



# UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS

DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS ALIMENTOS  
Y TECNOLOGÍA QUÍMICA

Laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE QUÍMICO

**Luis Alberto Verdugo Gallegos**

*“Remoción de iones sulfato y metales pesados desde soluciones acuosas que simulan aguas de mina usando mezcla de cal, silicatos nano-estructurados y policloruro de aluminio en una celda DAF”.*

DIRECTOR DE MEMORIA:

JAIME SAPAG-HAGAR

Profesor Asociado  
Químico Farmacéutico

PROFESOR PATROCINANTE Y  
DIRECTOR DE MEMORIA:

FERNANDO VALENZUELA LOZANO

Profesor Titular, Químico  
Master Ingeniería Química

Santiago-Chile  
2013

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

**Nunca consideres el estudio como una obligación, sino como una oportunidad para penetrar en el bello y maravilloso mundo del saber.**

*Albert Einstein*

**La satisfacción de la propia curiosidad es una de las mayores fuentes de felicidad en la vida.**

*Linus Pauling*

**Dedicado a mi Mamá, Papá y a toda mi familia y amigos por su amor, cariño y Hospitalidad.**

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar le agradezco a Dios por estar aquí escribiéndole un agradecimiento, por estar vivo, por estar pensando y por estar estudiando una pequeña gran parte de su creación que es la química, el estudio de los átomos, las moléculas y todo lo referente a lo diminuto lo que no se puede ver, solo imaginar.

En segundo Lugar le agradezco a mi familia (Papá, Mamá y mi hermana) por su gran esfuerzo en educarme ya sea desde el punto de vista del hogar y también por el apoyo en mis estudios, el cariño incondicional ante todo, inclusive en tiempos de adversidad debido a que para realizar mis estudios universitarios tuve que alejarme de mi hogar, en la zona austral de Chile y por lo cual aprender tempranamente a valerme por sí mismo y luchar abnegadamente por la superación personal, eso también se lo agradezco a mis tíos y mi abuelita que sin ellos el camino hubiera sido mucho más difícil por lo cual estaré eternamente agradecido por su cariño desinteresado e incondicional.

En tercer lugar desde el punto de vista académico y personal, le quiero dar un especial agradecimiento a mi profesor de memoria, Fernando Valenzuela, estoy muy agradecido por el gran apoyo brindado durante esta memoria también por su amistad, cercanía y excelente disposición a ayudar académicamente, también le agradezco por haberme encausado en el área profesional y también enseñado el aporte que puede realizar un químico, especialmente en el área industrial.

A los profesores Carlos Basualto, Cristián Tapia y a la profesora Lilian Abugoch por su cordialidad, buena disposición y camaradería en los gratos momentos de compartir durante mi estadía en el laboratorio, también no me olvidó del profesor Jaime Sapag, un excelente académico y persona, el cual compartí buenos momentos durante conversaciones de diversos temas, desde religión hasta anécdotas de su vida.

A Don Eduardo Ibáñez, por su cordialidad, buen humor y excelente disposición ante todo, una excelente persona y profesional.

A Jorge Menacho, por su amistad, apoyo técnico, profesional y también por guiarme en algunas partes de esta memoria.

Por último agradezco a mis amigos Fabián, Víctor, Carolina, Viviana, Izaskun, Lorena y Valeria por los gratos momentos de alegría brindados en mi estadía en el laboratorio y salidas de parranda, espero que sigamos siendo amigos por mucho tiempo más. También agradezco a mis amigos Johanna, Carlos, Alfredo y también a quienes no aparecen en esta pequeña página de esta memoria de título.

## TABLA DE CONTENIDOS

RESUMEN .....	v
ABSTRACT .....	vi
<b>1 INTRODUCCION.....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>6</b>
2.1 Objetivo general.....	6
2.2 Objetivos específicos .....	6
<b>3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>7</b>
3.1 Materiales y equipos.....	7
3.1.1 Reactivos.....	7
3.1.2 Equipos utilizados.....	8
3.2 Síntesis y caracterización de silicatos de calcio nano-estructurados .....	8
3.3 Remoción de sulfatos desde soluciones acuosas acidas .....	10
3.3.1 Experimentos de remoción de sulfato en una celda de flotación DAF.....	10
3.3.2 Determinación de ion sulfato en las soluciones acuosas .....	14
<b>4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>16</b>
4.1 Resultados experimentales mediante tratamiento con cal y PAC .....	16
4.1.1 Remoción de sulfato para soluciones acuosas con 2 g/L inicial .....	19
4.1.2 Remoción de sulfato para soluciones acuosas con 5 g/L inicial .....	23
4.1.3 Remoción de sulfato para soluciones acuosas con 10 g/L inicial .....	25
4.2 Síntesis y caracterización de silicatos de calcio nano-estructurados .....	29
4.3 Resultados experimentales mediante tratamiento con silicatos de calcio nano estructurados y poli-cloruro de aluminio .....	35
4.4 Resultados experimentales de remoción de sulfato mediante tratamiento con silicatos de calcio nano-estructurados, cal y poli-cloruro de aluminio..	39
4.5 Simulación química del proceso deremoción de sulfato en la celda DAF...43	43
<b>5 CONCLUSIONES.....</b>	<b>53</b>
<b>6 BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>55</b>

## RESUMEN

En esta Memoria de Título se estudió la remoción del anión sulfato en presencia de Cu(II) y Zn(II) desde soluciones acuosas que simulan un agua ácida residual de mina, empleando mezclas de cal, policloruro de aluminio y silicatos de calcio nano-estructurados. Los experimentos se realizaron en una celda de flotación de aire disuelto (DAF). Se logró una buena remoción de sulfato, utilizando diferentes dosificaciones de cal y PAC, alcanzándose concentraciones finales de este anión en las soluciones refinadas, muy por debajo de la norma ambiental vigente y en un tiempo relativamente corto. El mecanismo de remoción de este anión está basado en la formación de etringita. Los resultados confirmaron también que la adición de sólo cal no remueve ion sulfato en un grado suficiente.

Se preparó un silicato de calcio nano-estructurados mediante la reacción de una solución de silicato de sodio y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , manteniendo una intensa agitación durante el proceso. Análisis indican que el sólido obtenido es de estructura más bien amorfa, con nano-capas de placas tetraédricas de silicatos de calcio de espesor variable entre 10-20 nm y diámetros entre 80 y 100 nm, presentando una superficie BET variable entre 200 y 300  $\text{m}^2/\text{g}$ . Los resultados experimentales indican que los silicatos de calcio nano-estructurados por si solos, no poseen suficiente capacidad adsorptiva para remover sulfatos. Sin embargo, su uso en conjunto con PAC, genera precipitados más granulares y fáciles de separar mediante decantación o filtración convencional. Su empleo aseguró una excelente adsorción sobre ellos de los contenidos de Cu(II) y Zn(II), no siendo afectada ésta por la presencia de ion  $\text{SO}_4^{2-}$ .

La adición de silicatos de calcio nano-estructurados permitió reducir la dosificación de cal, obteniéndose un medio básico estable, dado el efecto *buffer* que generarían los nano-silicatos agregados.

Los resultados experimentales de la remoción de sulfato con cal y PAC, se explicó mediante un modelo fisicoquímico basado en las reacciones químicas del proceso y el cual corresponde a un sistema de ecuaciones diferenciales ordinario, que se resolvió eficazmente utilizando el método numérico de Runge-Kutta de cuarto orden.

## ABSTRACT

### **Removal of sulfate and heavy metal ions from aqueous solutions that simulate acidic minewaters by using mixtures of lime, nano-structured calcium silicates and poly-aluminiumchloride in a dissolve air flotation cell**

In this Thesis it was studied the removal of sulfate anion in presence of Cu(II) and Zn(II) ions from aqueous solutions that simulate an acidic mine water, by using mixtures of lime, nano-structured calcium silicates and poly-aluminium chloride (PAC). The experiments were conducted in a dissolve air flotation cell, being obtained in a short period of time, an efficient removal of sulfate, using different proportions of the reagents. The content of sulfate in the resulting solution accomplishes with the national environmental regulations. The  $\text{SO}_4^{2-}$  removal mechanism is base on the formation of etringite, a basic calcium and aluminium salt. It was proved that lime by itself does not remove completely the contents of this anion in the treated solutions.

It was prepared a nano-structured calcium silicates from the chemical reaction between a liquid solution of sodium silicate and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , keeping and intense stirring speed during the process. Analysis indicate the achieved solid possess an amorphous structure with plates of a thickness around of 10 nm and diameter between 80 and 100 nm, consisting of a tetrahedral silicate with Ca(II) ions and silanol groups on the surface and presenting a BET surface area of 200-300  $\text{m}^2/\text{g}$ . Experimental results indicate that nano-structured calcium silicate alone have not the sufficient capacity for removing adequately sulfate. However, their use together with PAC generates more granular precipitates easy to separate by settle down or filtration. Their use also ensured an excellent sorption of content of Cu(II) y Zn(II) existent in the treated solutions, which was not affected by the presence of sulfate in the aqueous phase. The addition of nano-structured calcium silicate allows also the reduction of the dosage of lime to use in the process, being obtained an stable basic medium, given the *buffer* effect produced by the added nano-silicates.

The experimental results of sulfate removal using lime and PAC were explained using a physico-chemical model base on the chemical reactions and their corresponding equilibrium and kinetics relationships that would govern the process. The proposed model corresponds to an ordinary differential equations system, which was effectively solved by using a fourth order Runge-Kutta numerical method.

## 1 INTRODUCCION

No hay duda que en nuestro país se ha producido hoy en día un gran desarrollo en la industria minera, existiendo en los últimos diez años la concreción de nuevas faenas mineras y otra gran cantidad de proyectos mineros en estado de evaluación, todo lo cual generará un gran impacto en la economía del país, no solo por constituir la más importante inversión privada en minería en la historia de Chile<sup>[1]</sup>, sino también por dinamizar la economía de la nación, a través de la generación de empleos directos e indirectos, el requerimiento de servicios de todo tipo y la obvia generación de impuestos. Cabe destacar que esta industria está principalmente inserta en una zona geográfica muy particular, limitada fundamentalmente entre la I y la IV Región, zona que posee la menor disponibilidad de agua dulce del planeta. El área geográfica del desierto de Atacama posee prácticamente nulos recursos hídricos superficiales y escasos cursos de aguas subterráneas que además contienen concentraciones de salinidad muy altas. Los recursos hídricos, junto con la posibilidad de contar con recursos energéticos de bajo costo y no contaminantes, son claves y decisivos a la hora de planificar y definir un proyecto minero. Sin embargo, hoy en día los avances en ciertas tecnologías han permitido considerar entre las probables soluciones a la dificultad de la carestía del recurso agua en minería, tanto la posibilidad de desalinizar parcial o casi completamente el agua de mar mediante operaciones unitarias con membranas de osmosis inversa o nano filtración, o bien considerar la utilización directa del agua de mar en muchos procesos minero-metalúrgicos, incluidos etapas de lixiviación de minerales y circuitos de extracción por solventes<sup>[2]</sup>. Sin embargo, ambas posibilidades no constituyen soluciones ideales, pues se deben complementar con los necesarios y costosos gastos de energía mecánica de transporte del agua así obtenida mediante bombas, tuberías y válvulas hacia las faenas mineras muchas veces localizadas en medio del desierto o en la alta cordillera, en algunos casos hasta los 4000 metros sobre el nivel del mar.

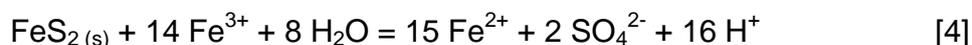
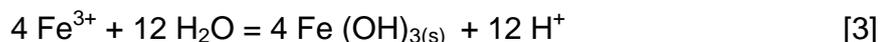
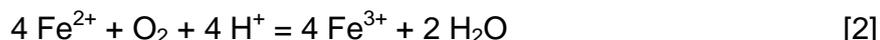
Sin embargo, la limitación de los recursos hídricos no es el único inconveniente en la minería en el norte y centro del país. También son de cuidado los problemas de contaminación de las aguas que entran a los procesos minero-metalúrgicos incluidos los drenajes ácidos de mina, como la generación de aguas residuales de procesos tan variados como los procesos de flotación, lixiviación de minerales y concentrados, extracción por solventes, etapas de filtración, operaciones unitarias propias de la electrometalurgia y pirometalurgia, manejo de canales y tranques de relaves, etc. Todos constituyen “riles industriales” que deben ser descargados a los escasos cuerpos de aguas existentes en la zona, de manera sustentable y cumpliendo con la normativa, de forma de no contaminar los acuíferos que también emplean las comunidades humanas y la agricultura de la región. Los residuos líquidos industriales (RILES) generados en muchas industrias químicas y en la minería suelen contener una alta carga de iones metálicos disueltos y suspendidos, como también algunas especies aniónicas tales como sulfato, fosfatos, cloruros, nitratos, entre otras, los que pueden ser altamente nocivos para el medio ambiente y la salud humana. Con respecto a ello en materia legislativa cabe destacar que en nuestro país existe el Decreto Supremo 90/2000<sup>[3]</sup> del Ministerio de Secretaría General de la Presidencia, el cual establece la Norma de Emisión de Contaminantes Asociados a las Descargas de Residuos Líquidos a Aguas Marinas y Continentales Superficiales y cuyo texto cita lo siguiente: *“La presente norma de emisión establece la concentración máxima de contaminantes permitida para residuos líquidos descargados por las fuentes emisoras, a los cuerpos de agua marinos y continentales superficiales de la república de Chile. La presente norma se aplicará en todo el territorio nacional.* En ello se establece la máxima concentración de contaminantes que se pueden eliminar a cuerpos de agua como también se fija la máxima cantidad contaminante por día que se puede emitir.

De especial preocupación en la minería es la presencia del ion  $\text{SO}_4^{2-}$  en muchos de estos riles mineros o en los drenajes de mina<sup>[4]</sup>. Este anión es de muy difícil manejo, en muchos casos llega a contenidos en aguas de la minería

cercanos a los 20 g/L, siendo normal encontrar concentraciones de él, entre 2-10g/L, existiendo pocas herramientas eficientes y económicas para abatirlos, tanto metodologías químicas o biológicas. Por ejemplo, su remoción con cal o  $\text{Ca(OH)}_2$  es normalmente insuficiente y por tanto inefectiva, no siendo posible remover más del 20-50%<sup>[5]</sup>, dejando el agua tratada con contenidos de este anión por sobre el límite permitido (< 1g/L) en el Decreto Supremo N° 90 del Ministerio General de la Presidencia. Los métodos biológicos basados en bacterias reductoras de sulfatos requieren todavía de nutrientes costosos, lo que lo hace poco factibles de aplicarlos a gran escala, sumado a que se genera en dichos procesos, ácido sulfhídrico como subproducto, altamente tóxico y de difícil manejo <sup>[6]</sup>. Otro factor que dificulta la remoción de este anión desde aguas de mina es que suele estar presente en soluciones bastante ácidas y acompañado de partículas coloidales, demasiado finas y livianas para forzar su precipitación. No hay duda que los factores ambientales constituyen también una barrera para el desarrollo de muchos proyectos mineros, a pesar por ejemplo, del alto valor del cobre y el oro en los mercados internacionales en los últimos años.

Variadas son las fuentes de aguas o soluciones residuales contaminadas con sulfato en los procesos minero-metalúrgicos, pudiéndose destacar principalmente dos grandes grupos: las aguas naturales de mina y aguas residuales de proceso.

1.- Aguas de Mina: corresponden fundamentalmente a los denominados drenajes ácidos de mina (DAM)<sup>[7]</sup> o drenajes ácidos de roca, las cuales constituyen la principal fuente natural de ionsulfato y acidez, generados en forma natural cuando los minerales sulfurados, principalmente de cobre y hierro, son lenta pero continuamente oxidados en presencia de aire y agua, resultando en una solución altamente ácida que contiene disueltos grandes cantidades de sulfato, metales pesados además de una alta acidez, generando un problema ambiental de difícil manejo y remediación. Algunas de las reacciones químicas en base a la oxidación de la pirita de hierro<sup>[8]</sup> que representan su generación se presentan a continuación:



La ecuación [1] representa la oxidación de pirita por oxígeno. La reacción genera dos moles de ácido por mol de  $\text{FeS}_2$  oxidado. La reacción [2] involucra la conversión de ion ferroso a ion férrico, la cual consume un mol de ácido. La reacción química de la ecuación [3] representa la formación de hidróxido férrico y la generación de más ácido. Sin embargo, asociado a depósitos de minerales sulfurados, existe habitualmente la bacteria *Acidithiobacillusferrooxidans*, la cual aumenta la velocidad de oxidación de Fe(II) a Fe(III), el cual a su vez es un agente lixivante oxidante muy energético<sup>[9,10]</sup>, tal como queda representado en la ecuación [4]. El ciclo global de oxidación es muy rápido y continúa hasta que el ion Fe(III) o el sulfuro del metal se agotan.

2.- Aguas Residuales de proceso: Esta es otra gran fuente de sulfato, existen muchos procesos en minería que requieren normalmente de ácido sulfúrico, tanto como ácido propiamente tal, como en solución de agentes lixiviantes. Se destacan los siguientes ejemplos:

a) Soluciones residuales de procesos de lixiviación: corresponde a riles de las etapas de disolución de minerales o concentrados, básicamente de minerales oxidados, aunque también existen agentes de lixiviación de sulfuros secundarios de cobre que normalmente se operan en medio ácido, generándose soluciones residuales de proceso con altos contenidos de ion  $\text{SO}_4^{2-}$ .

b) Aguas residuales de flotación: En este caso también se suele eliminar importantes concentraciones de sulfato, tanto porque el proceso se realiza en muchos casos en medio ácido, o porque el agua que entra al proceso ya posee un alto nivel de este anión, dado su origen en aguas ácidas de mina o también por el uso habitual desulfhidrato de sodio y de reactivos colectores de flotación, los

cuales al oxidarse generacion sulfato que se acumula en las “colas” de flotación que se conducen a tranques de relaves.

c) Aguas de lavado de fundición: corresponden soluciones o suspensiones ácidas que contienen sulfato, producidas en los procesos de tostación y fundición de minerales sulfurados en los cuales se producen grandes cantidades de anhídrido sulfúrico que al tomar contacto con el agua genera ácido sulfúrico.

Esta Memoria de Título - se desarrolló en el marco del 3° año del proyecto Fondecyt N° 1100151 el cual se desarrolló en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de nuestra Facultad, y cuyo objetivo general reside en el tratamiento de aguas de mina y riles de industrias químicas, mediante metodologías novedosas y eficientes de adsorción - propone hacer un aporte en lo referido a la remoción de ion  $\text{SO}_4^{2-}$  desde soluciones acuosas ácidas que simulan riles mineros. En particular se propone intentar remover este anión en una celda de flotación continua que opera mediante aire disuelto (FAD) <sup>[11]</sup>, mediante el empleo de poli-cloruro de aluminio (PAC) que corresponde a un coagulante de uso general, el cual daría paso a la formación de etringita, sal básica sulfatada altamente insoluble, mezclado con el uso de silicatos de calcio nano-estructurados a sintetizar en este estudio y que han sido empleados con mucha eficacia en la remoción de iones metálicos en etapas previas de este proyecto de investigación.

La eficacia del empleo de estos silicatos de calcio nano-estructurados como removedores de contaminantes desde soluciones acuosas, se basa por un lado, en el pequeño tamaño de partícula que poseen <sup>[12]</sup> y que permite ofrecer una gran área superficial, y por otro, por la estructura química que poseen que incluyen a) iones  $\text{Ca(II)}$  factibles de funcionar como sitios de enlace y reaccionar con las especies aniónicas presentes en la solución, formando sales insolubles de calcio y b) la existencia en ellos de grupos poli-hidroxilados y del tipo poli-silanoles que favorecen la remoción de iones metálicos.

La solución propuesta en esta Memoria de remoción de sulfato desde soluciones acuosas ácidas se constituiría en una alternativa de proceso simple y económica, dada la naturaleza de los reactivos empleados y/o sintetizados.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo General**

Estudiar en una celda de flotación DAF, la aplicación integrada de poli-cloruro de aluminio, cal y silicatos de calcio nano-estructurados para la remoción de ion  $\text{SO}_4^{2-}$  desde soluciones acuosas que simulan aguas ácidas residuales de mina.

### **2.2 Objetivos Específicos**

1. Instalar y poner en marcha la celda de flotación que opera mediante aire disuelto (celda FAD), a utilizar en la remoción de ion  $\text{SO}_4^{2-}$
2. Sintetizar y caracterizar silicatos de calcio nano-estructurados a partir de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  líquido
3. Optimizar la remoción de iones  $\text{SO}_4^{2-}$  desde soluciones acuosas ácidas que simulan riles mineros con cal, poli-cloruro de aluminio y silicatos de calcio nano-estructurados, mediante el estudio de las variables químicas y físicas que afectan el proceso
4. Estudiar el efecto sobre la remoción de los iones sulfatos, de la presencia de los iones metálicos Cu (II) y Zn (II) en las soluciones acuosas a tratar
5. Comparar la eficiencia de la remoción de iones  $\text{SO}_4^{2-}$  desde soluciones acuosas, mediante el uso tradicional de cal ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) y el empleo de poli-cloruro de aluminio y silicatos de calcio nano-estructurados
6. Explicar los resultados experimentales obtenidos mediante un modelo fisicoquímico teórico adecuado, que permita predecir resultados de abatimiento del anión sulfato y estimar las dosificaciones efectivas y óptimas para su remoción.

### 3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Materiales y Equipos

##### 3.1.1 Reactivos

Durante la preparación de los silicatos de calcio nano-estructurados se emplearon los siguientes reactivos.

- **Silicato de Sodio:**  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  en solución, densidad 1,39 g/ml a 298°K, el cual posee una composición de 10,6 %  $\text{Na}_2\text{O}$  y 26,5 %  $\text{SiO}_2$ .

- **Hidróxido de Calcio:**  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , de peso molecular 74,09 g/mol, que presenta una pureza del 96%.

- **Etolanol:** Empleado en el lavado de los silicatos nano-estructurados, defórmula  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , el cual presenta una pureza del 99,9%.

Además se emplearon lassiguientes sales en la preparación de las distintas soluciones acuosas de alimentación que simulan soluciones reales contenedoras de los metales y aniones contaminantes.

- **Sulfato de Sodio:**  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , peso molecular 142 g/mol y de 99% de pureza.

- **Sulfato de Cobre Pentahidratado:**  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , peso molecular 249,68 g/mol, pureza del 99,0 %.

- **Sulfato de Zinc:**  $\text{ZnSO}_4$ , peso molecular 161,47 g/mol y 99% de pureza.

En los experimentos para el abatimiento de sulfato y iones metálicos se utilizaron los reactivos siguientes:

- **Hidróxido de Calcio:**  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , peso molecular 74,09 g/mol y de 96,0 % de pureza. Se empleó también una cal industrial que el fabricante declaraba con un 92 % de pureza.

- **Poli-cloruro de aluminio:** de fórmula  $\text{Al}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_3$ , peso molecular 211,5 g/mol y que presenta una pureza del 70% mezclado con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

- **Cloruro de Bario:**  $\text{BaCl}_2$ , peso molecular 208,23 g/mol, pureza 99,5%.

- **Glicerol:**  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ , peso molecular 92,09 g/mol, pureza 85%.

### 3.1.2 Equipos utilizados

- **Celda de flotación**, Marca Edemet, año de fabricación 2011, perteneciente al Laboratorio de Operaciones Unitarias.
- **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:  $\lambda_{Cu} = 324,8 \text{ nm}$   $\lambda_{Zn} = 213,9 \text{ nm}$ , respectivamente.
- **Espectrofotómetro UV-Visible**, JENWAY, equipo modelo 6715, Multi-CellChanger.
- **Difractómetro de Rayos X**, Difractómetro Bruker D8 Advance, con detector lineal LynxEye, para muestras poli-cristalinas y que posee software analizador de datos Diffract Plus 2005.
- **Sorptómetro de N<sub>2</sub>**, se utilizó un equipo Micrometrics modelo ASAP 2010.
- **Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)**, modelo JEOL JSM-25SII, perteneciente a la Universidad de Concepción, donde se realizaron los análisis correspondientes.
- **Analizador de partículas**, Malvern Mastersizer Hydro modelo 2000 MU.
- **Balanza Analítica**, Precisa 125A, modelo 300-9251/F, Seis Quelite.
- **Balanza granataria**, Radwag modelo WTB2000.
- **Medidor de pH**, modelo S200 CIT, marca Sensorex, calomel free, Ag/AgCl

### 3.2 Síntesis y caracterización de silicatos de calcio nano-estructurados

La síntesis del silicato de calcio nano-estructurado se realizó siguiendo la metodología señalada en estudios anteriores del Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Facultad bajo el marco del proyecto Fondecyt N° 1100151 en el cual se desarrolló también esta Memoria <sup>[13,14]</sup>. La síntesis se realizó en un reactor de 5 litros de capacidad, en el cual se adicionó una solución de silicato de sodio, agua y una segunda mezcla acuosa compuesta por hidróxido de calcio y ácido

clorhídrico al 37%. La reacción química que generó los silicatos se llevó a cabo a temperatura ambiente durante 3 horas, empleando un impulsor de turbinadotado de control de velocidad en rpm. Se realizó el experimento de síntesis a 1000 rpm. Terminada la reacción, la mezcla resultante se dejó decantar por 48 horas y posteriormente se filtró al vacío, lavando el producto obtenido con agua y etanol. Se obtuvo una buena torta de filtración, fácilmente separable por decantación y/o filtración convencional. Finalmente, el sólido obtenido se secó durante 48 horas a 383 K. En la Tabla 1 se presentan los reactivos utilizados en la síntesis de los silicatos de calcio nano-estructurados.

**Tabla 1: Reactivos Utilizados en la Síntesis de Silicato de Calcio nano-estructurado**

<b>Silicato de sodio, [g]</b>	<b>383,0</b>
<b>Hidróxido de calcio, [g]</b>	<b>306,4</b>
<b>Agua, [g]</b>	<b>3000</b>
<b>Ácido clorhídrico, [mL]</b>	<b>213,3</b>

Respecto del análisis estructural de los silicatos de calcio obtenidos, estos fueron sometidos a diferentes pruebas, destacando entre ellas el análisis de su estructura mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), la determinación de distribución del tamaño de partícula obtenida y el análisis mediante sorptometría de nitrógeno, el cual permitió medir el volumen y diámetro promedio de poro del sólido obtenido y su área BET<sup>[15]</sup>. Con el propósito de verificar la cristalinidad de los silicatos de calcio nano-estructurados, los sólidos preparados fueron sometidos a análisis mediante difracción de rayos X empleando un difractómetro Bruker D8 Advance, con detector lineal LynxEye, para muestras policristalinas. Las mediciones se realizaron a una longitud de onda  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , correspondiente a un ánodo de Cu, con una potencia de 40 KV / 30mA. El análisis de las muestras se realizó utilizando el software para análisis de datos Diffract plus Ver. 2005 y la correspondiente base de datos PDF-2, de polvo cristalino.

### 3.3 Remoción de Sulfatos desde Soluciones Acuosas Ácidas

#### 3.3.1 Experimentos de Remoción de Sulfato en una Celda de Flotación DAF

Los experimentos se realizaron empleando un conjunto de soluciones acuosas ácidas que simulan aguas residuales de mina, en las cuales se varió el contenido inicial de sulfato y su acidez. Los experimentos de remoción se realizaron en una celda de flotación que opera mediante aire disuelto (*DAF: Dissolved Air Flotation*), fabricada en el país por la empresa nacional EDEMET, ubicada en la ciudad de Concepción. A continuación en las Figuras 1 y 2 se observan la celda utilizada y el sistema de agitación mecánica que posee.



Figura1. Celda de flotación utilizada en los experimentos.



Figura2. Celda de reacción y mezclador de turbina.

El sistema de agitación mecánica corresponde a un impulsor del tipo turbina de 16 hojas de 3,2 cm de alto por 6,2 cm de ancho, la cual permite la generación de corrientes del tipo radial en el reactor. Cabe destacar que esta es una celda completamente automatizada, que posee controles de flujo de aire para el proceso de flotación, control de velocidad del impulsor desde los 600 a 1200 rpm, para la función de mezcla y flotación, además de otras funciones como son la configuración de bombas de dosificación, controles en línea de pH y de potencial óxido-reducción. Además la celda consta de reactores de material acrílico de 2 a 5 litros de capacidad. En particular en este estudio, los experimentos se realizaron en su gran mayoría en la celda de 2 litros de capacidad, en la cual se introdujeron 1,5

litros de solución ácida contenedora de sulfato, en un rango de concentración de este anión entre 2 a 10 g/L y de una acidez inicial controlada, en la cual se realizaron tres tipos de experimentos de remoción de sulfatos.

- a) Mediante remoción con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (cal apagada) y poli-cloruro de aluminio (PAC)
- b) Mediante remoción con silicatos de calcio nano-estructurados (NCaSil) y PAC
- c) Mediante remoción conjunta con PAC, cal y silicatos de calcio nano-estructurados.

a) **En los primeros experimentos de remoción de sulfato con cal apagada y PAC** se agregaron cantidades establecidas de hidróxido de calcio (cal sólida) y poli-cloruro de aluminio (PAC). Esta solución con los reactivos adicionados se mantuvo en la celda en una etapa de acondicionamiento durante 15 minutos en las condiciones de velocidad de agitación definida para cada experimento. Normalmente el contenido de calcio adicionado corresponde a un valor sobreel estequiométrico calculado para la formación de yeso que se forma en el proceso, variando respecto a este valor, la cantidad de poli-cloruro de aluminio que se agrega a la celda de reacción. Después de los 15 minutos de acondicionamiento inicial, e iniciado el proceso propiamente tal, se procedía a extraer una muestra de la solución resultante (refino) a intervalos de tiempo de 5 minutos, hasta completar un tiempo total de proceso de 40 minutos, coincidente con la obtención de la última muestra. Se obtuvieron muestras de solución acuosa tratada (refino), con el propósito de poder medir los contenidos residuales en ella de  $\text{SO}_4^-$  mediante el método espectrofotométrico señalado más adelante. Durante los experimentos se iba monitoreando en forma automática el pH sobre la suspensión que se va generando y la velocidad de giro del impulsor, parámetro que en todos los experimentos se mantuvo en 600 rpm, suficiente para lograr una buena homogeneización de la mezcla. Una vez concluidos los experimentos, se separó la solución refino final resultante de la fase sólida producida, correspondiente a la sal básica y yeso contenedora del sulfato removido durante el proceso.

b) **En los experimentos de remoción de sulfato con silicatos de calcio nano-estructurados y PAC**, se utilizó el mismo reactor señalado en el caso anterior, pero empleando cantidades controladas de silicatos de calcio nano-estructurados y PAC. Estos experimentos se realizaron con el propósito de poder comparar si estos nano-sólidos podían o no remover sulfatos por si solos o sí con la ayuda de PAC mejoraba la remoción, desde soluciones que contienen además iones metálicos. Experimentos realizados en etapas anteriores de este proyecto de investigación confirmaron la habilidad de los silicatos de calcio nano-estructurados para remover ciertos cationes bivalentes. Experimentos exploratorios nos había informado también la posibilidad de remover sulfatos mediante adsorción sobre estos sólidos. Se realizaron experimentos de adsorción a 298 K contactando en el reactor de acrílico de la celda de flotación cantidades variables de silicatos de calcio nano-estructurados (5, 10 y 15 g) y 1,5 L de solución acuosa contenedora de sulfato presente en una concentración variable (2-10 g/L), Cu(II) y Zn(II), ambos metales en contenidos entre 100 y 200 mg/L, valores normales encontrados en muchas soluciones residuales de mina. Los experimentos se extendieron durante 40 minutos manteniendo una velocidad de agitación de 600 rpm. Muestras de solución acuosa tratada (refino) se colectaron en función del tiempo, de forma de poder determinar la concentraciones residuales en ella de  $\text{SO}_4^{=}$  mediante el método espectrofotométrico. Las concentraciones de los iones metálicos que quedaron sin ser removidas, se determinaron mediante espectrofotometría de absorción atómica en el equipo Perkin Elmer 3110, empleando una llama aire/acetileno y en las longitudes de onda anteriormente señaladas.

c) Se realizaron también **experimentos de abatimiento de sulfato desde las soluciones acuosas tratadas mediante remoción conjunta con cal, PAC y silicatos de calcio nano-estructurados**. Los experimentos se realizaron a 298 K contactando en el reactor de acrílico de 2 litros de la celda de flotación, cantidades variables de silicatos de calcio nano-estructurados (5, 10 y 15g), cantidades variables cal y de PAC y 1,5L de solución acuosa contenedora de sulfato, Cu (II) y Zn (II). Estos experimentos también se realizaron en la celda de flotación

empleando el impulsor de turbina a 600 rpm, durante 40 minutos. Se estudió el efecto de algunas variables que afectan el proceso de eliminación de  $\text{SO}_4^{=}$ , manteniendo constante una cantidad fija de cal y silicatos de calcio nano-estructurados, en una proporción óptima establecida en los primeros experimentos, variando posteriormente la dosificación de PAC. El objetivo de estos experimentos fue estudiar el uso conjunto del NCaSil y el empleo de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y poli-cloruro de aluminio en la remoción del anión sulfato.

### **3.3.2 Determinación de ion sulfato en las soluciones acuosas**

La cuantificación del ion sulfato en las diversas soluciones acuosas empleadas o resultantes en este estudio se llevó a cabo en forma directa mediante el método de espectrofotometría UV-Visible mediante la reacción con cloruro de bario, a una longitud de onda de 420 nm. Esta metodología consiste en agregar a 50 mL de una solución con sulfato contenida en un matraz Erlenmeyer, 6 mL de una solución acondicionadora que consiste en una mezcla de ácido clorhídrico y cloruro de sodio y 2 mL de una solución que es una mezcla de etanol absoluto y glicerol. Luego de ello se agregan 300 mg de cloruro de bario anhidro grado analítico, a continuación se agita la solución por 1 minuto y se deja otros 5 minutos la mezcla en reposo, procediendo posteriormente a la medición espectrofotométrica. Con respecto a la solución de acondicionamiento cabe destacar que ella se utiliza con el fin de estabilizar los microcristales de sulfato de bario que se forman durante la reacción y así con ello lograr una medición estable. Es importante señalar que esta metodología empleada es muy similar a la metodología empleada en etapas anteriores de esta investigación <sup>[16]</sup>.

La determinación antes mencionada se basa en determinar el ion sulfato a través de un método que mide la turbidez de la solución analítica generada al reaccionar el anión medido con  $\text{BaCl}_2$ , dada la formación de la sal insoluble  $\text{BaSO}_4$  de acuerdo a la siguiente reacción:



El método tiene una buena linealidad en el rango de concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  entre los 0 mg/L y los 40 mg/L, calculándose el contenido de sulfato en la solución acuosa de acuerdo a:

$$\text{SO}_{4t} = \left[ \frac{\text{Abs} - I_{CC}}{m_{CC}} \right] \cdot \text{FD} \quad [6]$$

Donde  $\text{SO}_{4t}$  representa la concentración de sulfato a tiempo  $t$ ,  $\text{ABS}$  la absorbancia medida en la muestra de sulfato a tiempo  $t$ ,  $I_{CC}$  es el intercepto de la curva de calibración,  $m_{CC}$  la pendiente de la curva de calibración y  $\text{FD}$  corresponde al factor de dilución de la muestra de sulfato. A su vez, el rendimiento de remoción de sulfato se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\%R_{\text{SO}_4} = \left[ \frac{\text{SO}_4^0 - \text{SO}_4^t}{\text{SO}_4^0} \right] \cdot 100\% \quad [7]$$

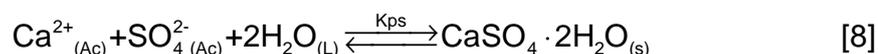
Donde  $\%R_{\text{SO}_4}$  representa el porcentaje de remoción de sulfato calculado en base al contenido inicial del anión en solución,  $\text{SO}_4^0$ , y su concentración a un tiempo  $t$  cualquiera,  $\text{SO}_4^t$ .

## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Resultados Experimentales Mediante Tratamiento con cal y PAC

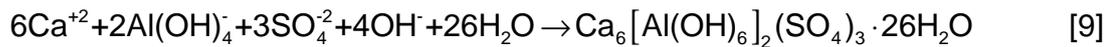
Los resultados experimentales relativos al proceso de remoción de sulfato que a continuación se detallan y analizan están relacionados con las reacciones químicas fundamentales que gobernarían el proceso. La primera de ellas tiene relación con la formación de yeso y otra con la formación de etringita.

a) Reacción de formación de yeso: En esta reacción el anión sulfato reacciona con el catión calcio para formar el yeso, el cual corresponde al sulfato de calcio dihidratado, de acuerdo a la siguiente reacción [17]:

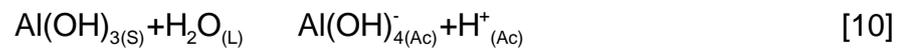


Esta reacción química ampliamente conocida y basada en el empleo de cal, insumo de bajo costo, presenta sin embargo varias dificultades operativas en el tratamiento de remoción de sulfato desde aguas de mina. Por lo pronto la dispersión de la cal sólida o su correspondiente suspensión en soluciones acuosas es compleja, tiende a re-aglomerarse, lo que hace necesario el empleo de agitadores y difusores mecánicos de alta potencia. La incompleta disolución de cal es además un tanto exotérmica, lo que genera algunas dificultades. Pero además, y esto es lo más importante, la eficiencia de remoción es baja, generalmente no superior al 50%, produce precipitados más bien coloidales difíciles de separar, presentando el yeso una solubilidad mediana que tiende a re-disolverse impidiendo una remoción mayor.

b) Reacción de formación de etringita: esta reacción que rige el proceso de abatimiento de sulfato propuesto en esta Memoria, se basa en la reacción del anión sulfato con las especies de  $\text{Al}^{+3}$  en medio básico, generando una sal insoluble del tipo sulfoaluminato de calcio de acuerdo a la siguiente reacción química:



La especie  $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  corresponde a una sal básica muy insoluble, voluminosa, de alto peso molecular, que precipita generando un sólido no tan coloidal, más fácil de decantar y separar <sup>[18]</sup>. En esta reacción el componente fundamental es el anión aluminato  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  derivado del poli-cloruro de aluminio, reactivo floculante empleado en este estudio y de amplio uso en tratamiento de aguas. La especie aniónica de aluminio se generaría mediante la siguiente reacción de equilibrio químico de hidrólisis <sup>[19]</sup>:



Con respecto a esta reacción de hidrólisis, es necesario destacar que la generación del anión aluminato está condicionada por el factor pH de la solución acuosa en la cual se forma, tal como se presenta en la Figura 3.

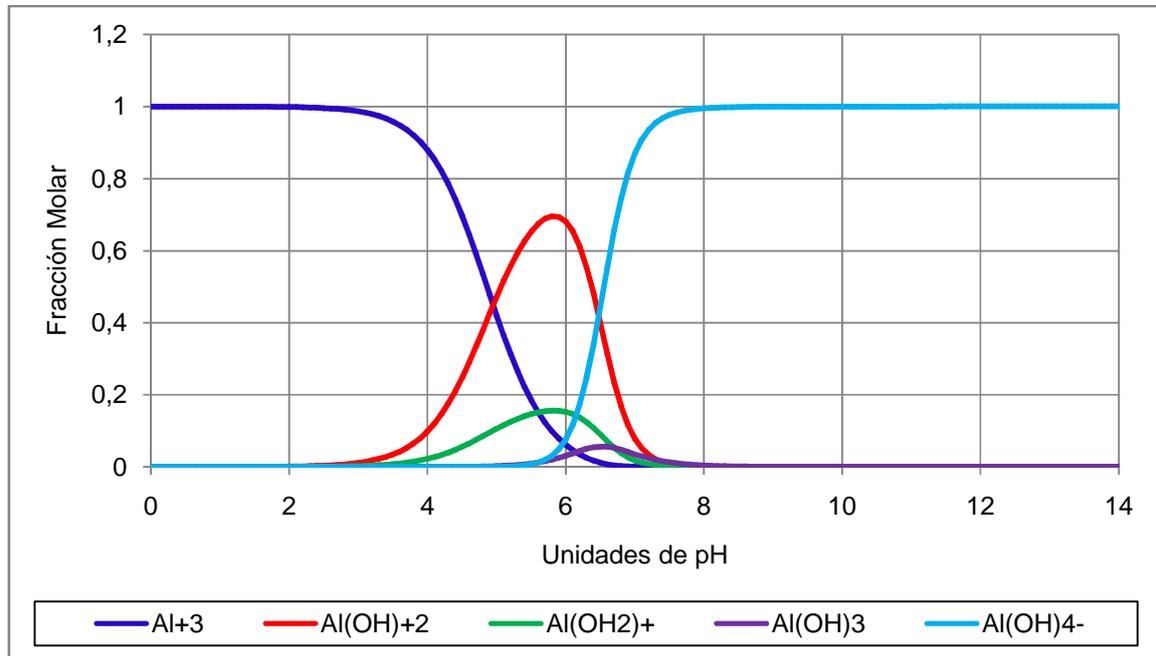


Figura3. Especies de aluminio en solución acuosa a diferentes pH.

En la Figura 3 queda de manifiesto que la formación de etringitase genera a un pH suficientemente alto lo que permite la formación del anión aluminato y que posibilite la presencia en el medio de una suficiente cantidad de iones hidroxilos OH<sup>-</sup> que sean capaces de neutralizar los protones generados en la hidrólisis del hidróxido de aluminio.

c) Reacción de formación de la sal de Friedel: una de las posibles reacciones químicas no deseadas que ocurrirían en la matriz química del proceso propuesto, es debido a la reacción entre la etringita y el exceso de anión cloruro presente en el medio, la cual daría paso a la formación de la sal de Friedel, de acuerdo a la siguiente reacción química [20]:



La especie  $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2 \cdot (\text{Cl})_6$ , correspondiente a la sal de Friedel si bien es insoluble, su formación afecta la eficiencia de remoción de sulfato [21], pues tal como se observa en la ecuación [10], se libera este anión a la solución aumentando por tanto el consumo de poli-cloruro de aluminio. Por ende es de notable importancia controlar en forma estequiométrica la adición del reactivo PAC, respecto a la concentración de sulfato de la solución a tratar, evitando emplear excesos del reactivo formador de la etringita.

La exposición y análisis de los resultados obtenidos en el proceso de remoción de ion sulfato mediante la metodología propuesta la dividiremos en tres partes, de acuerdo al contenido de este anión en las soluciones acuosas a tratar:

- a) Solución acuosa con contenido de sulfato de 2 g/L
- b) Solución acuosa con contenido de sulfato de 5 g/L
- c) Solución acuosa con contenido de sulfato de 10 g/L.

#### 4.1.1 Remoción de sulfato para soluciones acuosas con 2 g/L inicial

En estos experimentos se prepararon 2 litros de solución acuosa en un matraz aforado ajustando su contenido inicial en 2 g/L de anión sulfato. De esta solución se trasvasiaban 1,5 litros de esta solución al reactor de 2 L en la celda de flotación, programándose en el equipo las siguientes condiciones operacionales: 600 rpm de velocidad de agitación, tiempo de proceso de 40 minutos con un período de acondicionamiento de 15 minutos y un intervalo de muestreo de 5 minutos. En cada uno de los experimentos se adicionó la dosificación respectiva de cal y poli-cloruro de aluminio. De acuerdo a lo indicado en la sección anterior, la cantidad de cal agregada en los experimentos fue superior al valor estequiométrico para formar la sal de yeso, dado la estructura de la sal básica etringita formada en el proceso estudiado. En la siguiente expresión se presenta el cálculo respectivo de cal mínima a utilizar en la celda de reacción.

$$m_{\text{Cal}} = 0,77 \cdot C_{\text{SO}_4} \left[ \frac{\text{g}}{\text{L}} \right] \cdot V_{\text{R}} [\text{L}] \quad [12]$$

Donde  $C_{\text{SO}_4}$  corresponde a la concentración inicial de sulfato en la solución acuosa a tratar expresada en g/L y  $V_{\text{R}}$  corresponde al volumen de solución a tratar en cada experimento. En la Tabla 2 se presenta un cuadro resumen con las dosificaciones utilizadas en los diferentes experimentos considerados en esta parte del estudio.

**Tabla 2: Dosificación de Reactivos Utilizados en los Experimentos de Remoción**

Experimento	Masa Cal, g	Masa PAC, g	Razón PAC/Cal
1	4,342	0	0
2	4,340	1,450	1/3
3	4,341	2,172	1/2
4	4,342	4,343	1/1
5	4,342	8,683	2/1
6	4,341	13,024	3/1

A continuación en la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos en ellos, indicando la variación del ion sulfato en función del tiempo, en experimentos en que se varió la razón PAC/Cal entre los valores 1/3 a 3/1, incluyendo a manera de control y comparación, otra experiencia en la cual sólo se utilizó cal. Adicionalmente y en forma complementaria se presenta en la Figura 4 los resultados obtenidos de la cinética de remoción de  $\text{SO}_4^{2-}$  con estas mezclas de cal y poli-cloruro de aluminio.

**Tabla 3: Remoción de Sulfato en Función de la Razón PAC/Cal**

Razón PAC/CAL						
Tiempo, Min	Solo Cal	1/3	1/2	1/1	2/1	3/1
0	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
15	1,488	0,713	0,560	0,216	0,187	0,254
20	1,554	0,618	0,522	0,302	0,207	0,350
25	1,516	0,637	0,589	0,207	0,197	0,398
30	1,468	0,732	0,684	0,245	0,092	0,293
35	1,334	0,627	0,398	0,283	0,226	0,417
40	1,392	0,598	-	0,302	0,207	0,417

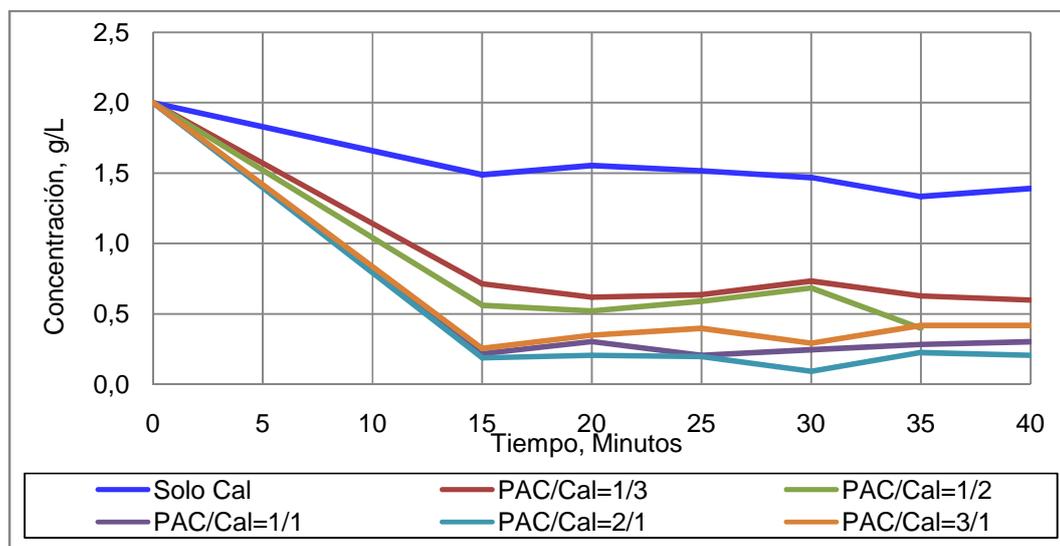


Figura4. Cinética de remoción de sulfato con PAC/Cal desde soluciones con 2g/L  $\text{SO}_4^{2-}$

Es claro que ocurre una importante reducción del contenido de sulfato en los refinos que se forman, alcanzándose en todos los casos concentraciones de sulfato menores a 1 g/L, valor que corresponde al máximo contenido de emisión

que fija la norma ambiental. El proceso es relativamente rápido, obteniéndose mejores resultados en general cuando la proporción de PAC es superior a la de cal. Queda también claro que la cal por sí sola no es capaz de remover sulfato en forma suficiente. Como una forma de ir analizando el mecanismo de reacción que gobernaría el proceso, el cual está basado en la formación de la sal básica etringita, durante los experimentos se procedió a monitorear en línea la variación de la acidez de la solución acuosa que se iba produciendo en el tiempo. En la Figura 5 se presentan los resultados obtenidos, quedando de manifiesto la rápida alcalinización que ocurre en el medio en función de los reactivos adicionados, valores que tienden a mantenerse constantes hasta el final de la reacción.

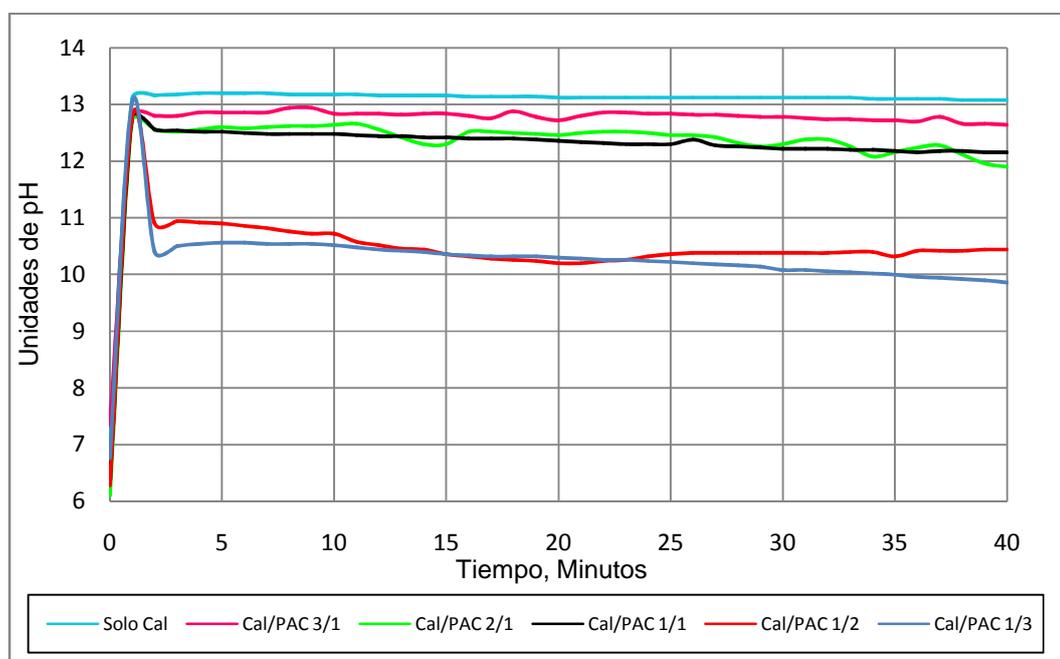


Figura5. Variación del pH de la solución acuosa durante el proceso

#### 4.1.2 Remoción de Sulfato para Soluciones Acuosas con 5 g/L inicial

En estos experimentos se siguió la misma metodología experimental señalada en la sección anterior, pero partiendo de soluciones acuosas que contenían una concentración de 5 g/L de anión sulfato. Se efectuaron experimentos variando también la razón PAC/Cal en el mismo rango, utilizando igualmente una dosificación de cal en exceso, estimada de acuerdo a la ecuación [11] antes señalada. En la Tabla 4 se presenta la dosificación de reactivos empleada en esta parte del estudio. En todos ellos se mantuvo constante la cantidad de cal utilizada variando la dosificación de poli-cloruro de aluminio utilizada. Análogamente a lo señalado en la sección anterior, a continuación se presentan en la Tabla 5 y en la Figura 6 los resultados obtenidos.

**Tabla 4: Dosificación de Reactivos Utilizados en los Experimentos**

Experimento	Masa Cal, g	Masa PAC, g	Razón PAC/CAL
1	12,065	0	0
2	12,060	4,023	1/3
3	12,061	6,031	1/2
4	12,060	12,060	1/1
5	12,064	24,118	2/1
6	12,062	36,183	3/1

**Tabla 5: Remoción de Sulfato desde Soluciones Acuosas con 5 g/L de Sulfato**

Razón PAC/CAL						
Tiempo, Min	Solo Cal	1/3	1/2	1/1	2/1	3/1
0	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000
15	4,130	2,019	1,012	0,056	0,085	0,791
20	3,887	1,799	1,085	0,000	0,000	0,696
25	3,813	1,887	0,990	0,000	0,000	0,813
30	3,549	1,982	1,166	0,078	0,085	0,843
35	3,527	1,887	1,056	0,056	0,027	0,821
40	3,615	1,732	1,012	0,019	0,063	0,813

En la Tabla 5 se presenta la variación del contenido de sulfato residual en la solución tratada en función del tiempo y para los diferentes experimentos realizados. Se observa en la Tabla 5 como en la Figura 6, que a pesar de contener estas soluciones acuosas una concentración de sulfato mucho mayor (5 g/L), pero habitual de encontrar en muchas aguas de minas o en soluciones residuales, es posible bajo ciertas condiciones obtener soluciones tratadas con niveles del anión bajo la norma ambiental, en particular cuando la razón PAC/Cal se varió entre 1/1 y 2/1. Es claro que un exceso de PAC respecto a la cantidad de cal empleada genera un cierto grado de re-disolución del sulfato en la fase acuosa tratada.

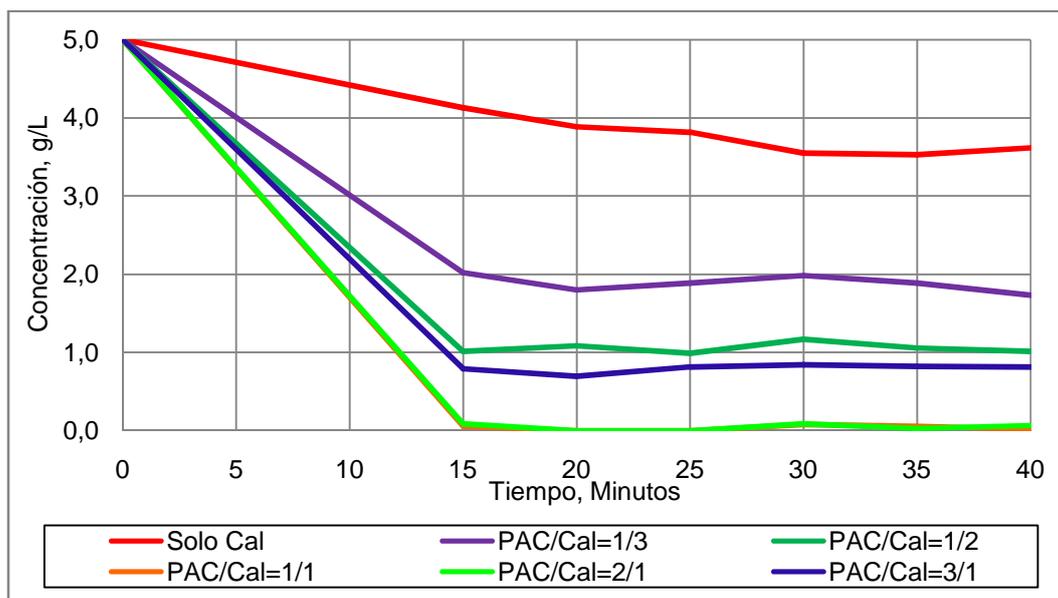


Figura 6. Cinética de remoción de sulfato con PAC/Cal, soluciones con 5 g/L  $\text{SO}_4^{2-}$

De igual manera, en estos experimentos se fue monitoreando en la celda de flotación la acidez de la solución acuosa generada en el tiempo constatándose que se generan rápidamente soluciones fuertemente básicas, superiores incluso a los valores alcanzados con cal.

#### 4.1.3 Remoción de Sulfato para Soluciones Acuosas con 10 g/L inicial

En muchas soluciones reales de la minería, incluyendo drenajes ácidos de mina es posible encontrar contenidos de sulfato superiores a los 15 g/L y con una alta carga de metales pesados disueltos [22], dada la acidez existente. Es por esto que se diseñó en esta Memoria verificar la posibilidad de abatir sulfato desde soluciones cuyo contenido del anión fuese del orden de 10 g/L. Los experimentos se efectuaron siguiendo exactamente las mismas condiciones experimentales que la de los casos anteriores, es decir se trató 1,5 litros de solución en la celda de flotación, manteniendo una velocidad de agitación de 600 rpm durante 40 minutos y empleando un exceso de cal por sobre el valor estequiométrico para formar el sulfato de calcio. En la Tabla 6 se presentan las cantidades de los diferentes reactivos utilizados en las experiencias.

**Tabla 6: Masa de Reactivos Utilizados en los Experimentos**

Experimento	Masa Cal, g	Masa PAC, g	Razón PAC/Cal
1	24,118	0	0
2	24,117	8,043	1/3
3	24,120	12,061	1/2
4	24,120	24,121	1/1
5	24,120	48,240	2/1
6	24,122	72,350	3/1

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 7 y en la Figura 7, en función del tiempo de proceso y de la razón PAC/Cal empleada.

**Tabla 7: Remoción de Sulfato desde Soluciones Acuosas con 10 g/L de este Anión**

Razón PAC/Cal						
Tiempo, Min	Solo Cal	1/3	1/2	1/1	2/1	3/1
0	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000
15	5,174	3,931	3,100	0,218	0,034	0,571
20	5,710	4,446	2,938	0,152	0,063	0,372
25	5,504	4,115	2,960	0,210	0,115	0,490
30	5,607	4,159	2,990	0,299	0,034	0,453
35	4,872	4,482	2,902	0,284	0,049	0,416
40	5,527	3,269	2,622	0,122	0,115	0,512

Es claro que incluso para contenidos tan altos de sulfato, su abatimiento con cal y poli-cloruro de aluminio mediante la formación de la sal etringita es posible. Obviamente a medida que aumenta la concentración de sulfato en la solución acuosa a tratar, se requiere una mayor cantidad de PAC y cal respectivamente. De los resultados expuestos se infiere que rápidamente se logran obtener soluciones tratadas cumpliendo la normativa ambiental, para razones PAC/Cal por sobre 1/1.

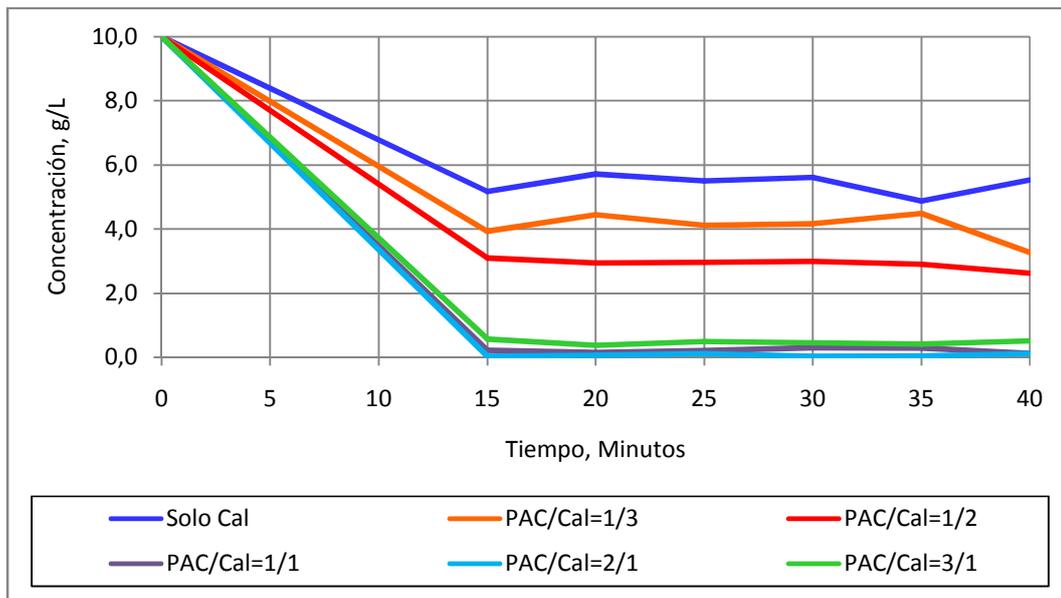


Figura 7. Cinética de remoción de sulfato con PAC/Cal desde soluciones con 10 g/L  $\text{SO}_4^{2-}$

Es claro también que la cal por sí sola no es una alternativa aplicable, obteniéndose en todos los casos refinados con contenidos de sulfato superiores a 1 g/L. Se observó igualmente en todos estos experimentos que la decantabilidad de los precipitados de etringita era más eficiente, de menor consistencia coloidal, que los logrados sólo con cal, reactivo con el cual se generan precipitados de yeso muy difíciles de separar en forma natural. Esto es explicable dada la naturaleza coagulante del poli-cloruro de aluminio. Corresponde indicar que obviamente el empleo de sólo PAC, sin cal, no permite formar una especie precipitable de los iones sulfato. Se observó también una variación similar de la acidez de las soluciones acuosas que se van generando respecto a la de los experimentos anteriores. En estos experimentos se obtuvo una óptima remoción de sulfato, proceso explicable a que estarían involucrados en él, tanto factores termodinámicos como cinéticos dados por la formación de yeso y la etringita, la sal básica que permite una remoción cuantitativa. Se observa en los resultados experimentales alcanzados un mayor rendimiento de remoción de sulfato al utilizar una razón de PAC/Cal=1/1, proporción en la cual se formaría la mayor cantidad de etringita al existir contenidos de PAC apropiados respecto a la alcalinización con

cal. Al ir aumentando la masa de PAC agregado a la solución acuosa a tratar, se aumenta negativamente e innecesariamente la concentración de cloruro en la solución acuosa tratada. De acuerdo a la reacción química planteada en la ecuación [10], se observa que ante un exceso de cloruro en el medio, este ion desplaza el sulfato de la etringita formando una sal insoluble llamada sal de Friedel, redisolviendo contenidos importantes de sulfato. Por tanto podemos desprender de estos resultados, que la mezcla Cal/PAC es una removedora eficiente de sulfato, la cual debe ser empleada en una proporción adecuada, como también se requiere de una dosis apropiada de cal que asegure la formación de la etringita e impulse la acidez del medio hacia rangos básicos.

#### 4.2 Síntesis y Caracterización de Silicatos de Calcio nano-estructurados

Empleando la metodología seguida en etapas anteriores de este proyecto de investigación e indicada en la sección experimental de esta Memoria, se procedió a sintetizar silicatos de calcio nano-estructurados empleando una velocidad de agitación de 1000 rpm durante la adición del  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  líquido a la mezcla de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  suspendido en agua y una solución de HCl al 33 %. En el experimento, la mezcla de reacción se decantó por 48 horas, procediendo después a filtrar los sólidos obtenidos, lavándolos permanentemente con agua y en algunos casos también con etanol absoluto. Finalmente, el sólido húmedo obtenido se secó a 383 K, observándose una buena dispersión entre las partículas obtenidas. La ecuación [12] corresponde a una de las reacciones químicas propuestas en la síntesis de este silicato nano-estructurado, la cual procedería de acuerdo a la reacción de 1 mol de ion calcio (II) y 1 mol de silicato de sodio para formar 1 mol de silicato de calcio [23].



La estructura del silicato de calcio obtenido, en rigor puede variar, en función de la proporción de los reactantes utilizados, incluyendo la masa de agua

participante y las condiciones del proceso de preparación. Una de las sales básicas de silicatos de calcio más probables es la que se obtiene cuando los subíndices  $x$  e  $y$  en la ecuación [12] son iguales a 2, generando una estructura del tipo  $\text{CaSiO}_2(\text{OH})_2$ . Sin embargo, existen otras opciones de estructuras [24], las cuales corresponde revisar con detención en una etapa posterior de este estudio. Asumiendo sin embargo, que la ecuación anterior, como una de las más probables, es posible obtener el rendimiento del proceso, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$RS_{NC} = \frac{m_{NC}}{m_{NCT}} \cdot 100 \quad [\%] \quad [13]$$

Donde  $RS_{NC}$  representa el rendimiento de la síntesis en % del silicato de calcio nano-estructurado obtenido,  $m_{NC}$  la masa de silicato de calcio nano-estructurado obtenido y  $m_{NCT}$  la masa de silicato de calcio nano-estructurado teórico a obtener, ambos valores medidos en gramos. Empleando la masa de reactivos indicados en la Tabla 1, se obtuvieron 390,74 g de silicato de calcio lo que representa un rendimiento del 70,4 %.

Para su caracterización, en primer término se procedió a obtener micrografías de los silicatos de calcio nano-estructurados obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Figura 8 se presentan las micrografías de silicatos de calcio nano-estructurados sintetizados a 2000 rpm logradas con el microscopio electrónico de barrido modelo JEOL JSM-25SII, observándose que los silicatos preparados presentan estructuras más bien amorfas y de porosidad media.

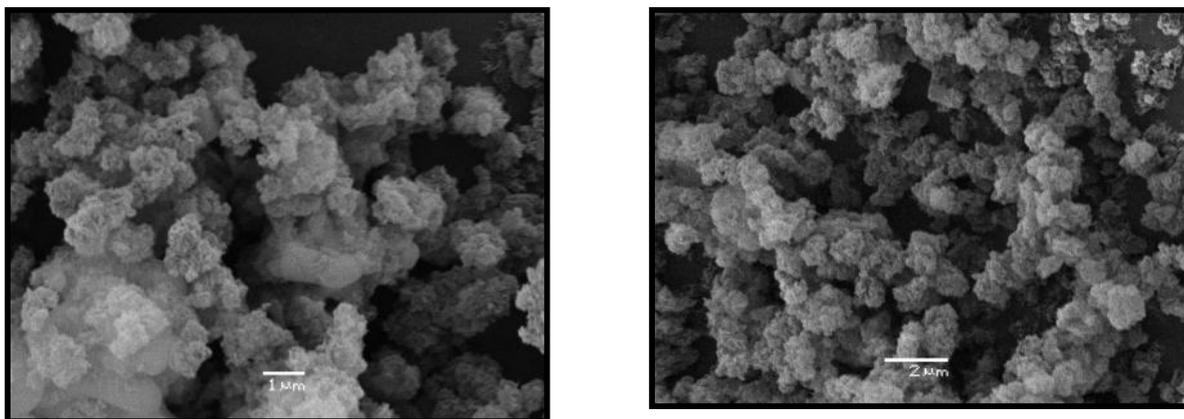


Figura8. Micrografías SEM de los silicatos de calcio preparados a 6000 rpm

Análisis mediante resonancia magnética nuclear NMR  $^{29}\text{Si}$  realizados en la Universidad de Victoria en Wellington, Nueva Zelanda, por el grupo del Dr. Thomas Borrmann, investigador extranjero participante del proyecto Fondecyt en cuyo marco se desarrolla esta Memoria<sup>[25]</sup>, confirmaron la presencia de nano-capas de silicatos de espesor del orden de 10-20 nm y con diámetros entre 80-100 nm. Su estructura correspondería a *wollastonita* ( $\text{CaSiO}_3$ ), de color blanco, consistente en un esqueleto de placas tetraédricas de silicato con iones calcio y grupos silanoles, sitios de enlace para las especies iónicas a remover, tal como se observa en la Figura9

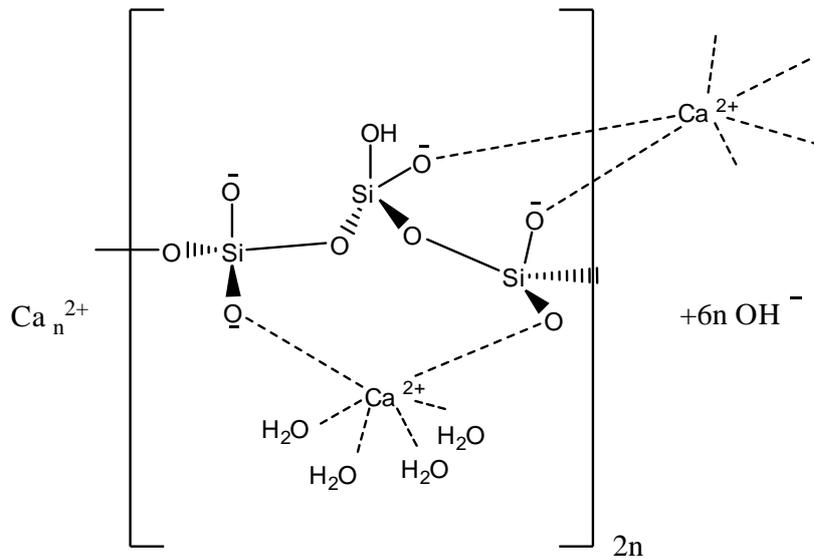


Figura 9. Estructura del silicato de calcio obtenido

Análisis efectuados con el equipo MalvernSizer para determinar la distribución de tamaño de partículas indicaron para silicatos de calcio nano-estructurados sintetizados tanto a 2000 rpm como a 6000 rpm una distribución de tamaño similar, variando los tamaños de partícula en un rango entre 1 y 20 $\mu$ m, tal como se muestra en la Figura 10. Los análisis efectuados mediante sorptometría de N<sub>2</sub> indicaron que se obtienen partículas de tamaños muy pequeños y que poseen efectivamente una estructura interna nano-dimensionada. En la Tabla 8 se observa que tanto las nano-estructuras sintetizadas a 2000 rpm como a 6000 rpm presentan volúmenes de poro, diámetros de poro y valores de superficie BET en el mismo rango.

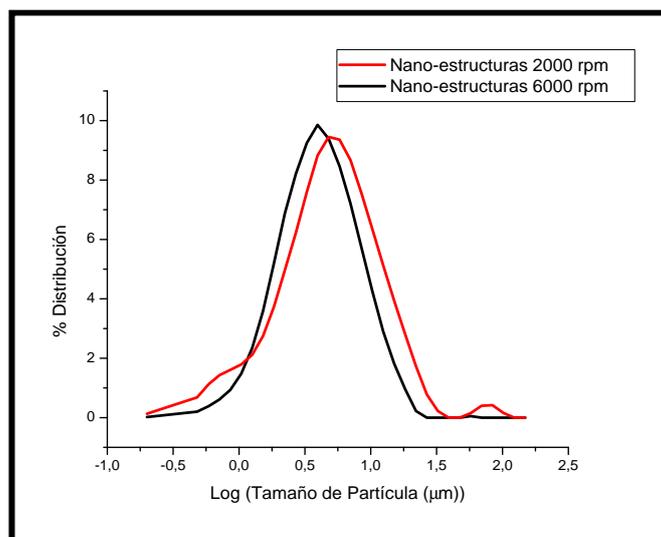


Figura 10. Tamaño de partículas de silicatos de calcio nano-estructurados

**Tabla 8. Análisis de Porosimetría mediante Sorptometría de N<sub>2</sub>**

	Volumen total de Poro [ $cm^3/g$ ]	Diámetro Poro Promedio [ $nm$ ]	$S_{BET}$ [ $m^2/g$ ]
NS sintetizados a 2000 rpm.	1,544	23,600	262
NS sintetizados a 6000 rpm.	0,785	15,800	198

A su vez, y como una forma de verificar si los silicatos de calcio nano-estructurados obtenidos presentan algún grado de cristalinidad, se procedió a obtener difractogramas de rayos X de ellos, en un equipo difractómetro Bruker D8 Advance, provisto de un *software* para análisis de datos y una base de datos PDF-2 para polvos cristalinos. Los difractogramas obtenidos indicaron que los silicatos de calcio son básicamente amorfos, sin embargo se observó en los difractogramas la presencia de  $Ca_2SiO_4$ , lo que confirma la síntesis de los compuestos deseados. Se observa que esta estructura corresponde a la formación del silicato correspondiente al ácido orto-silícico  $H_4SiO_4$  y no necesariamente la del más común  $H_2SiO_3$ . Se observó también la presencia de calcita y vaterita ( $CaCO_3$ ), debido probablemente a su presencia como impureza

habitual en las soluciones o en los reactivos de silicato de sodio. En otros difractogramas se detectó también la presencia de halita (NaCl), debido probablemente a impurezas de las materias primas empleadas en la síntesis de los silicatos de calcio, aunque podría deberse a la formación de esta sal en la síntesis del compuesto durante la reacción entre HCl y el silicato de sodio. En la Figura 11 se presentan las principales señales.

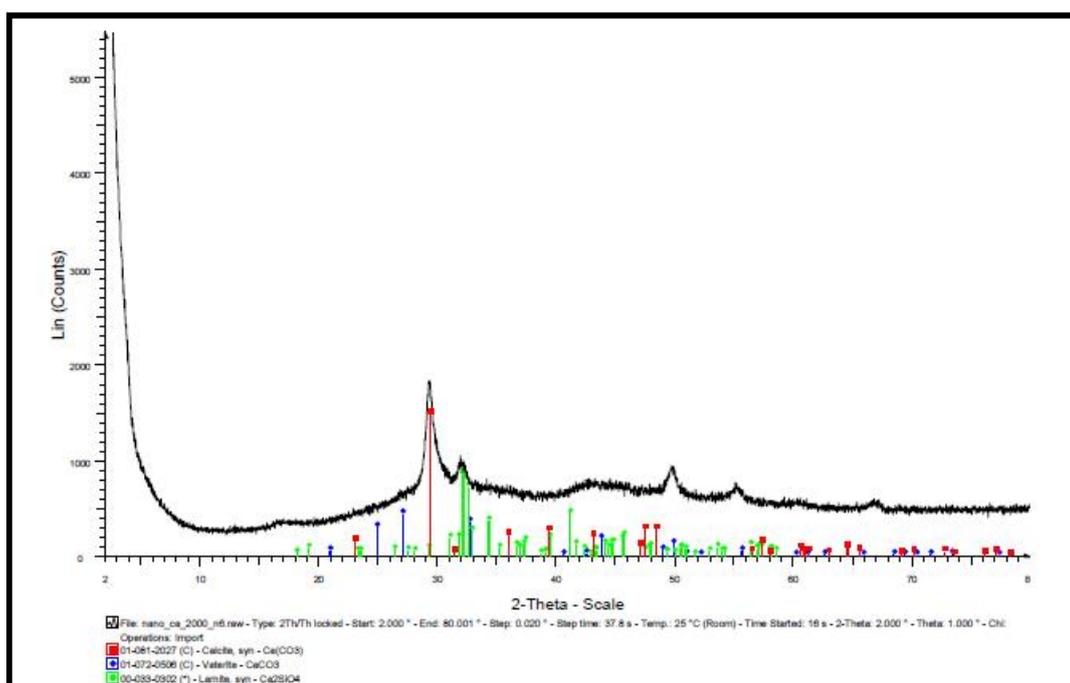


Figura 11. Difractograma de silicato de calcio nano-estructurado obtenido a 6000 rpm

### 4.3 Resultados Experimentales mediante tratamiento con silicatos de calcio nano estructurados y poli-cloruro de aluminio

Una vez sintetizados y caracterizados los silicatos de calcio nano-estructurados se procedió a diseñar varios experimentos de remoción de sulfato mediante este compuesto y a partir de soluciones acuosas que además contienen metales pesados habitualmente encontrados en aguas de mina. Específicamente se trataron soluciones ácidas contenedoras de Cu(II) y Zn(II) y con niveles de sulfato similares a los encontrados en riles derivados de la industria minera. El pH de estas soluciones se varió entre 2 y 3, con contenidos de Cu(II) de 200 mg/L, 100 mg/L de Zn(II) y contenidos de sulfato entre 2 y 5 g/L. Los experimentos se realizaron en la celda de flotación, manteniendo una velocidad de agitación de 600 rpm durante 40 minutos de proceso.

En los primeros experimentos se trató una solución de 5 g/L de ion  $\text{SO}_4^{2-}$  empleando una cantidad fija de silicato de calcio nano-estructurado y dosificaciones variables de PAC. En la Tabla 10 se presentan las características de los reactivos empleados. El objetivo de estos experimentos era comprobar la eventual eficiencia de la remoción de sulfato sin emplear cal y reemplazándola por el silicato de calcio.

**Tabla 10: Características de los Reactivos Empleados**

Reactivo	Formula	PM, (g/mol)	Pureza, %
Cal	$\text{Ca(OH)}_2$	74,090	96
PAC**	$\text{Al}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_3$	211,330	70
Sulfato de sodio	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	142,040	99
Sulfato de cobre	$\text{CuSO}_4$	159,620	99
Sulfato de zinc	$\text{ZnSO}_4$	161,470	99
Ácido sulfúrico	$\text{H}_2\text{SO}_4$	98,080	96

\*\*Con respecto al poli-cloruro de aluminio (PAC) cabe destacar que posee una baja pureza ya que es un reactivo industrial en el cual el porcentaje restante corresponde a óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) el cual también participa en la reacción de

remoción de sulfato, tal como se explica más adelante. A su vez, en la Tabla 11 se muestran las cantidades de reactivos utilizados, cuando se trató una solución acuosa que contiene 5 g/L de sulfato, sin emplear cal como alcalinizante. En la Figura 12 se muestran los resultados alcanzados de remoción de sulfato en el tiempo en experimentos realizados empleando diferentes proporciones de PAC y n-silicatos de calcio.

**Tabla 11: Reactivos Empleados en Solución que Contiene 5 g/L de Sulfato**

Experimento	NCaSil, g	PAC, g	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , g	ZnSO <sub>4</sub> ,g	CuSO <sub>4</sub> , g
1	15,03	0	9,577	0,879	1,573
2	15,02	5,01	9,581	0,881	1,580
3	15,03	7,01	9,583	0,880	1,574
4	15,02	15,01	9,573	0,884	1,577

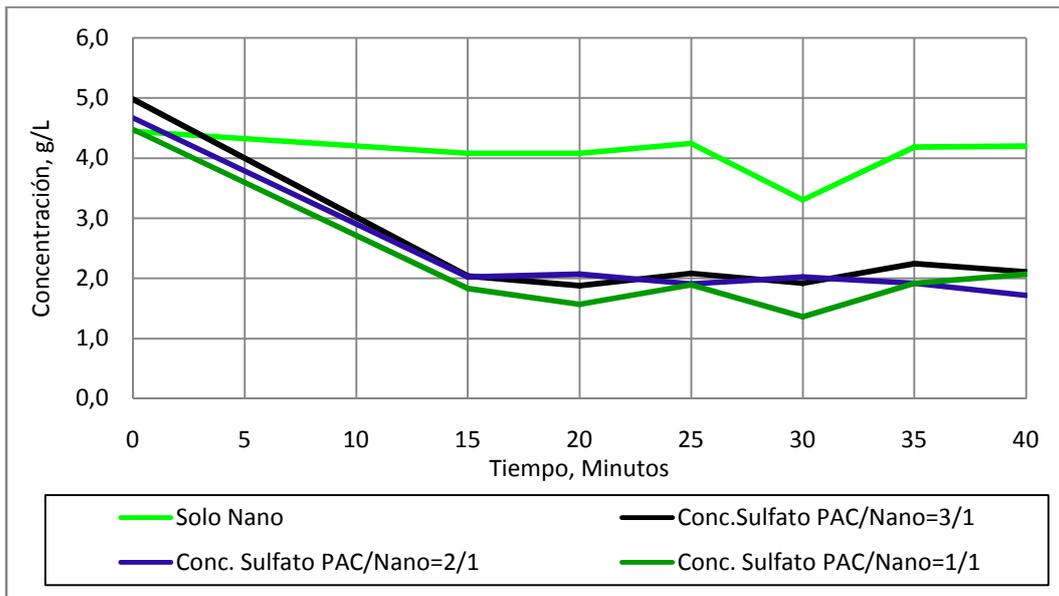


Figura 12. Remoción de sulfato en función del tiempo y de la proporción PAC/n silicato de calcio desde una solución que contiene 5 g/L de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Se observa de la Figura que los silicatos de calcio nano-estructurados por si solos no son capaces de remover sulfato en forma importante. La razón estaría en que al reaccionar con el sulfato se forma sulfato de calcio el cual no es lo suficientemente insoluble, ocurriendo un cierto grado de redisolución de esta sal en la solución refino que se va formando. El uso conjunto de estos silicatos de calcio con diferentes proporciones de PAC reducen en más del 60% el contenido de sulfato en la solución acuosa, sin embargo en las cantidades usadas, su contenido final en los refinados estaba siempre sobre lo permitido por la norma ambiental. Sin embargo los precipitados obtenidos en estos casos resultaron ser más fácilmente decantables dada su consistencia granular. Por otra parte la remoción de los cationes Cu(II) y Zn(II) fue muy eficiente, confirmándose la alta posibilidad de remover metales pesados divalentes con los silicatos de calcio nano-estructurados, debido a la presencia en su estructuras de múltiples grupos hidroxilos y del tipo poli-silanoles (-Si-OH). En las Figuras 13 y 14 se presentan sendas figuras con los resultados alcanzados para la remoción de ambos iones metálicos.

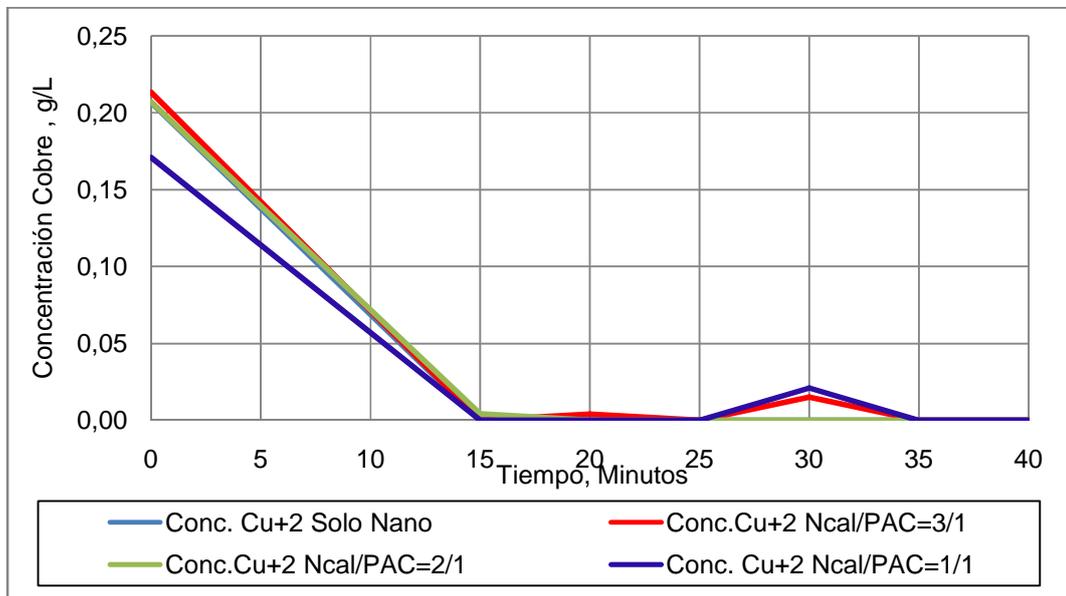


Figura 13. Remoción de Cu(II) con PAC y silicatos de calcio nano-estructurados

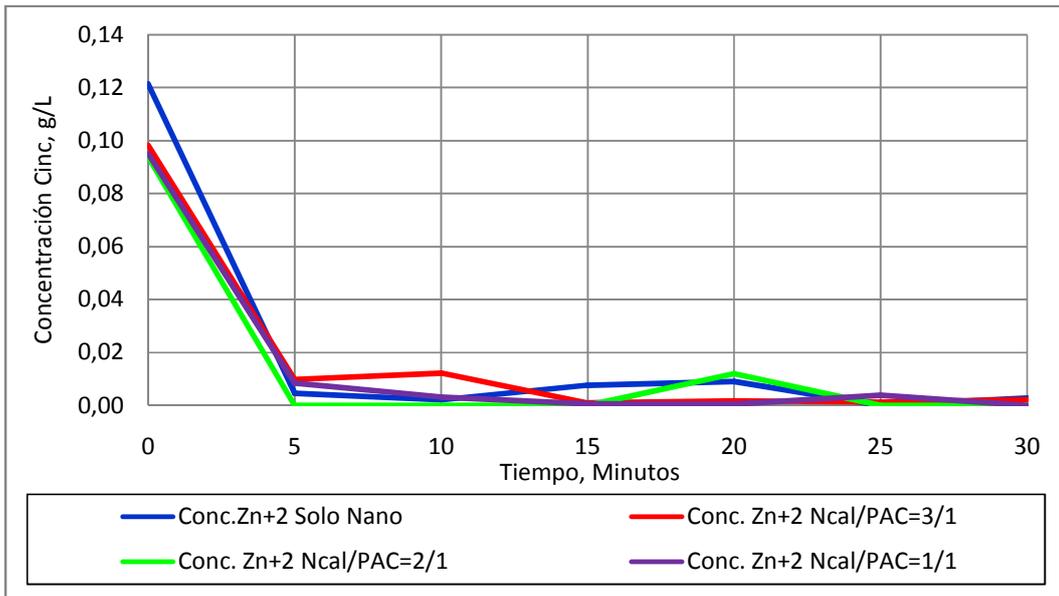


Figura 14. Remoción de Zn(II) con PAC y silicatos de calcio nano-estructurados

Podemos concluir de los resultados de esta sección, que el aporte de los silicatos de calcio nano-estructurados, si bien aportan Ca(II) para la formación de yeso y alcalinizan el medio de reacción, la remoción del ion  $\text{SO}_4^{2-}$  no es completa. Sin embargo su uso se justifica pues en la soluciones contenedoras de sulfato de la minería suelen contener además contenidos importantes de metales pesados como Cu(II) y Zn(II), los cuales son removidos muy eficientemente mediante la formación de los hidróxidos respectivos. Los átomos de calcio en el silicato serían intercambiados por los metales divalentes a remover. En etapas anteriores de este proyecto de investigación se han determinado capacidades adsorbentes de los silicatos nano estructurados de 0,75 mg Cu(II)/ mg silicato y de 0,25 mg Zn(II)/mg n-CaSiO<sub>3</sub>, muy altas respecto a otros adsorbentes naturales o sintéticos [26]. La estructura de estos silicatos correspondería a un esqueleto de platos superficiales, constituidos por silicatos tetraédricos con iones Ca(II) y grupos hidróxilos y silanoles que actuarían como sitios de enlace con los metales a remover. Como alcalinizantes serían superiores a la cal, pues actuarían como un *buffer* o tampón, manteniendo el pH en la región básica

#### **4.4 Resultados experimentales de remoción de sulfato mediante tratamiento con silicatos de calcio nano-estructurados, cal y poli-cloruro de aluminio**

Dado los resultados alcanzados en la etapa anterior, se procedió a realizar otro conjunto de experimentos de remoción de sulfato empleando tanto los silicatos de calcio nano-estructurados, poli-cloruro de aluminio y cal. El objetivo era poder verificar si es posible reemplazar parte de la cal empleada para alcalinizar el medio, por los silicatos de calcio, los cuales generan precipitados más granulares y más fáciles de separar. Los experimentos se realizaron en general, siguiendo el mismo procedimiento explicados en las pruebas anteriores. En la Tabla 12 se presentan las cantidades de reactivos empleados en la remoción de sulfato desde una solución acuosa que contiene 5 g/L del anión, cerca de 200 mg/L de Cu(II), 100 mg/L de Zn(II) y un pH inicial de 3,0 ajustado con cantidades controladas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado.

**Tabla 12: Reactivos Empleados en la Remoción de Sulfato con PAC, Cal y Silicatos de Calcio nano-estructurados**

Experimento	Cal, g	NCaSil, g	PAC, g	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , g	ZnSO <sub>4</sub> , g	CuSO <sub>4</sub> , g
1	0	7,5	0	9,581	0,880	1,573
2	7,5	7,5	7,5	9,578	0,880	1,573
3	7,5	7,5	7,5	9,583	0,881	1,573

En la Tabla 13 se presentan los resultados logrados de remoción de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en función del tiempo y en función de la proporción Cal/n-CaSiO<sub>3</sub>/PAC. Los mismos resultados se grafican en la Figura 15, estableciéndose claramente que la mezcla de cal con n-CaSiO<sub>3</sub> no es capaz de remover sulfato en niveles aceptables, confirmándose que la remoción de este anión es cuantitativa en la medida que se forma la sal básica etringita con la participación del compuesto poli-cloruro de aluminio. Sólo se requiere de una proporción cal/n-CaSiO<sub>3</sub> respecto a PAC de 1/1 para lograr una remoción casi completa del anión.

**Tabla 13: Cinética de Remoción de Sulfato con Cal/n-CaSiO<sub>3</sub>/PAC**

Razón Cal+Nano/PAC				
	Solo Cal+Nano	3/1	2/1	1/1
Tiempo, Min	Concentración de SO <sub>4</sub> g/L			
0	5,729	4,024	4,626	4,626
15	4,435	0,112	0,112	0,112
20	4,229	0,112	0,112	0,112
25	3,406	0,112	0,112	0,112
30	3,818	0,112	0,112	0,112
35	3,612	0,112	0,112	0,112
40	4,126	0,112	0,112	0,112

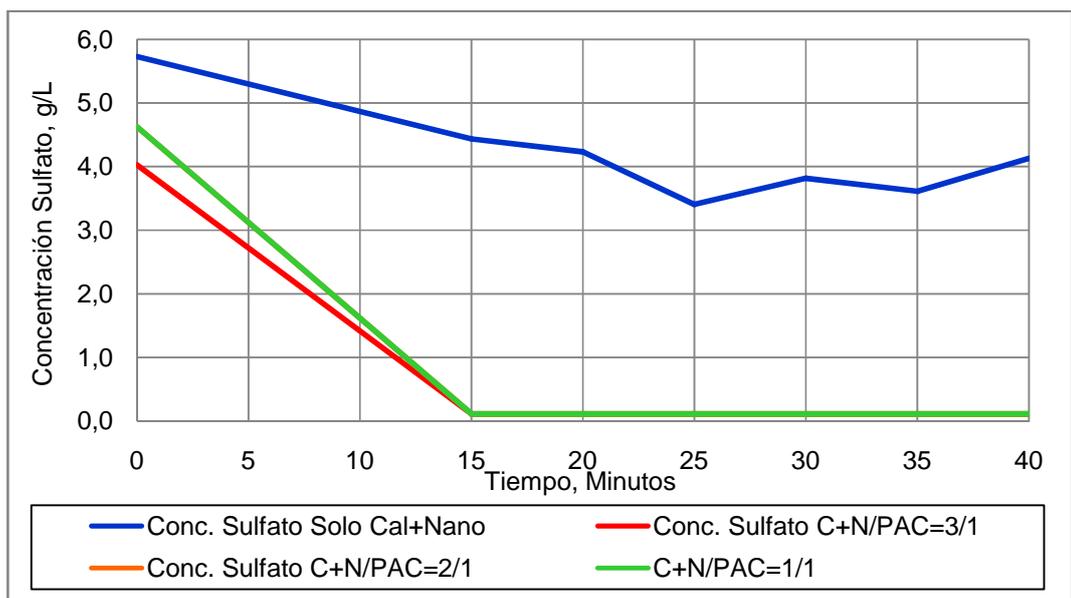


Figura 15. Remoción de sulfato mediante Cal, PAC y  $\text{CaSiO}_4$

Bajo estas condiciones de experimentación, se obtuvo igualmente una cuantitativa remoción de  $\text{Cu(II)}$  y  $\text{Zn(II)}$ , debido a la presencia de los silicatos de calcio nano-estructurados y la cal que co-ayuda a alcalinizar el medio. Los resultados se presentan en las Figuras 16 y 17 respectivamente. La presencia de ion sulfato no afecta la remoción de los metales, a pesar del grado de insolubilidad media que posee los sulfatos de cobre y cinc.

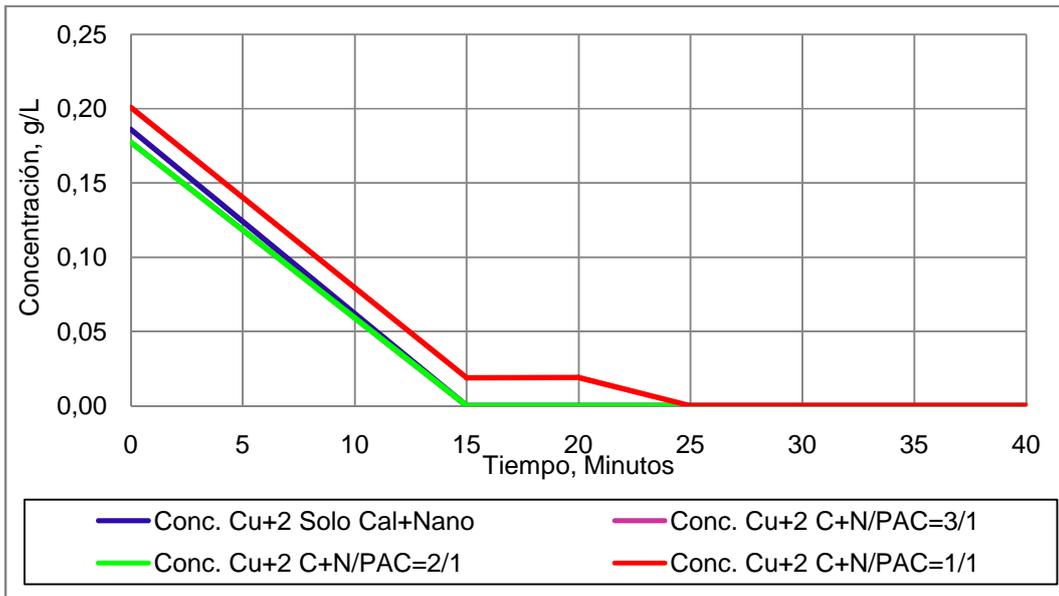


Figura 16. Remoción de Cu(II) con la mezcla Cal/n-CaSiO<sub>3</sub>/PAC

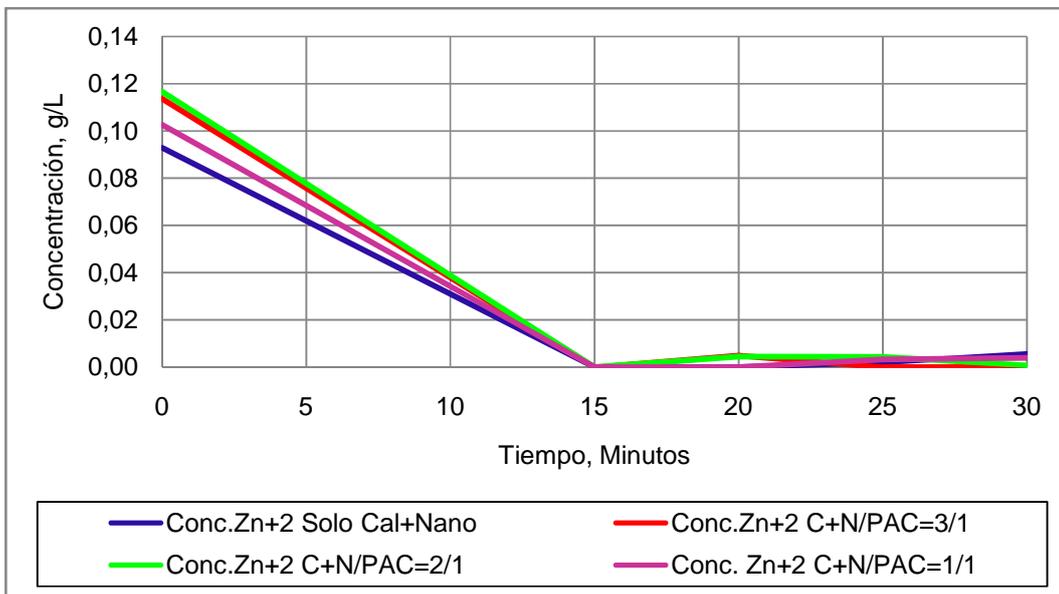


Figura 17. Remoción de Zn(II) con la mezcla Cal/n-CaSiO<sub>3</sub>/PAC

El uso conjunto de NCaSil, poli-cloruro de aluminio y cal constituye la mezcla óptima para tratar soluciones de mina con altos contenidos de sulfato y metales pesados.

La mezcla Cal/PAC remueve eficientemente los contenidos de sulfato y la presencia de silicatos de calcio nano-estructurado provoca dos efectos: a) remueve eficientemente los iones metálicos generando precipitados fáciles de separar mediante decantación o filtración convencional y b) permite reemplazar en parte la cantidad de cal a utilizar para alcalinizar el medio.

Esto es muy importante pues la disolución e integración de la cal en soluciones ácidas de mina es muy engorrosa e incompleta. Los silicatos de calcio por si solos también alcalinizan el medio, tal como se observó en los experimentos pertinentes, presentando además un gran área superficial que permite un mejor contacto con la solución a tratar, convirtiéndolo en un gran adsorbente de cationes por la presencia de grupos  $\text{OH}^-$  y  $-\text{SiOH}$  y de aniones mediante la formación de la sal de calcio respectiva.

#### **4.5 Simulación Química del Proceso Remoción de Sulfato en la Celda DAF**

Con el propósito de explicar los resultados experimentales obtenidos, se desarrolló un modelo de simulación del proceso de remoción del anión sulfato, basado en las múltiples reacciones químicas que ocurren en el proceso. El modelo se presenta además como una herramienta predictiva del proceso de remoción de sulfato realizado en forma discontinua en la celda de flotación DAF. Consideró las características y composición de la solución contenedora del sulfato y la adición controlada de reactivos químicos.

La discontinuidad del proceso permite resolver con cierta simplicidad el sistema de ecuaciones propuesto, considerando las reacciones químicas y los respectivos balances de masa, el cual utiliza las siguientes relaciones matemáticas <sup>[27]</sup>.

I Balance de masa general del sistema:

$$V_{\text{Solución},1} \cdot \rho_{\text{Solución},1} + m_{\text{Cal}} + m_{\text{PAC}} = V_{\text{solución},2} \cdot \rho_{\text{Solución},2} \quad [14]$$

Donde:

$V_{\text{Solución},1}$  = Volumen de la solución de entrada al proceso.

$\rho_{\text{Solución},1}$  = Densidad de la solución de entrada al proceso.

$m_{\text{Cal}}$  = Masa de cal agregada.

$m_{\text{PAC}}$  = Masa de PAC agregado.

$V_{\text{Solución},2}$  = Volumen de la solución de salida o final del proceso.

$\rho_{\text{Solución},2}$  = Densidad de la solución de salida o final del proceso.

A continuación se presenta el balance por componente en el reactor de trabajo.

II Balance de masa por componente al interior del reactor.

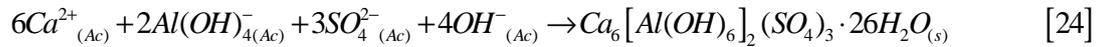
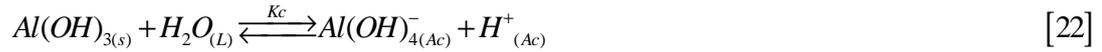
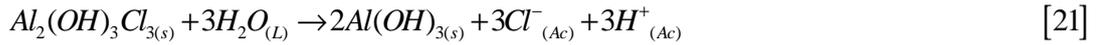
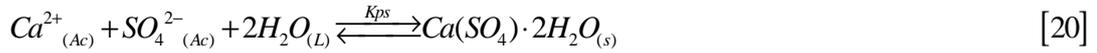
$$\sum_i m_{i,\text{Entrada}} = \sum_i m_{i,\text{Salida}} \quad [15]$$

Donde:

$m_{i,\text{Entrada}}$  = Masa del componente  $i$  en la entrada.

$m_{i,\text{Salida}}$  = Masa del componente  $i$  en la salida.

Sin embargo, previo a la resolución del sistema de ecuaciones, se debe tener en consideración todas las ecuaciones químicas probables involucradas en el cambio de concentración de sulfato, las cuales se presentan a continuación.



De acuerdo a lo indicado anteriormente, de este conjunto de ecuaciones, la ecuación [20] corresponde a la formación de yeso (sulfato de calcio dihidratado), la ecuación [24] a la formación de etringita, reacción fundamental en el proceso y la ecuación [25] corresponde a la formación de la sal de Friedel, que es la que explicaría la re-disolución parcial de la etringita y la liberación de ion sulfato a la solución resultante mediante intercambio aniónico entre el  $SO_4^{2-}$  y el ion  $Cl^-$ .

Considerando que la remoción de sulfato no es sólo un proceso de equilibrio sino también un fenómeno cinético [28], se procede a plantear las siguientes ecuaciones que representan tanto, el cambio de concentración en el tiempo del ion sulfato como la del sulfato de calcio, respectivamente:

$$\frac{dN_{SO_4}}{dt} = -k_4 \frac{N_{Ca^{2+}} N_{SO_4^{2-}}}{V} + k_4 K_{ps} N_{CaSO_4} \quad [26]$$

$$\frac{dN_{CaSO_4}}{dt} = k_4 \frac{N_{Ca^{2+}} N_{SO_4^{2-}}}{V} - k_4 K_{ps} N_{CaSO_4} \quad [27]$$

$k_4$  representa la constante de velocidad directa de formación de yeso,  $K_{ps}$  la constante de producto de solubilidad de este compuesto y  $N$  representa los moles de las especies presentes identificadas en el subíndice.

Al corresponder a un sistema de ecuaciones diferenciales ordinario, se puede resolver fácilmente utilizando el método RungeKutta de cuarto orden <sup>[29]</sup>, del cual se muestra a continuación el algoritmo general utilizado para la resolución por ejemplo para 2 funciones  $f_1$  y  $f_2$  cualquiera.

$$x_{n+1} = x_n + \frac{h}{6} [K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4] \quad [28]$$

$$y_{n+1} = y_n + \frac{h}{6} [L_1 + 2L_2 + 2L_3 + L_4] \quad [29]$$

Donde:

$x_{n+1}$  = Valor de la propiedad en la especie  $i$  a tiempo  $t+1$  luego del inicio del fenómeno

$x_n$  = Valor de la propiedad en la especie  $i$  a tiempo  $0$

$y_{n+1}$  = Valor de la propiedad en la especie  $j$  a tiempo  $t+1$  luego del inicio del fenómeno

$y_n$  = Valor de la propiedad en la especie  $j$  a tiempo  $0$

$h$  = Constante de paso de tiempo utilizado en el cálculo numérico

$K_1$  = Valor numérico de la función que describe el fenómeno para la propiedad de una especie  $i$

$L_1$  = Valor numérico de la función que describe el fenómeno para la propiedad de una especie  $j$ .

A su vez, a continuación se presentan las constantes de resolución de este algoritmo:

$$L_1 = f_2(x_i, y_i) \quad [30]$$

$$L_2 = f_2\left(x_i + \frac{1}{2}K_1, y_i + \frac{1}{2}L_1\right) \quad [31]$$

$$L_3 = f_2\left(x_i + \frac{1}{2}K_2, y_i + \frac{1}{2}L_2\right) \quad [32]$$

$$L_4 = f_2(x_i + K_3, y_i + L_3) \quad [33]$$

$$K_1 = f_1(x_i, y_i) \quad [34]$$

$$K_2 = f_1\left(x_i + \frac{1}{2}K_1, y_i + \frac{1}{2}L_1\right) \quad [35]$$

$$K_3 = f_1\left(x_i + \frac{1}{2}K_2, y_i + \frac{1}{2}L_2\right) \quad [36]$$

$$K_4 = f_1(x_i + K_3, y_i + L_3) \quad [37]$$

Donde:

$K_1, K_2, K_3, K_4$  = Corresponden a los valores de la función que describe el fenómeno en la especie  $i$ , evaluando las condiciones iniciales y del cálculo numérico en la función ( $f$ ) que describe el valor de una propiedad en la especie  $i$ .

$L_1, L_2, L_3, L_4$  = Corresponden a los valores de la función que describe el fenómeno en la especie  $j$ , evaluando las condiciones iniciales y del cálculo numérico en la función ( $f$ ) que describe el valor de una propiedad en la especie  $j$ .

Con todas estas ecuaciones y su resolución mediante el algoritmo RungeKutta de cuarto orden y una iteración temporal, es posible determinar la concentración o masa transiente de cada componente del sistema. Es necesario sin embargo que la constante de paso  $h$  involucrada en el algoritmo Runge-Kutta sea lo suficientemente pequeña para que no exista un error numérico significativo en cada iteración<sup>[30]</sup>. A continuación se presentan los resultados obtenidos mediante el estudio de simulación para los experimentos de remoción de sulfato

realizados *en batch*. Tal como se presentó anteriormente, en este estudio de simulación química, no se consideraron las reacciones químicas involucradas con la adición de los silicatos de calcio nano-estructurados, proceso aún en estudio incluyendo su mecanismo de adsorción y las respectivas ecuaciones que lo gobiernan. En primera instancia se revisan los resultados obtenidos, a partir de una solución acuosa inicial que contiene 2 g/L de  $\text{SO}_4^{2-}$  y tratada con cal y el polícloruro de aluminio. Los resultados del modelo se comparan con los obtenidos en forma experimental en las mismas condiciones, los cuales ya han sido informados anteriormente en esta Memoria. En la Tabla 14 se presenta la dosificación de reactivos utilizada en los experimentos simulados.

**Tabla 14: Dosificación de Reactivos en los Experimentos Simulados**

Experimento	Masa Cal, g	Masa PAC, g	Razón PAC/CAL
1	4,342	0	0
2	4,340	1,4500	1/3
3	4,341	2,172	1/2
4	4,342	4,343	1/1
5	4,342	8,683	2/1
6	4,341	13,024	3/1

A continuación en la Figura 18 se presentan, tanto los resultados experimentales (Exp) de los diferentes experimentos indicados por los puntos señalados en el gráfico para las diferentes proporciones Cal/PAC como los obtenidos con el modelo de simulación, representados con las líneas continuas (Sim).

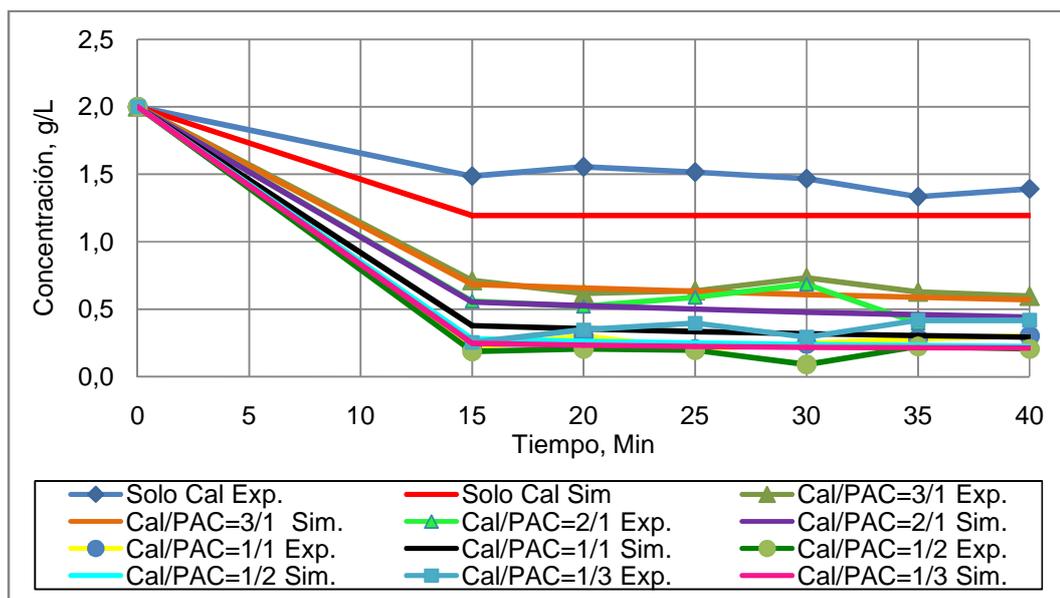


Figura18. Resultados experimentales y simulados, remoción de sulfato 2 g/L.

Para finalizar en las Figuras 19-24 se muestran los gráficos de correlación entre los datos experimentales y simulados, por lo cual se realizó una regresión lineal entre los valores experimentales versus los simulados.

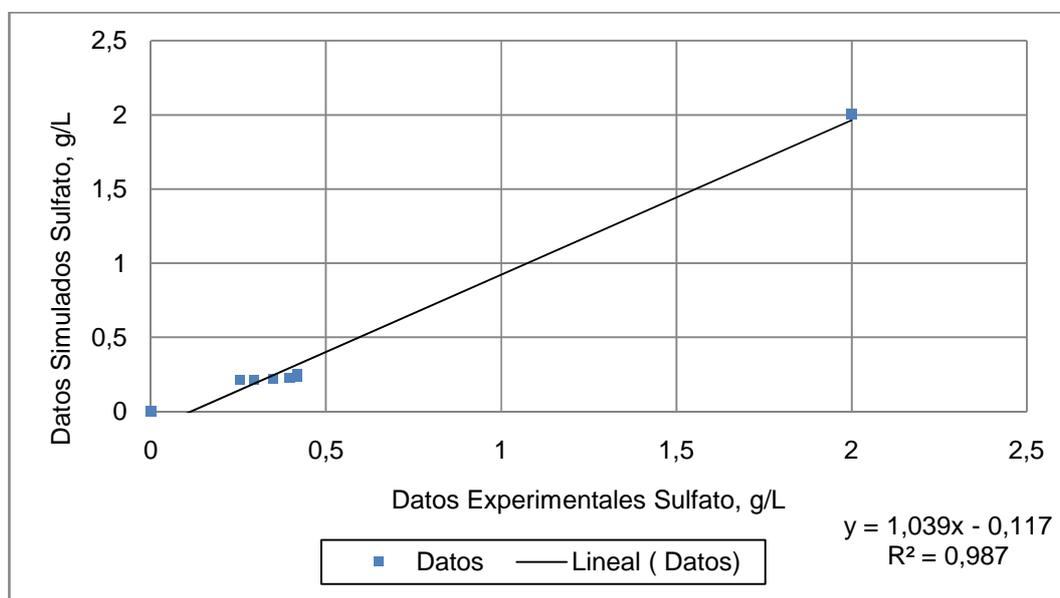


Figura 19. Análisis de correlación resultados solo cal.

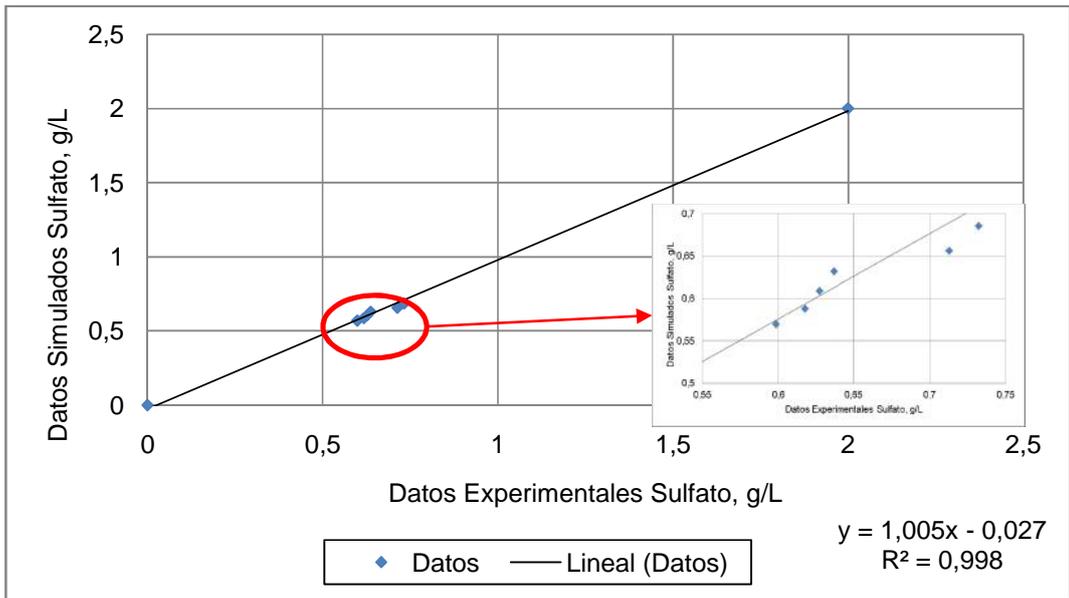


Figura 20. Análisis de correlación resultados razón PAC/Cal=1/3.

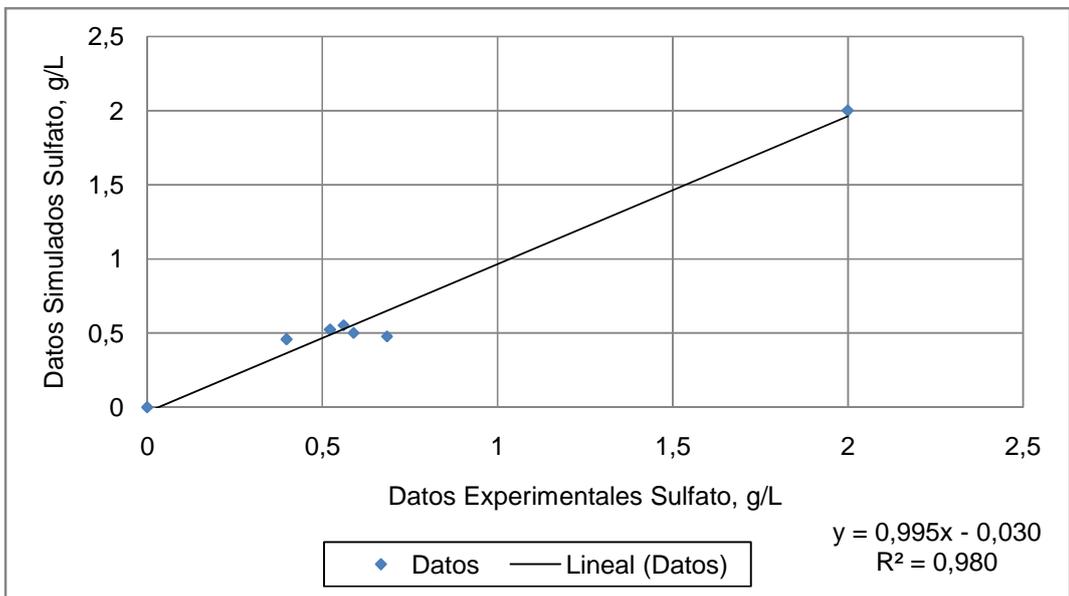


Figura 21. Análisis de correlación resultados razón PAC/Cal=1/2.

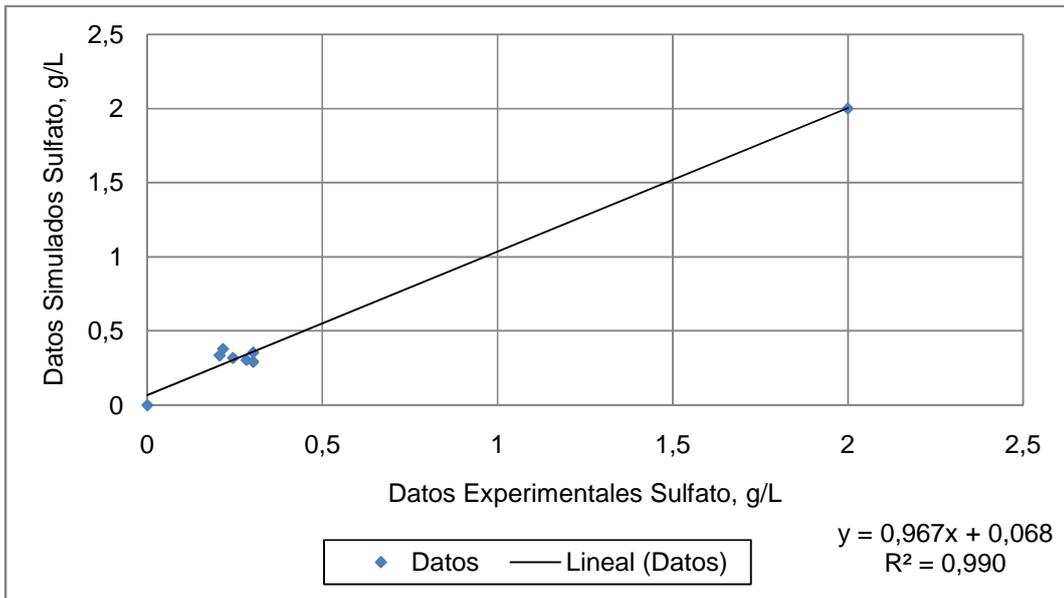


Figura 22. Análisis de correlación resultados razón PAC/Cal=1/1.

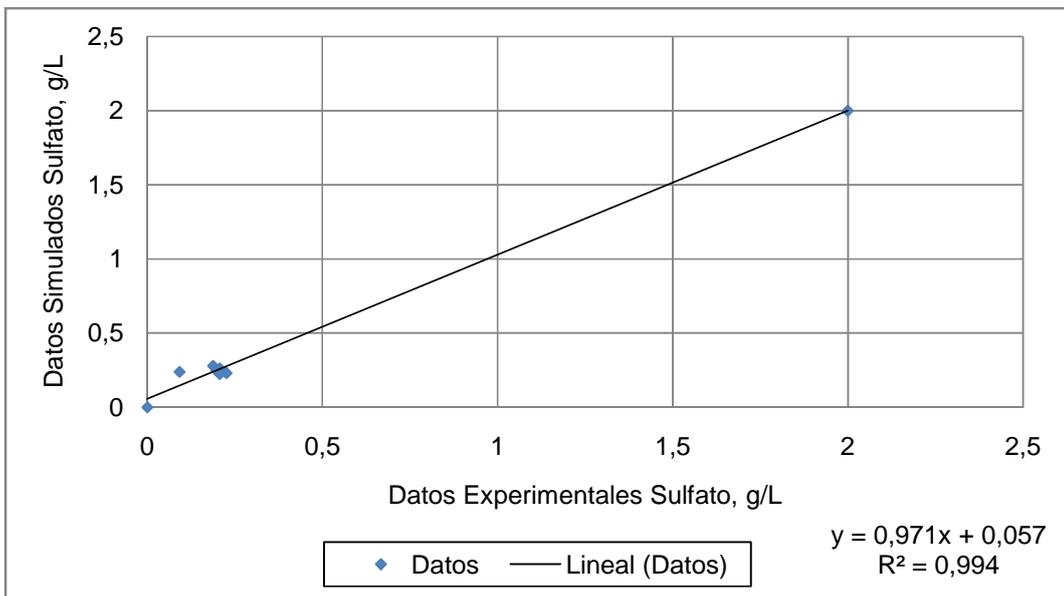


Figura 23. Análisis de correlación resultados razón PAC/Cal=2/1.

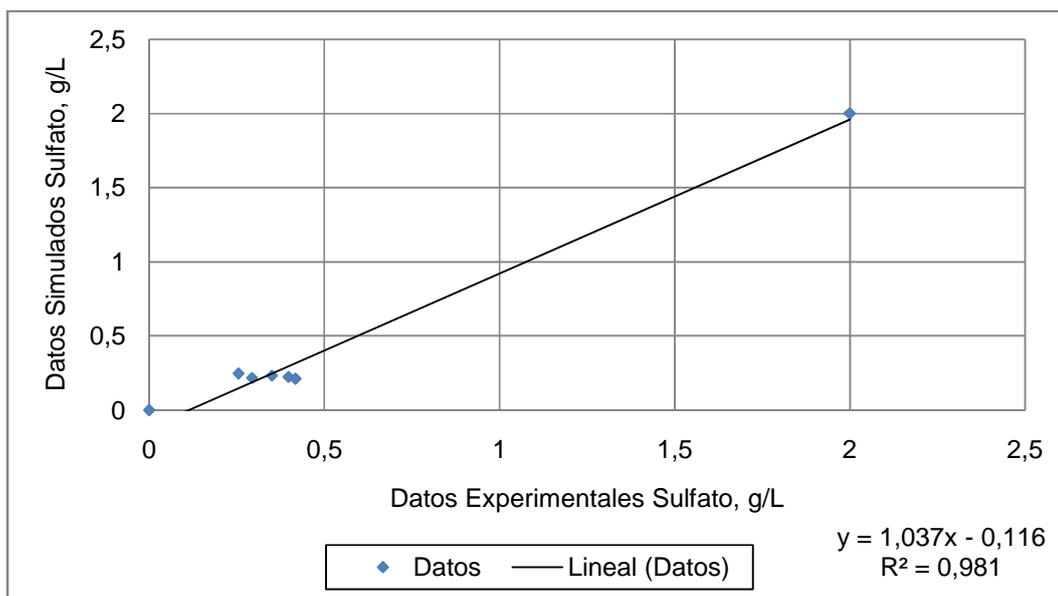


Figura 24. Análisis de correlación resultados razón PAC/Cal=3/1.

De acuerdo a los análisis de correlación realizados <sup>[32]</sup>, se observa una evidente buena correlación entre los datos experimentales y aquellos valores simulados por el modelo. En consecuencia el modelo fisicoquímico creado es una muy buena herramienta en la predicción del cambio de la concentración de sulfato en el medio de reacción, y por ende es de gran ayuda a la hora de poder predecir una concentración final de sulfato en el tiempo  $t$  de reacción con una dosificación  $x$  e  $y$  de cal y PAC agregados. Sin embargo, con respecto al modelo, es importante señalar que la correlación mejoraría aún más ajustando de mejor forma las constantes fisicoquímicas utilizadas, incluyendo aspectos de cinética no considerados hasta este momento.

Para efectos de los experimentos realizados en esta Memoria, el modelo fisicoquímico creado es solo a escala *batch*, el cual también se puede ampliar y plantear a un sistema continuo. La evaluación técnico-económica del proceso será también materia de otra etapa de este proyecto de investigación, la cual será fundamental para decidir la aplicabilidad o no de esta metodología de abatimiento de sulfato desde aguas de mina, a escala industrial.

## 5 CONCLUSIONES

A continuación se destacan las principales conclusiones que se desprenden del estudio del proceso de remoción de sulfato propuesto.

1. Se logró una buena remoción de sulfato partiendo de diferentes concentraciones en las soluciones a tratar, utilizando diferentes dosificaciones de cal y PAC, alcanzándose concentraciones finales de sulfato en las soluciones refinadas, muy por debajo de la norma ambiental vigente y en un tiempo relativamente corto. El mecanismo de remoción de este anión está basado en la formación de la sal básica de calcio y aluminio, etringita.

2. Los resultados confirman también que la adición de sólo cal no remueve ion sulfato en una extensión suficiente para dejar la solución tratada de acuerdo a las normas ambientales del país.

3. La preparación de silicatos de calcio nano-estructurados en base a soluciones de silicato de sodio y una fuente de ion  $\text{Ca}^{2+}$  es sencilla y muy eficiente, obteniéndose altos rendimientos de síntesis. Los diferentes análisis efectuados al producto obtenido, indican que es de estructura más bien amorfa, con nano-capas de placastetraédricas de silicatos de calcio de espesor variable entre 10-20 nm y diámetros entre 80 y 100 nm. Los análisis de porosimetría indicaron que el sólido obtenido posee una superficie BET variable entre 200 y 300  $\text{m}^2/\text{g}$ , es decir, posee una gran área superficial, muy aptas para adsorber metales pesados y otras especies iónicas presentes en variados tipos de soluciones acuosas residuales industriales y de la minería.

4. Los resultados experimentales indican que los silicatos de calcio nano-estructurados por sí solos, no poseen suficiente capacidad adsorptiva para remover sulfatos. Sin embargo, su uso en conjunto con PAC, genera precipitados más granulares y fáciles de separar mediante decantación o filtración convencional. Posibilita también la separación de los contenidos de  $\text{Cu(II)}$  y  $\text{Zn(II)}$ , incluso en presencia de altos contenidos de sulfato, mediante la formación de precipitados insolubles de estos cationes, en base a la presencia de grupos hidroxilos y polisilanoles en su estructura. La adición de silicatos de calcio nano-

estructurados permite también reducir la dosificación de cal a la solución a tratar, obteniéndose un medio básico estable, dado el efecto *buffer* que generarían los nano-silicatos agregados.

5. El modelo fisicoquímico propuesto ajustó bien los resultados experimentales obtenidos, referentes a la remoción de sulfato al usar cal y PAC en experimentos de adsorción discontinuos. El modelo, basado en las múltiples reacciones químicas que ocurrirían en el proceso y sus correspondientes relaciones de equilibrio y cinética química que lo gobernarían, permitió predecir el abatimiento de sulfato en el tiempo, en función de la dosificación de los reactivos empleados y la composición de la solución a tratar. Desde el punto de vista de su resolución, el modelo propuesto corresponde a un sistema de ecuaciones diferenciales ordinario, que se resolvió eficazmente utilizando el método numérico de Runge-Kutta de cuarto orden.

## 6 BIBLIOGRAFÍA

[1]Ruíz-Dana A, Commodity Revenue Management, The case of Chile's copper boom.[En línea] International Institute for Sustainable Development <[http://www.iisd.org/pdf/2007/trade\\_price\\_case\\_copper.pdf](http://www.iisd.org/pdf/2007/trade_price_case_copper.pdf)>

[Consultado: 04 Mayo 2013]

[2]Romero R. Agua de mar, alternativa viable, para el desarrollo futuro de la industria minera en Antofagasta, En: SEMINARIO INTERNACIONAL de Desalación ALADYR: 1 y 2 de Octubre de 2012. Hotel Enjoy, Antofagasta, Chile.

[3]Ley DS N° 90. CHILE. Norma DE Emisión Para La Regulación De Contaminantes Asociados A Las Descargas De Residuos Líquidos A Aguas Marinas Y Continentales Superficiales Ministerio Secretaría General de la Presidencia, Santiago, Chile, Mayo de 2000. 15p.

[4]International Network for Acid Prevention. Treatment of Sulphate in Mining Effluents.[en línea]

<[http://www.inap.com.au/public\\_downloads/Research\\_Projects/Treatment\\_of\\_Sulphate\\_in\\_Mine\\_Effluents\\_-\\_Lorax\\_Report.pdf](http://www.inap.com.au/public_downloads/Research_Projects/Treatment_of_Sulphate_in_Mine_Effluents_-_Lorax_Report.pdf)>

[Consultado: 03 Mayo 2012]

[5]Geldenhuis A, Maree J, de Beer M and Hlabela P. An integrated limestone/lime process for partial sulphate removal. [en línea] The Journal of Southern African Institute Of Mining and Metallurgy <<http://www.saimm.co.za/Journal/v103n06p345.pdf>>

[Consultado: 04 Junio 2012]

- [6]International Network for Acid Prevention. Treatment of Sulphate in Mining Effluents.[en línea]  
<[http://www.inap.com.au/public\\_downloads/Research\\_Projects/Treatment of Sulphate in Mine Effluents - Lorax Report.pdf](http://www.inap.com.au/public_downloads/Research_Projects/Treatment_of_Sulphate_in_Mine_Effluents_-_Lorax_Report.pdf)>Table 5-5C  
[Consultado: 03 Mayo 2012]
- [7]Global Acid Rock DrainageGuide, [en línea]  
<[http://www.gardguide.com/index.php/Chapter 2#2.1 Introduction](http://www.gardguide.com/index.php/Chapter_2#2.1_Introduction)>  
[Consultado: 14Octubre 2012]
- [8]Global AcidRock Drainage Guide, [en línea]  
<[http://www.gardguide.com/index.php/Chapter 2#2.4.4 The Sulphide Oxidation Process](http://www.gardguide.com/index.php/Chapter_2#2.4.4_The_Sulphide_Oxidation_Process)>  
[Consultado: 14 Octubre 2012]
- [9]Nowaczyk K, Juszczak A, Domka F, Siepak J, The Use of ThiobacillusFerrooxidans Bacteria in the Process of Chalcopyrite Leaching, Polish Journal of Environmental Studies, Vol 7, N°5: 307-312,1998.
- [10]Basson P, GerickeM,GrewarT,DewD,Nicol M, The effect of sulphate ions and temperature on the leaching of pyrite. III. Bioleaching. Hydrometallurgy, 133: 176-181, 2013.
- [11] Teixeira R., Rubio J, DAF–dissolved air flotation: Potential applications in the mining and mineral processing industry. Int. J. Miner. Process, **82**: 1-13, 2007.
- [12]Edgar K, Borrmann T, Wolfgang H. Ho" Il, James H , A study of the uptake of copper ions by nanostructured calcium silicate, Microporous and Mesoporous Materials: 126-134,2006.
- [13] Mathew J, Borrmann T, McFarlane A, Spencer J, Johnston J, Calcium silicate–carbon nanotube composites, Current Applied Physics, Vol 4:359-361,2004.
- [14] Valenzuela F, Basualto C, Sapag J, Ide V, Luis N, Narváez N, Yañez S, Borrmann T, Adsorption of pollutant ions from residual aqueous solutions onto nano-structured calcium silicate, Journal of Chilean Chemical Society,2013 (en prensa).
- [15]Cairns M, Borrmann T, RankinD, GrindodJ, Johnston J,McFarlane A, Nano-structured composite calcium silicate and some novel applications, Current Applied Physics, Vol8:504-507,2008.

[16] Turbidimetric determination of sulphate ions in a water sample.[en línea]<[http://vedyadhara.ignou.ac.in/wiki/images/8/85/EXPERIMENT\\_6](http://vedyadhara.ignou.ac.in/wiki/images/8/85/EXPERIMENT_6)>  
[Consultado: 03 Mayo 2012]

[17] International Network for Acid Prevention. Treatment of Sulphate in Mining Effluents.[en línea]  
<[http://www.inap.com.au/public\\_downloads/Research\\_Projects/Treatment\\_of\\_Sulphate\\_in\\_Mine\\_Effluents - Lorax\\_Report.pdf](http://www.inap.com.au/public_downloads/Research_Projects/Treatment_of_Sulphate_in_Mine_Effluents_-_Lorax_Report.pdf)>Cap 3-1 [consultado: 03 Mayo 2012]

[18] Rinaldi Eduardo Damons. Development of an Aspen model for the treatment of acid mine drainage. Thesis Master of Technology in Chemical Engineering, Cape Peninsula University of Technology, 2001, 174 p.

[19] Gregory J, Duan J, Hydrolyzing metal salts as coagulants, Pure Appl. Chem, Vol**73**(12):2017-2026,2001.

[20] Katalin Kopecskó, Chloride Ion Binding Capacity Of Clinker Minerals And Cements Influenced By Steam Curing. Scientific results for Thesis Phd of Technology in Chemical Engineer, Budapest University of Technology and Economics, 2006, 13p.

[21] Bothe J, Brown P, Phreeqc modeling of Friedel's salt equilibria at  $23 \pm 1$  °C, Cement and Concrete Research, Vol**34**:1057-1063,2004

[22] LEI Liang-qi, 2, SONG Ci-an, XIE Xiang-li, LI Yan-hong, WANG Fei, Acid mine drainage and heavy metal contamination in groundwater of metal sulfide mine at arid territory (BS mine, Western Australia), Trans. Nonferrous Met. Soc. China, Vol **20**:1488-1493,2010.

[23] 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).

[24]Luis Cruz Nicolás, “Aplicación Integrada de Silicatos de Magnesio nanoestructuras y extractantesmicroencapsulados 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).

[25] Jessica Christine Lai. The Use Of Nanostructured Calcium SilicateIn Solar Cells. Thesis Master Science in Chemistry, University of Wellington, 2009, 179 p.

[26]Cairns M, BorrmannT, Ho“ll W, Johnston J, A study of the uptake of copper ions by nanostructured calcium silicate, Microporous and Mesoporous Materials, Vol 95:126-134,2006.

[27]Levenpiel Octave, Chemical Reaction Engineering, John Wiley and Sons, 1999, pp.38-119.

[28] Hoffman Joe, Numerical methods for Engineers and Scientists, Marcel Dekker, 2001, pp.335-433.

[29]Spijker M, Error propagation in RungeKutta methods, Applied NumericalMathematics, Vol 22:309-325, 1996.

[30]Lovera D, Palomino A, Modelamiento de La Fenomenología del Espesamiento En el Tratamiento de Relaves Metalúrgicos. [en línea] Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Geología, Minas, Metalurgia y Ciencias Geográficas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Vol. 2, issue 4, SpecialIssueDecember<[http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtual/publicaciones/geologia/v02\\_n4/modelamiento\\_fenomenologia.htm](http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtual/publicaciones/geologia/v02_n4/modelamiento_fenomenologia.htm)>

[Consultado: 04 Diciembre 2012]

