CaCO <sub>3</sub> (color azul)

Se observa que el silicato de calcio obtenido en este caso corresponde a la especie larnita *syn*, correspondiente a la especie Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> obtenida durante la síntesis por precipitación a partir de Ca(II) y el ácido orto-silícico H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> y no del ácido H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> que aparecería como más común. La señal de CaCO<sub>3</sub> como calcita o como vaterita se explica por su presencia como impureza en los reactivos utilizados en la preparación de los silicatos o por carbonatación en el seno de la reacción de síntesis por absorción de CO<sub>2</sub> desde el aire. La intensidad de la señal no es necesariamente proporcional a la concentración relativa de la especie en la muestra sometida a análisis. El difractómetro utilizado es un equipo muy sensible, de alta resolución, que detecta incluso trazas de componentes cristalinos en la

muestra, por lo tanto las estructuras no cristalinas o amorfas no son detectadas en este análisis. El silicato de magnesio presentó un mayor carácter amorfo respecto al de calcio.

#### 4.5. Equilibrio de adsorción

Conocer las capacidades de carga máxima de las especies metálicas que pueden ser adsorbidas en los sitios activos disponibles tanto en las microcápsulas como en los silicatos nano-estructurados es uno de los principales objetivos de la presente Memoria. Con dicho fin se realizaron pruebas de equilibrios de adsorción de los iones metálicos Cu(II) y Zn(II) a pH 3,2 en reactores que operan en *batch*, contactando una determinada masa de los adsorbentes indicados con soluciones acuosas polimetálicas. En estos experimentos se mantuvieron constantes los volúmenes de solución y la masa de adsorbentes, variando la concentración del metal. Las experiencias se extendieron durante 16 horas, suficiente para alcanzar el equilibrio de adsorción. Los resultados experimentales obtenidos fueron analizados mediante tres distintos modelos de adsorción, los cuales corresponden a los modelos de Langmuir, de Freundlich y de Redlich-Peterson. El objetivo final era no sólo poder explicar los resultados obtenidos, sino también poder predecir, mediante las isothermas de adsorción correctas, resultados de equilibrio de adsorción en pruebas realizadas en diferentes condiciones

El **Modelo de Langmuir** asume que la adsorción ocurre en una monocapa molecular, es un modelo teórico que en general explica bien la adsorción en sólidos de sorbatos presentes en soluciones puras y con pocos componentes, y considera que todos los calores de adsorción son de igual magnitud. La siguiente ecuación representa este modelo:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (7)$$

Donde  $q_e$  corresponde a la cantidad adsorbida del metal en el equilibrio ( $mg/g$ ) y  $q_m$  es la máxima capacidad de carga del metal ( $mg/g$ ). La constante de Langmuir, representada por  $K_L$ , representa la afinidad del material adsorbente por el adsorbato ( $L/mg$ ), siendo  $C_e$  la concentración del metal en equilibrio en el refino ( $mg/L$ ).

El segundo modelo empleado corresponde al **modelo empírico de Freundlich**, empleado para interpretar el comportamiento de adsorción de especies desde soluciones más complejas. Este modelo asume que la adsorción ocurre en forma de una multicapa, en el cual los calores de adsorción dependen del grado de ocupación de los sitios activos de adsorción. La ecuación siguiente describe el modelo presente.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (8)$$

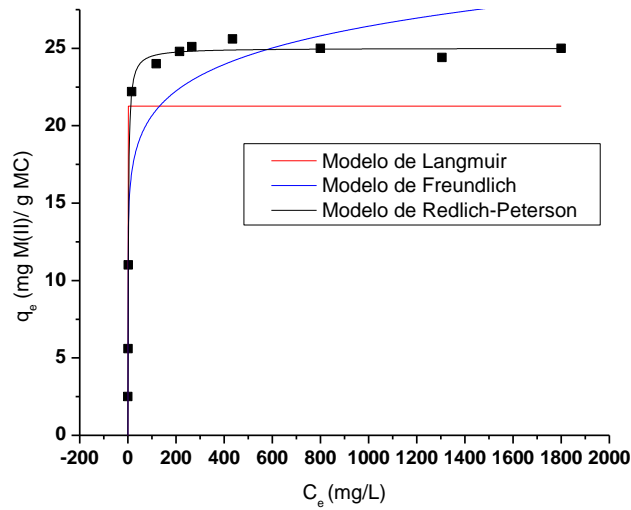
donde  $q_e$  también corresponde a la cantidad de metal adsorbido en el equilibrio ( $mg/g$ ),  $K_F$  es la constante de Freundlich, la cual se relaciona con la capacidad de adsorción del sistema ( $mg^{1-1/n} L^{1/n} g^{-1}$ ),  $n_F$  corresponde a un parámetro que se relaciona con la intensidad de la adsorción y  $C_e$  es la concentración del metal en el refino.

Complementariamente, se ajustaron los resultados experimentales mediante el **modelo de Redlich-Peterson**, el cual se emplea para modelar de una manera eficiente los procesos en los cuales los modelos teóricos y empíricos por si solos no logran un buen ajuste. Corresponde a modelo híbrido teórico-empírico. La siguiente expresión representa la isoterma de adsorción de este modelo:

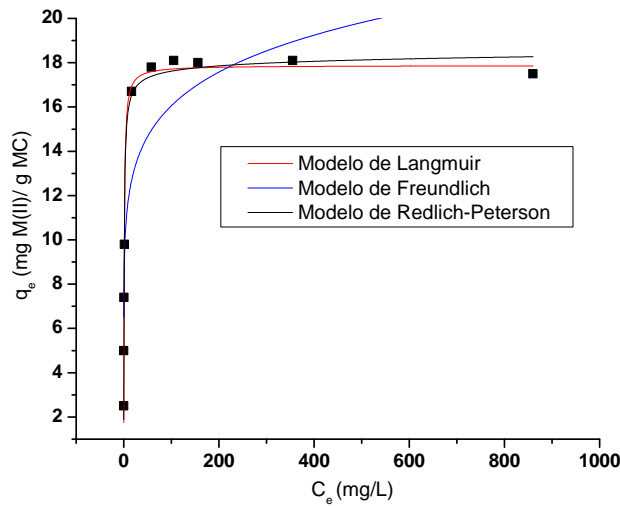
$$q_e = \frac{A \cdot C_e}{1 + K_{R-F} \cdot C_e^{g_{R-F}}} \quad (9)$$

donde  $q_e$  corresponde a la cantidad de metal adsorbida en el equilibrio ( $mg/g$ ),  $A$  y  $K_{R-F}$  son constantes del modelo expresadas en ( $L/g$ ) y ( $(L^g/mg)^g$ ) respectivamente, el término  $g_{R-F}$  es un valor teórico cuyo valor oscila entre 0 y 1, y  $C_e$  es la concentración del metal en el refino ( $mg/L$ ).

En la Figura 16 se presentan los resultados de aplicar los tres modelos señalados a la adsorción de Cu(II) con microcápsulas con el extractante quelante LIX-860 N-IC. A su vez, en la Figura 17 se muestran los resultados alcanzados para la adsorción de Zn(II) empleando como adsorbente microesferas que inmovilizan en su estructura al extractante fosfónico PC-88A. Los valores experimentales se compararon con el modelo teórico empleando un método de iteración utilizando el *software* computacional OriginPro 8.0. En estas figuras, las líneas continuas representan los valores ajustados por el modelo y los puntos los valores promedios experimentalmente observados.



**Figura 16: Adsorción de Cu(II) con MC/LIX-860 N-IC**



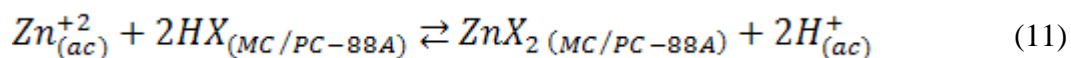
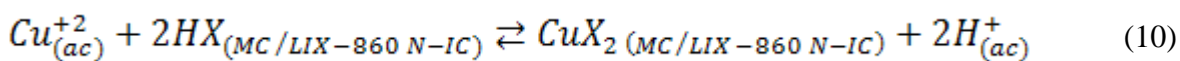
**Figura 17: Adsorción de Zn(II) con MC/PC-88A**

En la Tabla 8 se presentan los valores obtenidos para los diferentes parámetros y constantes de los tres modelos analizados. El error entre los datos experimentales y el valor obtenido del modelo se representan mejor mediante  $\chi^2$ , dado que  $R^2$  no permite determinar con certeza si estos modelos no-lineales presentan una buena correlación con los datos experimentales. El programa itera hasta alcanzar valores de las constantes que convergen con el menor valor de  $\chi^2$ .

**Tabla 8: Parámetros de los modelos de equilibrio de adsorción de metales con microcápsulas.**

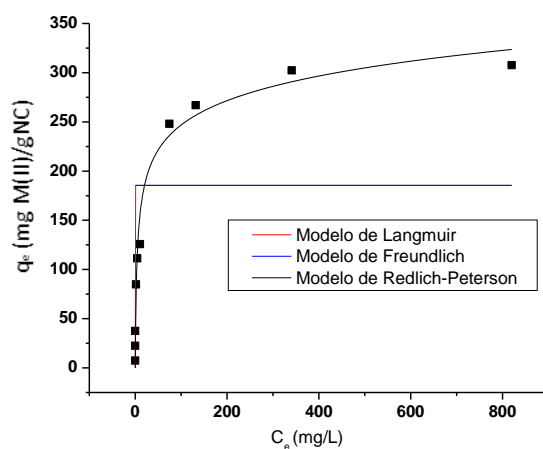
	Modelo	$q_m$ [mg/g]	$K_L$ [L/mg], $K_F$ [ $mg^{1-1/n} L^{1/n} g^{-1}$ ], $K_{R-L}$ [ $L^g/mg^g$ ]	$n_F$ $g_{R-P}$	A [L/g]	$\chi^2$ [mg/g]	$R^2$
Cu(II)-MC/LIX-860 N-IC	Langmuir	21,27	$8,11 \cdot 10^{45}$	-	-	49,899	0,3461
	Freundlich	-	12,610	9,335	-	13,007	0,8296
	Redlich-Peterson	-	0,476	1.000	11,914	1,055	0,9862
Zn(II)-MC/PC-88A	Langmuir	17,87	1,087	-	-	0,658	0,9831
	Freundlich	-	8,792	7,648	-	8,265	0,7873
	Redlich-Peterson	-	1,274	0,986	21,271	0,687	0,9823

Se observa, tanto en las Figuras 16 y 17 como en la Tabla 8, que en ambos casos el modelo de adsorción que mejor interpreta los resultados experimentales obtenidos es el modelo de Redlich-Peterson. Es decir, la adsorción de ambos iones metálicos sobre las respectivas microcápsulas correspondería a un modelo mixto (teórico-empírico), pero más cercano a las consideraciones teóricas del modelo de Langmuir, basado en la renovación constante de los sitios activos de adsorción. El valor del exponente  $g_{R-P}$  del modelo de Redlich-Peterson cercano a 1,0 confirma también que la adsorción, que seguiría un modelo mixto, sería más cercana a un comportamiento de tipo Langmuir. En las ecuaciones siguientes se señalan las probables ecuaciones químicas que gobernarían la adsorción de ambos iones metálicos con los extractantes micro-encapsulados en las matrices poliméricas preparadas en esta memoria.

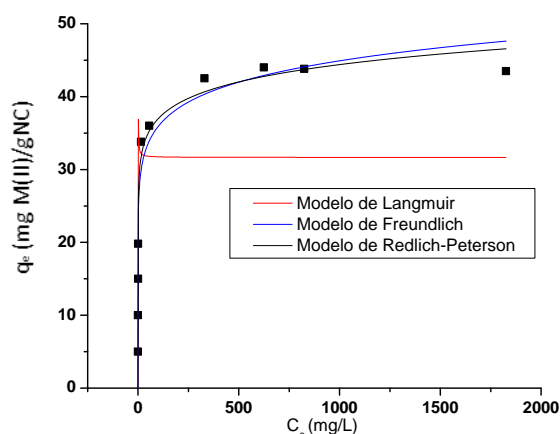


En estas ecuaciones los sufijos *ac* denotan especies en soluciones acuosas y *MC* en las microcápsulas. Se observa que en ambos casos la adsorción sigue un proceso de intercambio catiónico entre el metal y los iones hidrógenos de los extractantes ácidos contenidos en las microcápsulas. Se observa también que en ambas reacciones se requiere de una relación estequiométrica 1:2 de metal : extractante.

Respecto a la adsorción de metales empleando los silicatos nano-estructurados, se obtuvieron excelentes grados de adsorción, medidos en términos del valor  $q_e$  que representa la adsorción en condiciones de equilibrio. Estos valores son superiores incluso a los obtenidos no sólo con las microcápsulas, sino también con muchos adsorbentes naturales o sintéticos utilizados en estudios anteriores<sup>31</sup>. Sin embargo, ninguno de los tres modelos logró explicar bien los valores experimentales obtenidos. Por ejemplo, en la Figuras 18 y 19 se observan las isothermas de equilibrio de los tres modelos estudiados, para la adsorción de Cu(II) con silicato de calcio nano-estructurado y para Zn(II) con silicato de magnesio nano-estructurado, respectivamente.



**Figura 18: Adsorción de Cu(II) con silicato de calcio nano-estructurado**



**Figura 19: Adsorción de Zn(II) con silicato de magnesio nano-estructurado**

Se observa en ambas figuras que, en general ninguno de los tres modelos revisados explican bien los resultados obtenidos, debido, probablemente, a que se alcanzan valores de adsorción cuantitativa muy rápidamente, y que, por tanto, no sería explicable a través de estos modelos no-lineales. La discrepancia aumenta a mayor concentración de los metales

en el equilibrio. Los valores que se señalan en la Tabla 9 confirman que la adsorción de los metales sobre estos compuestos nano-estructurados no seguiría ninguna de las isotermas estudiadas, observándose en general altísimos valores para  $\chi^2$  y bajos para  $R^2$ . Esta materia está siendo objeto de estudio en la etapa siguiente de este proyecto de investigación. Es claro que la adsorción sigue otro mecanismo de equilibrio que debe ser analizado en detalle. Lo destacable es que la adsorción es muy rápida y que se midieron experimentalmente capacidades de adsorción muy altas para estos compuestos, expresadas como *mg* del metal adsorbido por cada *gramo* de adsorbente.

**Tabla 9: Parámetros de los modelos de equilibrio de adsorción de metales con silicatos nano-estructurados.**

	Modelo	$q_m$ [mg/g]	$K_L$ [L/mg], $K_F$ [ $mg^{1-1/n}L^{1/n}g^{-1}$ ], $K_{R-L}$ [ $L^g/mg^g$ ]	$n_F$ $g_{R-P}$	A [L/g]	$\chi^2$ [mg/g]	$R^2$
Cu(II) / CaSiO <sub>3</sub>	Langmuir	185.55	-8.060*10 <sup>45</sup>	-	-	10089,56	0,2839
	Freundlich	-	185,55	-3,757*10 <sup>18</sup>	-	10089,56	0,2839
	Redlich-Peterson	-	0,47058	0,886	71,03	418,889	0,9703
Zn(II) / MgSiO <sub>3</sub>	Langmuir	31.66	-3,87	-	-	285,1	-0,2070
	Freundlich	-	22,956	10,290	-	22,94	0,9030
	Redlich-Peterson	-	20,024	0,920	514,42	23,03	0,9020

Los parámetros obtenidos para los datos experimentales de adsorción de Cu(II) empleando silicatos de magnesio y para Zn(II) empleando los silicatos de calcio nano-estructurados, no representaron una diferencia considerable con los valores mostrados en la Tabla 9.

#### 4.6. Experimentos cinéticos de adsorción

Para poder analizar el comportamiento de los adsorbentes de iones metálicos existentes en soluciones acuosas, junto con revisar aspectos de equilibrio de adsorción, se debe también estudiar el comportamiento cinético de ellos. Si bien, desde el punto de vista del equilibrio químico, la adsorción de los metales tanto con las microcápsulas como con los silicatos nano-estructurados resultó ser muy eficiente, se requiere complementariamente que el



proceso sea cinéticamente apropiado, es decir que la adsorción ocurra en breves lapsos de tiempo, de forma de poder realizar muchos ciclos de adsorción durante un determinado período de tiempo. Los datos experimentales se pueden tratar de explicar mediante el empleo de diferentes modelos cinéticos, los cuales nos permiten conocer los principales parámetros y constantes que rigen la cinética de adsorción, entre ellos la respectiva constante cinética,  $k$ , y la capacidad de carga  $q$ , expresada en miligramos de metal adsorbido por cada gramo de adsorbente. De los diferentes modelos estudiados, el que ofreció una mejor respuesta fue el modelo cinético de pseudo-segundo orden (PSO), el cual está basado en la reacción química entre el metal y la especie activa del adsorbente y en la capacidad de adsorción de los adsorbentes utilizados, más que en la concentración del metal en la fase acuosa a tratar<sup>32</sup>. El prefijo *pseudo* implica esta consideración y además relaciona los aspectos físicos del proceso de adsorción, representados por los fenómenos difusivos del metal hacia el adsorbente y en su interior. Este modelo predice la adsorción de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\frac{dq_t}{dt} = k \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (12)$$

Si la ecuación anterior se reordena y se integra entre los límites ( $t=0$   $q=0$  a  $t=t$   $q=q_t$ ) se obtiene la ecuación siguiente:

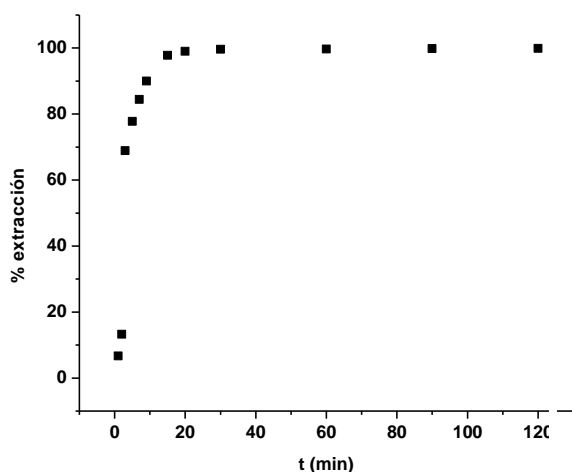
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (13)$$

donde  $q_t$  y  $q_e$  representan la cantidad de metal extraído a tiempo  $t$  y en el equilibrio, respectivamente, expresadas en ( $mg/g$  de adsorbente). A su vez,  $k$  corresponde a la constante cinética del proceso en ( $g/mg \cdot min$ ) y  $t$  es el tiempo en ( $min$ ).

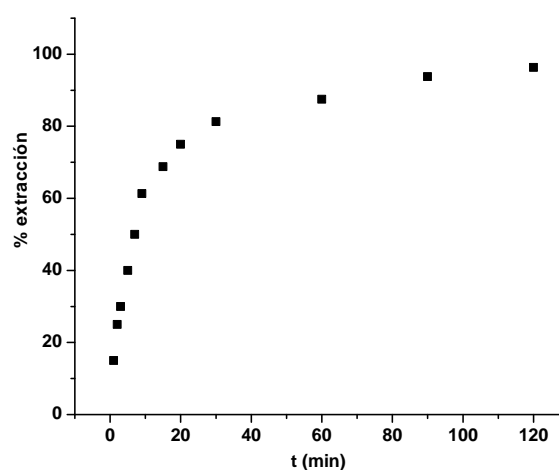
La obtención de la cantidad de metal extraído en el tiempo  $t$  se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$q_t = \frac{V \cdot (C_0 - C_F)}{m} \quad (14)$$

donde  $V$  es el volumen de la solución alimentación expresada en (L),  $C_0$  es la concentración inicial del metal en la alimentación y  $C_F$  la concentración del metal en el refino. Adicionalmente se calculó el porcentaje de adsorción empleando un balance de masa entre el contenido del metal en la fase acuosa de alimentación y su concentración en la fase acuosa final resultante o refino de adsorción. En las Figuras 20 y 21 se presentan los resultados obtenidos relativos a la cinética de adsorción de Cu(II) y Zn(II) a 30°C desde soluciones que contenían 90 y 80 mg/L de cada metal, con microcápsulas que contienen los extractantes LIX-860 N-IC y PC-88A, respectivamente.



**Figura 20. Cinética de adsorción de Cu(II) con MC/LIX-860 N-IC**



**Figura 21. Cinética de adsorción de Zn(II) con MC/PC-88A**

Se observa en ambos casos una excelente adsorción, confirmando la alta afinidad de los extractantes encapsulados por los metales adsorbidos. Sin embargo, la cinética de extracción de Cu(II) fue mucho más rápida que la obtenida con Zn(II) empleando las microcápsulas con el compuesto alquilfosfónico.

En las Figuras 22 y 23 se presentan el ajuste de estos datos experimentales al modelo cinético de pseudo-segundo orden. La línea continua representa los valores ajustados por el modelo representado por la Ecuación 13 y los puntos corresponden a los valores experimentalmente observados.

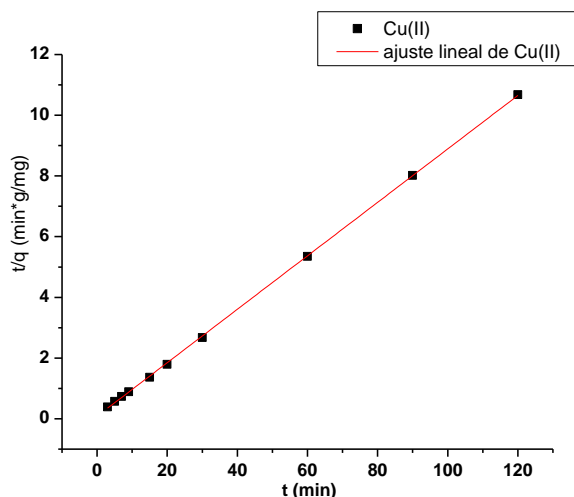


Figura 22. Modelo cinético de pseudo-segundo-orden de Cu(II) con MC/LIX-860 N-IC

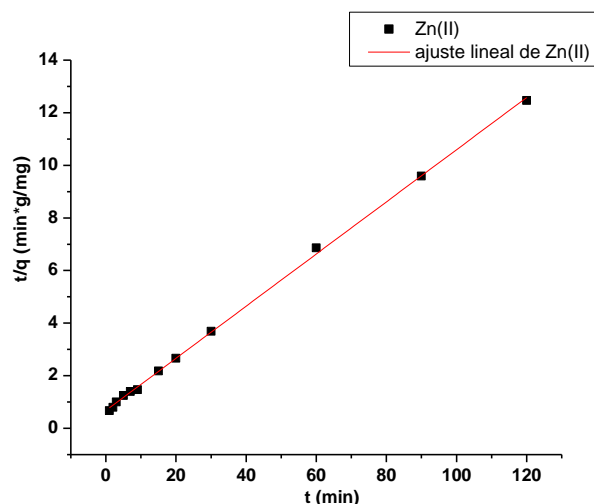


Figura 23. Modelo cinético de pseudo-segundo-orden de Zn(II) con MC/PC-88A

Los parámetros cinéticos obtenidos para las microcápsulas a distintas temperaturas se muestran en las Tablas 10 y 11 las cuales incluyen también los valores obtenidos en experimentos análogos, pero realizados a diferentes temperaturas, en el rango entre 293 y 333 K. En todos los casos se puede apreciar la buena correlación que presentan los datos experimentales con los calculados por el modelo cinético propuesto.

Tabla 10: Parámetros del modelo cinético de pseudo-segundo orden obtenidos para la adsorción de Cu(II) con microcápsulas con LIX-860.

Temperatura (K)	$q_e$ (mg/g)	$k$ (g/mg·min)	$R^2$
293	11,304	0,0674	0,9998
303	11,741	0,0852	0,9999
313	13,351	0,0749	0,9999
323	15,274	0,0655	0,9999
333	18,335	0,0545	0,9999

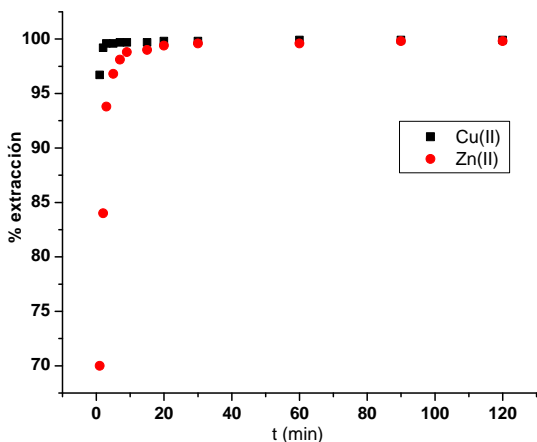
**Tabla 11: Parámetros del modelo cinético de pseudo-segundo orden obtenidos para la adsorción de Zn(II) con microcápsulas con PC-88A.**

Temperatura (K)	$q_e$ (mg/g)	$k$ (g/mg·min)	$R^2$
293	9,953	0,0127	0,9986
303	10,085	0,0145	0,9993
313	10,183	0,0158	0,9997
323	10,253	0,0170	0,9997
333	10,417	0,0174	0,9996

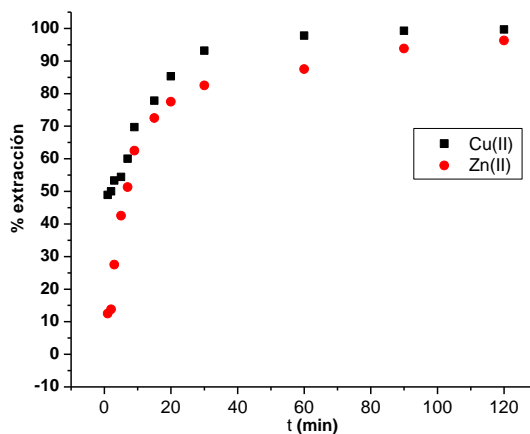
Se desprende, de ambas tablas, que el efecto de la temperatura del proceso genera un aumento del parámetro cinético  $q_e$ , cuyo valor refleja la adsorción en el equilibrio, siendo más marcado en el caso de la adsorción de Cu(II) con la oxima quelante. Este resultado estaría explicado por el hecho que la temperatura beneficiaría la difusión de las especies hacia la interfase sólido-líquido, favoreciendo la adsorción del metal en las microcápsulas. Sin embargo, la constante cinética  $k$ , se mantiene en ambos casos similar, en un valor dentro de un mismo rango, lográndose apreciar una mayor constante cinética para la adsorción de Cu(II) con las microcápsulas con LIX-860 N-IC, obtenidas por impregnación.

Siguiendo el mismo procedimiento cinético anteriormente descrito, se procedió a analizar los datos cinéticos obtenidos para la adsorción de los iones metálicos Cu(II) y Zn(II) empleando los silicatos de calcio y magnesio nano-estructurados. En las Figuras 24 y 25 se presentan los % de adsorción de ambos metales en función del tiempo. En ambos casos se observa una adsorción prácticamente cuantitativa para ambos metales, sin embargo se logra apreciar una mayor velocidad de adsorción al emplear los silicatos de calcio nano-estructurados.

Las experiencias se realizaron a 30°C, empleando una solución acuosa contenedora de los metales a remover cuyo pH inicial se ajustó en un valor de 3,2. La alta adsorción de ambos metales ocurriría mediante un mecanismo de quimisorción basado en la reacción de los iones Cu(II) y Zn(II) con los grupos hidroxilos y polisilanoles de los silicatos de calcio y magnesio sintetizados en este estudio.

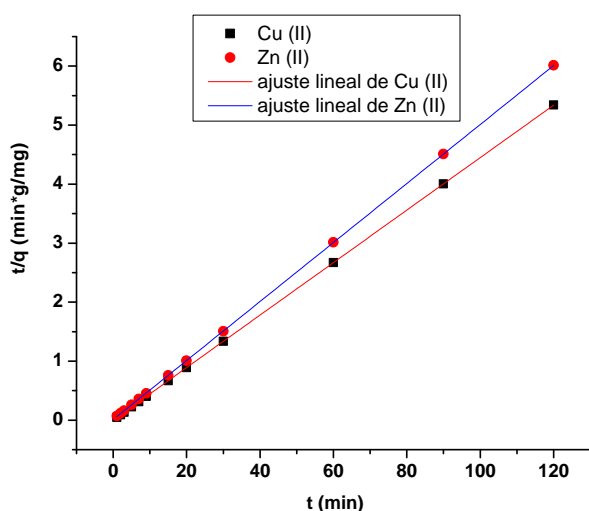


**Figura 24. Cinética de adsorción de Cu(II) y Zn(II) con silicato de calcio (6000 rpm)**

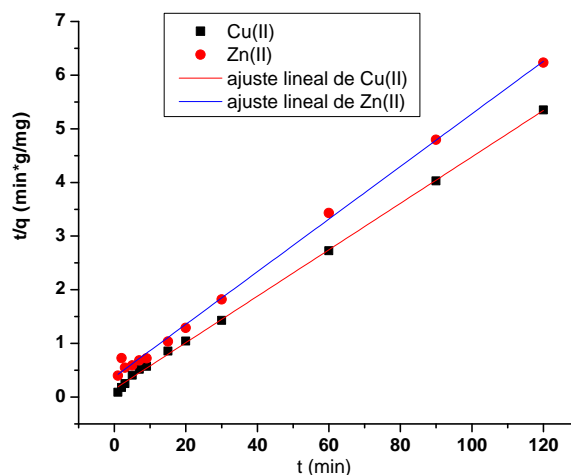


**Figura 25. Cinética de adsorción de Cu(II) y Zn(II) con silicato de magnesio (6000 rpm)**

Análogamente, en las Figuras 26 y 27 se presentan los ajustes de estos datos experimentales al modelo cinético de pseudo-segundo-orden. En todos los casos analizados se observó un buen ajuste de los resultados experimentales al modelo cinético propuesto. Complementariamente, en las Tablas 12 y 13 se presentan los valores de los parámetros calculados de acuerdo al modelo cinético. Se confirma que el modelo explica correctamente para todos los casos los resultados obtenidos, obteniéndose buenos valores de  $R^2$ .



**Figura 26. Modelo cinético de pseudo-segundo-orden para Cu y Zn con silicato de calcio.**



**Figura 27. Modelo cinético de pseudo-segundo-orden para Cu y Zn con silicato de magnesio.**

**Tabla 12: Parámetros del modelo cinético de pseudo-segundo orden obtenidos para la adsorción de Cu(II) y Zn(II) con silicatos de calcio nano-estructurados.**

Metal/Temperatura	q <sub>e</sub> (mg/g)	k (g/mg·min)	R <sup>2</sup>	Metal/Temperatura	q <sub>e</sub> (mg/g)	k (g/mg·min)	R <sup>2</sup>
Cu a 293K	22,48	1,41	1,0000	Zn a 293 K	20,03	0,15	0,9999
Cu a 303K	22,48	2,09	1,0000	Zn a 303 K	20,00	0,24	0,9999
Cu a 313K	22,50	6,45	1,0000	Zn a 313 K	20,03	0,45	0,9999
Cu a 323K	22,50	16,07	1,0000	Zn a 323 K	20,02	0,88	1,0000
Cu a 333K	22,50	32,47	1,0000	Zn a 333 K	20,01	1,22	1,0000

**Tabla 13: Parámetros del modelo cinético de pseudo-segundo orden obtenidos para la adsorción de Cu(II) y Zn(II) con silicatos de magnesio nano-estructurados.**

Metal/Temperatura	q <sub>e</sub> (mg/g)	k (g/mg·min)	R <sup>2</sup>	Metal/Temperatura	q <sub>e</sub> (mg/g)	k (g/mg·min)	R <sup>2</sup>
Cu a 293 K	22,86	0,01	0,9988	Zn a 293 K	20,19	0,0059	0,9966
Cu a 303 K	23,11	0,01	0,9991	Zn a 303 K	20,40	0,0064	0,9973
Cu a 313 K	23,01	0,02	0,9994	Zn a 313 K	20,35	0,0078	0,9984
Cu a 323 K	22,97	0,02	0,9996	Zn a 323 K	20,30	0,0103	0,9991
Cu a 333 K	22,82	0,03	0,9998	Zn a 333 K	20,44	0,0128	0,9993

Se observa también que las capacidades de adsorción en el equilibrio obtenidas con los silicatos nano-estructurados resultaron ser mucho mayores a las alcanzadas con las microcápsulas que contienen los extractantes en su matriz polimérica, prácticamente el doble, valores que promedian los 22 mg metal/g de adsorbente. Se observa también un aumento de la constante cinética con el aumento de la temperatura del proceso, destacando el alto valor de esta constante para la adsorción de Cu(II) con los silicatos de calcio nano-estructurado. Se concluye a partir de los resultados experimentales obtenidos y de su análisis que la adsorción de los metales con los adsorbentes estudiados en este estudio, depende efectivamente de la gran capacidad adsorbente de ellos, más que de la concentración del metal en solución en el rango estudiado, o del contenido del adsorbente utilizado.

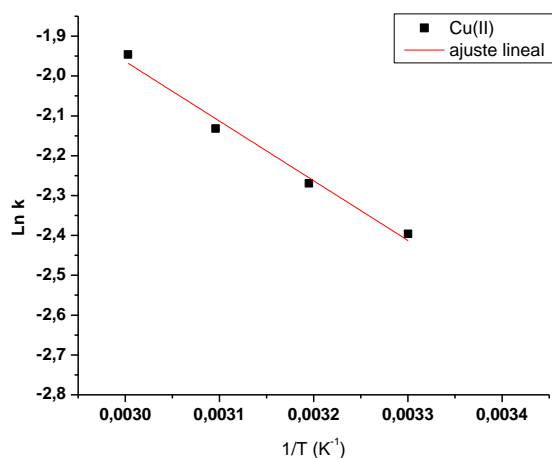
Otra consideración importante en los proceso de quimisorción, es poder determinar desde el punto de vista cinético cuál es la etapa determinante de este proceso de transferencia de masa con reacción química. Para ello es necesaria la determinación de la energía de activación,  $E_a$ , del proceso, la cual es posible determinar según la ecuación convencional:

$$k = A_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (15)$$

en la cual  $k$  corresponde a la constante cinética de pseudo-segundo orden,  $E_a$  la energía de activación expresada en  $(kJ/mol)$ ,  $A_0$  es la constante de Arrhenius  $(g/mg \cdot min)$ ,  $R$  la constante universal de los gases  $(8.314 J/mol \cdot K)$  y  $T$  la temperatura absoluta del proceso. Esta ecuación es tan válida para las etapas de difusión como para la reacción química, dado que ambas dependen de la temperatura. Reordenando la ecuación anterior se obtiene la siguiente expresión:

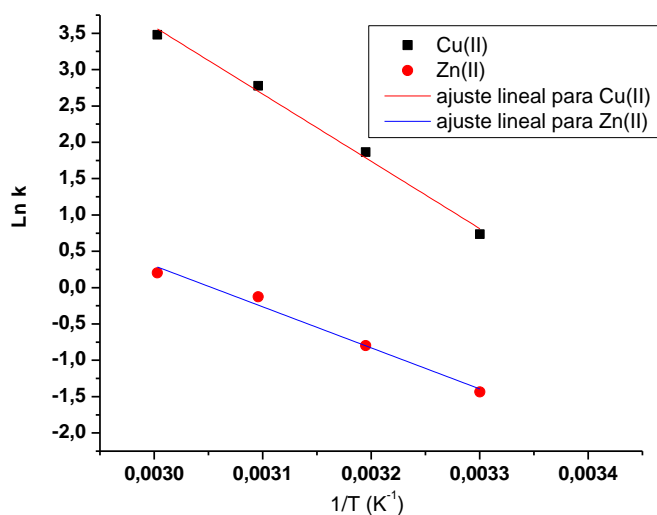
$$\ln k = \ln A_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (16)$$

Las posibles etapas determinantes de la cinética global de la adsorción de metal en los distintos adsorbentes pueden ser: I) el fenómeno de difusión de las especies metálicas en la solución acuosa que los contiene y/o la difusión intraparticular al interior del adsorbente obteniéndose en estos casos una  $E_a$  menor a los 30 kJ/mol, II) la eventual reacción química entre el metal y el adsorbente en cuyo caso la  $E_a$  debe ser mayor a los 60 kJ/mol, o bien, III) un mecanismo compartido entre las etapas anteriormente señaladas, caso en el cual se obtiene una  $E_a$  intermedia, es decir entre los 30 kJ/mol y los 60 kJ/mol<sup>33</sup>. De acuerdo a lo indicado, en todos los casos estudiados se realizaron experimentos de adsorción variando la temperatura entre 303 K y 333 K. Los resultados experimentales obtenidos se graficaron de acuerdo a la ecuación 16, obteniéndose de la pendiente y los interceptos de las figuras los valores respectivos de la energía de activación y la constante de Arrhenius para cada caso. Por ejemplo, en la Figura 28 se presenta el modelo de Arrhenius obtenido para la adsorción de Cu(II) con microcápsulas que retienen en su estructura el extractante ácido quelante LIX-860 N-IC.



**Figura 28: Modelo de Arrhenius para la adsorción de Cu(II) con MC/LIX-860**

En la Figura 29 se presentan los resultados obtenidos en la adsorción de Cu(II) y Zn(II) con los silicatos de calcio nano-estructurados. Tanto en esta Figura 29 como en la anterior (Figura 28) se observa un comportamiento lineal de los datos, indicando que ajustan a la ecuación de Arrhenius, siendo posible obtener a partir de estos gráficos el valor de las energías de activación para cada uno de los adsorbentes empleados.



**Figura 29: Modelos de Arrhenius para la adsorción de Cu(II) y Zn(II) con silicatos de calcio nano- estructurados**

En la Tabla 14 se muestran los valores obtenidos para la adsorción de Cu(II) y Zn(II) con los diferentes adsorbentes empleados en esta Memoria.

**Tabla 14. Valores de energía de activación obtenidas de acuerdo a la ecuación de Arrhenius**

Adsorbente	$E_a(kJ/mol)$	$R^2$
MC/Cu-LIX-860 N-IC	12,45	0,9790
MC/Zn-PC-88A	7,55	0,9857
NC-Ca/Cu(II)	76,91	0,9915
NC-Ca/Zn(II)	46,98	0,9796
NC-Mg/Cu(II)	21,84	0,9581
NC-Mg/Zn(II)	19,81	0,9929



Los valores de  $E_a$  señalados en la Tabla 14 nos estarían indicando que tanto la adsorción de cobre con microcápsulas con el compuesto quelante, como la de cinc con microesferas con el extractante alquilfosfónico, estaría gobernada cinéticamente por los fenómenos difusivos, particularmente por la migración de los iones  $\text{Cu(II)}$  y  $\text{Zn(II)}$  en la fase acuosa de alimentación hacia la superficie de las microcápsulas. Los valores de energía de activación obtenidos con los silicatos de calcio y magnesio nano-estructurados resultaron ser más altos, en especial las energías de activación observadas para los silicatos de calcio, indicando que en estos casos la adsorción podría ser controlada en forma compartida por la difusión de las especies hacia los adsorbentes sólidos y por la reacción química entre el metal y los grupos hidroxilos y silanoles del adsorbente. Estos resultados son esperables, dada la rápida reacción química observada entre los metales y los compuestos inorgánicos sintetizados.

## 5. CONCLUSIONES

El análisis de los resultados obtenidos en este estudio permite concluir lo siguiente:

1. La síntesis de las microcápsulas poliméricas obtenidas en base a los monómeros estireno y el entrecruzante EDGMA y los extractantes orgánicos no-específicos PC-88A (alquilfosfónico) y LIX-860 N-IC (hidroxioxima) resultó ser muy efectiva y de alto rendimiento. Las microcápsulas sintetizadas presentan una forma esférica y una superficie rugosa, con tamaños de poros entre los 30 y 40 nm y tamaño de partícula entre los 50 y 200  $\mu\text{m}$  para las MC/LIX-860 N-IC, mientras que para las MC/PC-88A el tamaño de partícula oscila entre los 50 y 350  $\mu\text{m}$ .
2. Los silicatos nano-estructurados de calcio y de magnesio fueron sintetizados empleando un método sencillo y económico, el cual presentó rendimientos superiores al 90%. Los análisis morfológicos mediante difracción de rayos X a los cuales fueron sometidos, si bien revelaron que son de estructura más bien amorfa, confirmaron la presencia de los silicatos de calcio. Análisis mediante NMR  $^{29}\text{Si}$  indicaron que los compuestos obtenidos corresponden a nano-capas de placas tetraédricas de silicatos de espesor variable entre 10-20 nm y diámetros entre 80 y 100 nm. Los análisis de porosimetría indicaron que poseen una superficie BET variable entre 260 y 305  $\text{m}^2/\text{g}$ , muy superiores a las determinadas para las microcápsulas.
3. En relación a los resultados obtenidos respecto a la capacidad de adsorción de iones metálicos, las microcápsulas que inmovilizan en su estructura los extractantes LIX-860 N-IC y PC-88A presentaron una alta eficiencia para Cu(II) y Zn(II), respectivamente, confirmándose la alta selectividad de estos adsorbentes en las condiciones experimentales en que fueron realizadas las pruebas. Por otra parte, ambos silicatos nano-estructurados sintetizados en este estudio, presentaron una capacidad adsorptiva de estos metales mucho mayor a las medidas con las microcápsulas. Sin embargo, a diferencia de los extractantes orgánicos retenidos en las microcápsulas, estos adsorbentes inorgánicos no poseen una mayor selectividad respecto a Cu(II) y Zn(II).

4. Los resultados obtenidos en los experimentos de equilibrio de adsorción de Cu(II) y Zn(II) con las microcápsulas y con los silicatos nano-estructurados fueron satisfactoriamente ajustados y explicados mediante el modelo de Redlich-Peterson, modelo mixto teórico-empírico basado en una adsorción de tipo monocapa molecular en una superficie homogénea.
5. En general, los resultados obtenidos en los experimentos de cinética de adsorción de Cu(II) y Zn(II) con los diferentes adsorbentes fueron bien explicados mediante el modelo cinético de pseudo-segundo-orden, lo que nos estaría indicando que la adsorción se basa principalmente en la capacidad de adsorción de los adsorbentes, más que en la concentración de los metales en solución.
6. Determinaciones preliminares de valores de energía de activación para la adsorción de estos iones metálicos reflejarían que la adsorción de ellos con las microcápsulas estaría controlada cinéticamente por los fenómenos difusivos de los iones metálicos en la fase acuosa que los contiene ( $E_a$ : 7-12 kJ/mol), hecho coherente con la rápida reacción química observada entre los metales y los adsorbentes. En cambio, se obtuvieron valores de energía de activación más altos ( $E_a$ : 20-76 kJ/mol) para la adsorción con los silicatos de calcio y magnesio nano-estructurados, especialmente para silicatos de calcio, reflejando que en estos casos la adsorción podría ser controlada en forma compartida por la difusión de las especies hacia los adsorbentes sólidos y por la reacción química entre el metal y los grupos hidroxilos y silanoles del adsorbente.

## 6. BIBLIOGRAFIA

1. Valenzuela F., Araneda C., Vargas F., Basualto C. and Sapag J., *Chemical Engineering Research and Design*, **87**, 102-108 (2009).
2. Sheoran A., Sheoran V., *Miner Eng*, **19**, 105-116 (2006).
3. Comisión Nacional del Medio Ambiente, D.S.N°90/2000, *Norma de Emisión para la Regulación de Contaminantes Asociados a las Descargas de Residuos Líquidos a Aguas Marinas y Continentales Superficiales*, del Ministerio Secretaria General de la Republica, Chile (2001).
4. Meunier N., Drogui P., Montané C., Hausler R., Mercier G., *J. Hazard. Mater.*, **137**, 581-590 (2006).
5. Valenzuela F., Andrade J., Sapag J., Tapia C. and Basualto C., *Minerals Engineering*, **8**, 893-904 (1995).
6. Blanchard G., Maunay M., Martin G., *Water Res.*, **18**, 1501 – 1507 (1984).
7. Hamdaoui O., *J.Hazard. Mater.*, **161**, 737-746 (2009).
8. Basualto C., Poblete M., Marchese J., Ochoa A., Acosta A., Sapag J., Valenzuela F., *J. Braz. Chem. Soc.*, **17**, 1347-1354 (2006).
9. Valenzuela F., Basualto C., Sapag J., Romero J., Höll W., Fonseca C., Araneda C., *Desalination and Water Treatment*, **24**, 327-335 (2010).
10. Valenzuela F., Basualto C., Tapia C., Sapag J., *J. Membr. Sci.*, **155**, 163-168 (1999).
11. Valdes H., Romero J., Sánchez J., Bocquet S., Rios G., Valenzuela F., *Chemical Engineering Journal.*, **151**, 333-341 (2007).
12. Kakitani J., Hata T., Kajimoto T., Imamura T., *J. Environ. Qual.*, **35**, 912-917 (2006).
13. Cortina J., Miralles N., Sastre A., Aguilar M., *React. Funct. Polym.*, **32**, 221-228 (1997).
14. Clearfield, *Inorganic Ion Exchange Materials*, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, Florida, 1982.
15. Amphlett, C.B., *Inorganic Ion Exchangers*, Elsevier, Amsterdam, 1964.
16. Khan A., Alam M., *J. Anal. Chim. Acta*, **504**, 253-264 (2004).
17. Abou-Mesalam M., El-Naggar I., *J. Nucl. Sci. Appl.*, **35**, 95–105 (2002).
18. Genç-Fuhrman H., Wu P., Zhou Y., Ledin A., *Desalination*, **226**, 357–370 (2008).
19. Dutta S., Mohapatra P., Ramnani S., Sabharwal S., Das A., Manchanda V., *Desalination*, **232**, 234-241 (2008).
20. Barassi G., Valdés A., Araneda C., Basualto C., Sapag J., Tapia C., Valenzuela F., *Journal of Hazardous Materials*, **172**, 262-268 (2009).
21. Araneda C., Fonseca C., Sapag J., Basualto C., Yazdani-Pedram M., Kondo K., Kamio E., Valenzuela F., *Sep.Purif. Technol.*, **63**, 517-523 (2008).

22. Fonseca C., Araneda C., Yazdani-Pedram M., Borrmann T., Basualto C., Sapag J., Valenzuela F., *J. Chil. Chem. Soc.*, **53**, 283-289 (2010).
23. Johnston J., Borrmann T., Rankin D., Cairns M., Grindrod J., Mcfarlane A., *Curr. App. Phys.*, **8**, 504-507 (2008).
24. Borrmann T., Cairns M., Klimsa M., Barassi G., Johnston J., Valenzuela F., J. Kinkel, *6th Int. Sem. Copper Hydrometallurgy*, **2**, 26 (2011).
25. Kamio E., Matsumoto M., Valenzuela F., Kondo K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 2266-2272 (2005).
26. Borrmann T., McFarlane A., Johnston J., Markwitz A., Dytlewski N., *Surf. Interface Anal.*, 37 695-701 (2005).
27. Klapiszewska B., Krysztafkiewicz T., Jesionowski T., *Environ. Sci. Technol.*, 37, 4811 (2003).
28. Cairns M., Borrmann T., Johnston J., Hoell, W., *Microporous Mesoporous Mater.*, **95**, 126-134 (2006).
29. Luis Cruz, Nicolás, “*Aplicación Integrada de Silicatos de Magnesio nano-estructuras y extractantes microencapsulados para el tratamiento de aguas ácidas de minas.*”, Memoria para optar al título de Químico, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas (2011).
30. Fonseca C., Araneda C., Yazdani-Pedram M., Borrmann T., Basualto C., Sapag J., Valenzuela F., *J. Chil. Chem. Soc.*, **53**, 283-289 (2010).
31. Baran A., Bicak E., Baysal S., Önal A., *Bioresour. Technol.* **98** 661-665 (2006).
32. Narváez Martín Natalia, “*Preparación de silicatos de calcio nano-estructurados y microcápsulas poliméricas para ser empleados como adsorbentes de especies iónicas en procesos de tratamiento de aguas residuales industriales*”, Memoria para optar al título de Químico, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas (2012).
33. Argun M.E., Dursun S., *Bioresour. Technol.*, **99**, 2516-2527 (2008).