



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS.

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LOS ALIMENTOS Y TECNOLOGÍA QUÍMICA.

LABORATORIO DE OPERACIONES UNITARIAS E HIDROMETALURGIA.

“Síntesis y caracterización de silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Mg(II) y su aplicación en la remoción de fosfatos y metales pesados desde aguas ácidas contaminadas”

Memoria para optar al título de Química

ALICIA ISABEL LÓPEZ HIDALGO

DIRECTORA DE MEMORIA:

*SRTA. VIVIANA IDE OPAZO,
Químico, Candidata. Dr. Química*

*PROFESOR PATROCINANTE
Y DIRECTOR DE MEMORIA:*

*FERNANDO VALENZUELA LOZANO
Profesor Titular
Químico, Master en Ingeniería Química*

Santiago, Chile

2014

Dedicada a mis padres.

***“Pensad en vuestro origen, que no fuisteis hechos para vivir como los brutos,
sino para seguir la virtud y el conocimiento”***

Dante Alighieri, La Divina Comedia

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

AGRADECIMIENTOS

Primero que todo he de agradecer a Dios por darme la vida, salud y la fuerza para poder realizar mis estudios y esta memoria.

Posteriormente agradecer desde el fondo de mi corazón a mis padres, los cuales siempre me han dado lo mejor de sí, formando la base y la guía de todo lo que soy, me permitieron tener una educación de calidad y me brindaron su apoyo en todo momento. De igual manera a mi hermano, por su apoyo y compañerismo y a mis tíos Juana y Alejandro por estar constantemente presentes en mi vida con preocupación, apoyo y amor.

A mi familia, ya no de sangre sino de vida, a Francisca, Diego, Pamela, Valeria, Constanza, Natalia y Luis, infinitas gracias por su amor, su compañía, consejos y apoyo incondicional, por ser mi cable a tierra o mis alas para volar según lo necesitara.

A mis amigos, esos sin los cuales la experiencia de la universidad no hubiera sido lo que fue, hasta ahora la mejor época de mi vida. A Karla U., Carla F., Ricardo, Lucas, Mario, Daniel, Jose, Raúl, Gabriela, Juan Pablo, Gonzalo (F. y V.), Martin y otros que quizás ya no de manera tan cercana o constante, pero que completaron la experiencia de la universidad, que si bien es cierto es una instancia académica, también permitió que madurara como persona, siendo mis amigos fundamentales en el proceso.

A mi Profesor guía Fernando Valenzuela, por la dedicación, el apoyo y la entrega de conocimientos. Al laboratorio de Unitarias por acogerme con las puertas abiertas desde el primer instante, infinitas gracias a Lorena, Fabián, Víctor, Luis, Izaskun, Leonor, Fernando y a los profesores del laboratorio por sus consejos y apoyo. De manera especial agradecer la infinita paciencia a Viviana, sin la cual gran parte de esta memoria no habría sido posible.

A la Profesora Loreto Áscar, por brindarme siempre oportunidades para aprender, ya sea en la unidad de investigación o como ayudante.

Agradecer también a la universidad y a los profesores, esos que enseñan con pasión ciencia y que trataron de transmitir a lo largo de la carrera un poco del gran amor que sienten por la Química y que sirvió muchas veces para corroborar que la meta a lograr era ser un químico, en lo posible igual de bueno que ellos.

Índice

RESUMEN	
ABSTRACT.....	
1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	5
2.1 Objetivo General	5
2.2 Objetivos Específicos.....	5
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	6
3.1 Reactivos y equipos	6
3.1.1 Reactivos.....	6
3.1.2 Equipos e instrumental analítico utilizado.....	7
3.2 Síntesis de silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Mg(II)	8
3.3 Remoción de fosfatos y iones metálicos desde soluciones acuosas	9
3.3.1 Remoción de fosfato mediante Ca_2SiO_3 nano-estructurados modificados con Mg.....	9
3.3.2 Estudio de saturación con fosfatos de silicatos de calcio modificados o no	10
3.3.3 Estudio del efecto de ion amonio sobre la remoción de fosfatos	10
3.3.4 Remoción conjunta de iones metálicos y fosfatos	11
3.4 Experimentos de cinética de remoción de fosfatos y iones metálicos	12
3.5 Determinación de ion fosfato en soluciones acuosas	13
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	14
4.1 Síntesis y caracterización de los adsorbentes nano-estructurados.....	14
4.1.1 Rendimiento de síntesis de silicatos nano-estructurados.....	14
4.1.2 Caracterización de silicatos de calcio modificados con magnesio.....	16
4.2 Resultados de remoción de fosfato y otros iones desde soluciones acuosas.....	21
4.2.1 Remoción de fosfatos mediante CaSiO_3 nano-estructurado modificado con Mg	21
4.2.2 Determinación de la capacidad de carga de fosfatos por parte de silicatos de calcio nano-estructurados sin modificar y modificados con Mg(II)	26
4.2.3 Efecto del ion amonio sobre la remoción de fosfato.	29
4.2.4 Adsorción conjunta de algunos iones metálicos y fosfatos	35
4.3. Experimentos de cinética de adsorción	40
4.3.1 Cinética de adsorción de iones fosfatos	42
4.3.2 Resultados de cinética de adsorción de metales.....	44
5. CONCLUSIONES.....	46
6 BIBLIOGRAFÍA.....	48

RESUMEN

En esta Memoria de Título se estudió la remoción de iones fosfatos desde soluciones acuosas que simulan aguas ácidas residuales industriales, mediante adsorción con silicatos de calcio nano-estructurados modificados o no con magnesio, en presencia de otros contaminantes como ion NH_4^+ , Cu(II) , Cd(II) y Zn(II) . Los silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Mg se sintetizaron en base a la reacción de una solución de silicato de sodio e hidróxidos de calcio y magnesio, respectivamente. Los adsorbentes fueron caracterizados física y químicamente, empleando diferentes metodologías, entre ellas, las de microscopía electrónica de barrido, análisis de porosimetría y difracción de rayos X. Los adsorbentes resultaron ser amorfos y de superficie porosa. Los análisis de porosimetría BET indicaron para los silicatos de calcio modificados en un 30% con Mg, un área superficial del orden de $86 \text{ m}^2/\text{g}$ y diámetros de poro promedios de 20 nm.

La adsorción de iones fosfatos con los silicatos nano-estructurados de calcio modificados o no con magnesio fue muy eficiente en todo el rango de acidez estudiado, debido a la formación de fosfatos de calcio y fosfatos de magnesio muy insolubles y estables, determinándose una capacidad de carga variable entre 280 a 300 $\text{mg PO}_4^{3-}/\text{g}$ n-silicato. La remoción de fosfato se vio favorecida en presencia de ion NH_4^+ , debido a la formación de precipitados muy insolubles de fosfatos dobles de magnesio y amonio. La presencia de iones fosfatos y amonio no afectó la adsorción de los iones metálicos Cu(II) , Cd(II) y Zn(II) , la cual ocurriría mediante la formación de hidróxidos y sales básicas silicatadas granulares muy estables.

Sin embargo, los resultados experimentales también indican que no es posible modificar el silicato de calcio mediante reemplazo de los átomos de Ca por Mg más allá del 30% molar, al ir perdiéndose la nano-estructura del silicato y por tanto su capacidad adsorbente. Finalmente, se analizaron los resultados experimentales de los experimentos cinéticos mediante estos adsorbentes, utilizando un modelo cinético de pseudo-segundo-orden, el cual está basado en la capacidad de adsorción del adsorbente, más que en la concentración de los contaminantes en solución.

ABSTRACT

Synthesis and characterization of nano-structured calcium silicates modified with magnesium and their application on the removal of phosphate and metallic ions from polluted acid solutions

In this work was studied the removal of phosphate ions from aqueous solutions that simulate acidic industrial waste waters that also contain other pollutants as NH_4^+ , Cu(II) , Cd(II) y Zn(II) , by means of an adsorption process onto nano-structured calcium silicates modified or not with magnesium. The magnesium-modified nano-structured calcium silicates were synthesized following a route based on the reaction of a sodium silicate solution and calcium and magnesium hydroxides, respectively. Sorbents were physically and chemically characterized using diverse methodologies, among them, scanning electron microscopy, porosimetry analysis and X-ray diffraction. They resulted be amorphous having a rough surface. BET analysis indicated a surface area of $86 \text{ m}^2/\text{g}$ and an average pore diameter around 20 nm for calcium silicate modified with 30% of Mg.

A highly efficient sorption of phosphate ions onto nano-structured calcium silicates modified or not with magnesium throughout the revised acidity range due likely to the generation of insoluble and stable calcium and magnesium phosphates. A 280-300 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{g}$ n-silicate phosphate loading capacity was measured. Removal of PO_4^{3-} ions was enhanced by the presence of NH_4^+ ions in the treated solution due the production of very insoluble double-magnesium and ammonium phosphate. The existence of PO_4^{3-} and ammonium ions did not affected the sorption of metallic ions Cu(II) , Cd(II) y Zn(II) , which would occur through the formation of hydroxides and stable and granular basic silicates salts.

However, the experimentally observed results indicate that is no possible modifying the calcium silicates by replacement of calcium atoms by magnesium atoms beyond 30 % (molar) since the nano-structure of silicates is affected being reduced they sorption capacity.

Finally, the experimental results of sorption kinetics were analyzed by using a pseudo-second-order model based more in the sorption capacity of solids than in the concentration of pollutants in solution.

1. INTRODUCCIÓN

Con el paso del tiempo la población a nivel mundial le ha otorgado una importancia cada vez más relevante a la preservación del ecosistema donde habita y se desarrolla. Lo anterior desencadena a su vez la maximización del cuidado por todo tipo de residuos industriales que se eliminen al medio ambiente, tratándolos de manera adecuada para evitar que diferentes polutantes puedan llegar a afectar de alguna forma el medio y la biota.

Debido a la gran variedad de contaminantes que en particular la industria química y minera puede generar y llegar a depositar en los cuerpos de aguas receptores, se hace necesario enfocar el estudio en cierto tipo específico de ellos, ante la imposibilidad de cubrirlos todos en una Memoria de Título. En nuestro caso en particular, la presente memoria incluye el estudio de algunos residuos líquidos originados en la actividad industrial química y minera, que suelen contener una gran variedad de metales pesados, aniones y oxianiones, exceso de acidez y/o salinidad y material sólido fino en suspensión. Tanto la industria química como la minería ocupan grandes cantidades de aguas en sus procesos, insumo que se ha ido convirtiendo en vital para el desarrollo de la nación, dada la escases del recurso hídrico en muchas zonas del país, el cual a su vez debe ser compartido con los asentamientos humanos para satisfacer sus requerimientos de agua para la agricultura, la ganadería y uso doméstico. Los residuos industriales líquidos (RILes) en nuestro país están debidamente regulados por medio del decreto supremo 90/2000 del Ministerio de Secretaria General de la Presidencia, el cual establece la Norma de Emisión para la Regulación de Contaminantes Asociados a las Descargas de Residuos Líquidos Industriales a Aguas Marinas y Continentales Superficiales[1]. Corresponde a un conjunto de normas de gran importancia, debido a las grandes cantidades de desechos que se eliminan a diario por todo tipo de industria y

actividades productivas, siendo de especial preocupación aquellos residuos industriales vertidos y contenidos en las aguas que abandonan los procesos, ya sea que estén disueltos, suspendidos o con tendencia a sedimentar en el fondo de las corrientes que los transportan.

Una complicación adicional en el manejo de estos residuos industriales líquidos lo constituye el hecho que en muchos casos, las concentraciones de los contaminantes que contienen son bajas - aunque por sobre los límites de concentración autorizados - como para removerlos en forma económica mediante metodologías convencionales. Así por ejemplo, existen varias opciones tecnológicas para remover metales pesados desde soluciones acuosas, pero ninguna de ellas es la ideal, al presentar todas ellas diferentes ventajas y desventajas en su aplicación. Una de las más antiguas formas de remover metales pesados desde soluciones acuosas es la precipitación química [2], sin embargo está lejos de ser una solución ideal, al requerir grandes cantidades de reactivos químicos, generar contaminantes secundarios según el precipitante empleado, presentar una alta probabilidad de redisolución de los precipitados formados y que genera grandes volúmenes de lodos difíciles de disponer [3]. Otras alternativas aplicables de remoción de metales pesados son la extracción por solvente convencional en reactores de tipo mezclador-decantador [4], el uso de resinas sólidas de intercambio iónico [5,6], el empleo de membranas líquidas emulsificadas [7,8] y de soporte sólido [9,10], el uso de varios adsorbentes naturales y sintéticos [11-17] y métodos de biosorción [18], entre otras, presentando cada una de ellas limitaciones o restricciones a la hora de emplearlas a escala industrial.

Esto ha motivado a seguir buscando nuevas metodologías sencillas, de bajo costo y aplicables a soluciones diluidas, que permitan tratar soluciones acuosas contaminadas, no sólo con metales pesados, sino que con los diversos polutantes ya señalados. En

particular, durante las últimas tres décadas se han venido estudiando en el Laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia de nuestra Facultad, varias de las alternativas mencionadas anteriormente, poniendo énfasis en aquellas que permitan obtener métodos de remoción que luego puedan ser aplicados a escala industrial con éxito. Estos estudios han dado lugar a la obtención de valiosa información respecto a estos procesos, generando publicaciones técnicas y científicas como también algunas patentes de invención industrial [19-22].

Esta Memoria se enmarca dentro del cuarto año de desarrollo del proyecto FONDECYT N° 1100151, cuyo objetivo general es tratar aguas de mina mediante adsorción con a) microcápsulas poliméricas contenedoras de extractantes no-específicos y b) con silicatos de calcio nano-estructurados ($n\text{-CaSiO}_3$) modificados o no con otros elementos químicos. En particular, durante esta Memoria se prepararon y caracterizaron a escala de laboratorio, silicatos de calcio nano-estructurados sin modificar y a su vez modificados con átomos de magnesio, intentando optimizar la remoción de fosfatos en presencia de metales pesados (Cu^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+}) y iones amonio, pero sin afectar la buena adsorción ya lograda previamente de estos últimos iones metálicos con los $n\text{-CaSiO}_3$.

La presencia de fosfatos en riles se debe a muchas razones, entre ellas, debido a su uso en aguas de caldera como removedores de dureza, en la formulación de detergentes de reactores y tuberías, en medios de cultivo de microorganismos y en fertilizantes. Los fosfatos, junto a especies nitrogenadas, son precursores del fenómeno de *eutrofización*, responsable del aumento excesivo e incontrolado de vegetales y algas en aguas estancadas, y por tanto responsable también de un consumo excesivo del poco oxígeno disuelto en dichas aguas afectando su calidad [23,26].

Existen dos maneras usuales de cumplir con los límites de concentración de fosfato en tratamiento de aguas, las que consisten en la eliminación biológica de fosfatos incorporando el fosfato a la biomasa microbiana (generalmente combinada con una fase anaerobia preliminar que estimula el consumo de fosfato y el almacenamiento intracelular en forma de polifosfato) [27] o la eliminación químico-física de los fosfatos, precipitándolos químicamente usando sales metálicas de Fe^{3+} o Al^{3+} [28] o con cal (CaO), lo que incorpora a las aguas a tratar cargas no controladas de estos metales pesados, generando contaminación secundaria. En esta Memoria, se plantea remover concentraciones variables de ion fosfato mediante silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Mg(II) buscando obtener especies complejas de fosfatos de magnesio, calcio y amonio, del tipo granulares fáciles de separar de las aguas tratadas.

En etapas anteriores de este proyecto Fondecyt se habían sintetizado silicatos de calcio nano-estructurados, mediante métodos sencillos y de bajo costo [29, 30], y fueron utilizados eficientemente como adsorbentes en la remoción cuantitativa de algunos metales pesados[31], del anión sulfato y de material sólido fino suspendido presentes en aguas de mina. Su eficaz mecanismo como adsorbentes se basa, por un lado, en el pequeño tamaño de partícula y en la enorme área superficial que poseen, y por otro, por la estructura química que tienen, la cual está constituida por una columna de platos de nano-tamaño que consiste en tetraedros con iones calcio y grupos silanoles e hidroxilos, los cuales actuarían como sitios de enlace con las especies iónicas a remover [32]. Los experimentos se realizan en reactores que operan en *batch*, debiendo proceder en una etapa posterior a realizar experimentos en una celda de flotación continua que opera mediante aire disuelto (celda DAF) [33].

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

Sintetizar silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Mg(II) y aplicarlos en la remoción de iones fosfatos en presencia de Cu(II), Cd(II) y Zn(II) y ion amonio, desde soluciones acuosas que simulan residuos industriales líquidos.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar silicatos de calcio nano-estructurados utilizando hidróxido de calcio y silicato de sodio líquido.
- Modificar los silicatos de calcio nano-estructurados mediante adición de Mg(II), empleando Mg(OH)₂.
- Caracterizar los silicatos de calcio nano-estructurados sintetizados, modificados o no con Mg(II).
- Realizar pruebas de remoción de fosfatos, ion amonio y de los iones metálicos Cu(II), Cd(II) y Zn(II) desde las soluciones acuosas que los contienen, mediante tratamiento con los silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Mg(II).
- Estudiar el equilibrio y la cinética de adsorción de las especies iónicas contaminantes indicadas, en los silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Mg(II).

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Reactivos y equipos

3.1.1 Reactivos

Reactivos usados en la síntesis de CaSiO_3 nano-estructurado modificado con Mg(II)

- **Silicato de sodio, Na_2SiO_3 :** conocido también como vidrio soluble, es usado en forma de solución (densidad de 1,39 (g/mL) a 25 °C) para la preparación del silicato de calcio nano-estructurado. Su composición es 26,5% SiO_2 , 10,6% Na_2O y el resto es agua para conformar la sal soluble.
- **Hidróxido de calcio, Ca(OH)_2 :** Peso molecular 74,09 g/mol y pureza del 96%.
- **Hidróxido de magnesio, Mg(OH)_2 :** sólido blanco de peso molecular 58,3 g/mol, y que presenta una pureza del 95%.
- **Ácido clorhídrico, HCl :** Reactivo p.a. concentrado al 37%, de densidad 1,19 g/mL.
- **Etanol:** Líquido incoloro de 99,5 % de pureza, densidad 0,79 (g/mL) y peso molecular 46,07 (g/mol), y que posee la fórmula empírica $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.

Soluciones acuosas contenedoras de metales y fosfato

Se realizaron experimentos de adsorción de iones contaminantes empleando soluciones sintéticas que simulan riles industriales. En todos ellos, se emplearon los siguientes reactivos:

- **Cloruro de cadmio, $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$:** cristales blancos de peso molecular 228,35 g/mol y que presenta una alta toxicidad.
- **Sulfato de cobre, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$:** de peso molecular 249,68 g/mol.
- **Sulfato de zinc, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$:** de peso molecular 287,54 g/mol.

- **Ácido sulfúrico, H₂SO₄:** reactivo de concentración 95-97% y densidad 1,84 g/mL.
- **Hidróxido de sodio, NaOH:** de peso molecular 40,01 g/mol.
- **Fosfato de potasio di-hidrogenado, KH₂PO₄:** de peso molecular 136,08 g/mol y pureza del 99,5%.
- **Cloruro de amonio, NH₄Cl:** de peso molecular 53,49 g/mol.

3.1.2 Equipos e instrumental analítico utilizado

- **Agitador mecánico (*shaker*):** agitador de tipo orbital provisto con baño termorregulador Polyscience.
- **Medidor de pH:** Oakton pH 500, provisto de un electrodo Ag/AgCl de vidrio con sensor de temperatura.
- **Espectrofotómetro de absorción atómica:** Para la cuantificación de metales pesados se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 3110, con llama aire/acetileno.
- **Balanza analítica:** Precisa 125 A, modelo 300-9251/F.
- **Espectrofotómetro UV-Visible:** Marca JENWAY, equipo modelo 6715, Multi-Cell Changer.
- **Microscopio Electrónico de Barrido SEM:** Marca FEI, modelo INSPECTOR F50, perteneciente a la Universidad de Chile.
- **Difractómetro de Rayos X:** se empleó un equipo Bruker D8 Advance, con detector lineal LynxEye, para muestras policristalinas, que posee software analizador de datos Diffract Plus 2005. Longitud de onda utilizada: $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, correspondiente a un nodo de Cu.

- **Análisis de superficie BET:** La determinación del tamaño de poro, diámetro de poro y área superficial se obtuvo mediante porosimetría BET utilizando adsorción de N₂ a 77 K en un equipo Micrometrics ASAP 2010.

3.2 Síntesis de silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Mg(II)

La preparación de los silicatos nano-estructurados de calcio modificados con magnesio se realizó sintetizando previamente el silicato de calcio mediante la reacción química entre la solución líquida de silicato de sodio con hidróxido de calcio, de acuerdo a la metodología seguida en etapas anteriores de esta línea de investigación [34], empleando para ello un reactor de polipropileno suficientemente grande en el cual en una primera etapa, se mezcla a altas velocidades de agitación utilizando un impulsor del tipo agitador de hélice marina, el hidróxido de calcio suspendido en agua destilada y una solución de HCl al 33%. Los sólidos suspendidos en el seno del reactor y aquellos que se adhieren a la pared y sobre la superficie del agitador se lavan permanentemente con un mínimo de agua, de forma de incorporarlos hacia el interior de la suspensión, evitando su contaminación por contacto con aire. El paso siguiente consiste en la adición rápida de la solución de silicato de sodio y una cantidad adicional de agua destilada, produciéndose en forma instantánea la precipitación de los silicatos deseados. La mezcla se sigue agitando fuertemente durante unas 2 horas después de lo cual se procede a dejar decantar la mezcla durante un mínimo de 6 horas. Antes de proceder a filtrarlos al vacío con un medio de porosidad controlada, se agita suavemente la suspensión, obteniéndose finalmente una torta húmeda, la cual es lavada con una solución dispersante de etanol de forma que las nano-partículas se refuercen y dispersen. Finalmente los sólidos obtenidos se secan durante 48 h a 100°C hasta estado de polvo impalpable.

La modificación de estos silicatos de calcio nano-estructurados con Mg(II) se realizó al comienzo de la síntesis de los silicatos de calcio, reemplazando parcialmente en términos de % molar, fracciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por $\text{Mg}(\text{OH})_2$, manteniendo todas las otras condiciones para realizar la síntesis de $n\text{-CaSiO}_3$. En particular en esta Memoria, se procedió a reemplazar los átomos de calcio por magnesio en un rango entre 2% al 60%. Las síntesis realizadas bajo este procedimiento presentaron un alto rendimiento y demuestran que el método escogido para sintetizarlos fue el adecuado.

3.3 Remoción de fosfatos y iones metálicos desde soluciones acuosas

3.3.1 Remoción de fosfato mediante CaSiO_3 nano-estructurados modificados con Mg

En los primeros experimentos se emplearon reactores de vidrio discontinuos, a 30°C , en los cuales se contactaron volúmenes medidos de una solución acuosa preparada en laboratorio y que simula un agua ácida residual industrial a pH 4,0 y que contenía una concentración de ion fosfato, PO_4^{-3} de 150 mg/L. Se utilizó una proporción de 50 mL de solución/ 200 mg de adsorbente (n -silicato de Ca modificado con Mg), durante 2 h manteniendo constante la velocidad de agitación.

En otros experimentos, se procedió a revisar el efecto del ion amonio (NH_4^+) en la solución acuosa a tratar, sobre la remoción de fosfatos. Es de especial interés en este estudio revisar la adsorción de fosfatos en soluciones que conjuntamente contienen cantidades importantes de ion amonio, soluciones que son bastante habituales en los riles a tratar y que generan entre ambos problemas de eutroficación en los cuerpos de aguas receptores, al ser ambos compuestos nutrientes de algas y otras especies vegetales.

Los estudios de remoción de fosfato se realizaran de acuerdo a las siguientes series:

- a) Pruebas con silicato de calcio sin modificar con Mg(II), en contacto con soluciones de fosfato a distintos pHs iniciales (pH 2, 3, 4 y 5).
- b) Pruebas con silicatos de calcio modificados con Mg.
- c) Pruebas con silicatos modificados en contacto con soluciones de fosfato en presencia de ion amonio (25, 50 y 100 mg/ L).
- d) Pruebas con silicato sin modificar en contacto con solución de fosfato en presencia de ion amonio (0, 25, 50 y 100 mg/ L).

3.3.2 Estudio de saturación con fosfatos de silicatos de calcio modificados o no

Con el propósito de establecer la máxima capacidad de adsorción que poseen los diferentes silicatos nano-estructurados preparados en esta memoria, y en base a resultados de los experimentos previos, se procedió a realizar múltiples experimentos de remoción de este anión, contactando 200 mg de adsorbente con 50 mL de muestras de soluciones acuosas de pH inicial de 4 durante 2 h, y en las cuales se varió la concentración inicial de fosfato (300, 500, 1000, 1500 y 2000 mg/L respectivamente).

3.3.3 Estudio del efecto de ion amonio sobre la remoción de fosfatos

Empleando en general la metodología anteriormente indicada para los experimentos de adsorción, se procedió a realizar un conjunto de experimentos de adsorción de ion fosfato en presencia de ion amonio. En particular se utilizó una solución acuosa a pH 4,0 que poseía una alta concentración de fosfatos (2000 mg/L) a la cual le fueron adicionadas cantidades crecientes de ion amonio (100, 200, 500 y 1000 mg/L respectivamente). Al igual

que en las otras etapas de este trabajo, y con el propósito de observar la reproducibilidad de los resultados obtenidos, se procedió a repetir los experimentos en duplicado.

3.3.4 Remoción conjunta de iones metálicos y fosfatos

En etapas anteriores de esta investigación se había estudiado la remoción de algunos iones metálicos presentes en aguas de mina mediante adsorción en silicatos de calcio nanoestructurados, sintetizados para estos efectos. La remoción lograda fue óptima, por tanto interesa en esta Memoria estudiar si la remoción de iones fosfatos desde soluciones acuosas ácidas con estos adsorbentes silicatados es afectada o no por la presencia de metales en ellas, o bien si la excelente remoción de estos metales es influenciada por la presencia de iones PO_4^{3-} . Para realizar esta parte del estudio, se realizaron en primer término, experimentos con soluciones acuosas ácidas preparadas en laboratorio que contenían por separado cobre-fosfato-amonio, cinc-fosfato-amonio y cadmio-fosfato-amonio respectivamente. Posteriormente se realizaron experimentos de adsorción utilizando una solución que contenía los tres metales anteriormente mencionados junto a fosfato y amonio, todas en cantidades previamente fijadas e indicadas en la tabla siguiente.

Tabla 1: Concentración de especies químicas en las soluciones acuosas utilizadas en el estudio

Especie química	Concentración (mg/L)
Cobre (Cu^{+2})	200
Cinc (Zn^{+2})	150
Cadmio (Cd^{+2})	100
Fosfato (PO_4^{-3})	1000
Amonio (NH_4^+)	500

Los experimentos fueron realizados contactando 100 mL de estas soluciones con 400 mg de silicato de calcio sin modificar o con 400 mg de silicato modificado con Mg (II), manteniendo constante las otras condiciones experimentales de las pruebas anteriores.

3.4 Experimentos de cinética de remoción de fosfatos y iones metálicos

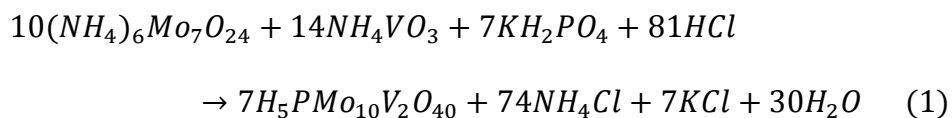
Uno de los objetivos de esta Memoria e incluido en el proyecto de investigación que la cobija, es estudiar la cinética de adsorción que rige la remoción de especies sobre los compuestos nano-estructurados. Con este propósito, se efectuaron experimentos para analizar el comportamiento cinético por parte de los silicatos sin modificar y modificados con Mg (II), en la adsorción de iones fosfatos y de los iones metálicos Cu(II) y Cd(II). En el estudio de cinética de adsorción de iones fosfatos, se empleó una solución que contenía 150 mg/L de este ion y se realizaron otros con una solución similar pero que contenía además 75 mg/L de ion amonio. Los experimentos fueron realizados contactando 50 mL de solución acuosa de pH inicial 4,0, con 200 mg de silicato durante un tiempo de 2,3,4,5,6,7,10,15,20,25 y 30 min.

En las pruebas experimentales de cinética de adsorción de iones cobre y cadmio, 100 mg de silicatos modificados con Mg(II) fueron contactados con 25 mL de soluciones acuosas de pH 4,0 y contenedoras de fosfatos cuyos contenidos de Cd(II) y Cu(II) fueron ajustadas en 100 mg/L y 200 mg/L respectivamente, en un intervalo de tiempo variable entre 2 y 30 minutos.

3.5 Determinación de ion fosfato en soluciones acuosas

La cuantificación del ion fosfato en todas las soluciones acuosas utilizadas en este estudio (ya sea soluciones iniciales o refinados de extracción) se realizó de forma directa mediante el método de espectrofotometría UV-Visible, basado en la reacción con vanadato-molibdato, a una longitud de onda de 400 nm.

Este método es adecuado para la determinación de fosfatos, desde aguas domésticas, superficiales y para soluciones salinas, además desde aguas de residuos industriales. El método se basa en la reacción del molibdato amónico en condiciones ácidas con los fosfatos para formar un hetero-poliácido, el ácido molibdo-fosfórico. Este a su vez en presencia de vanadio forma ácido vanado-molibdo-fosfórico de color amarillo. La intensidad del color amarillo es proporcional a la concentración de fosfatos. El proceso quedaría representado por la siguiente reacción:



La linealidad de este método se presenta entre 0 y 18 mg/ L de fosfato a 400 nm, tal como ha sido verificado anteriormente [35]. La metodología consiste en tomar 35 mL de la muestra incolora a analizar, y agregar 10 mL de la solución reactiva de vanadato-molibdato aforando ésta en un matraz de 50 mL. Se debe dejar reaccionar por 5 min aproximadamente, para proceder posteriormente a realizar la medición espectrofotométrica en el espectrofotómetro UV-Visible Jenway utilizando para ello cubetas de plástico. Cabe mencionar que la muestra preparada es estable a la luz y temperatura, por lo cual no es necesario tener mayores cuidados con ella al momento de almacenarla.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Síntesis y caracterización de los adsorbentes nano-estructurados

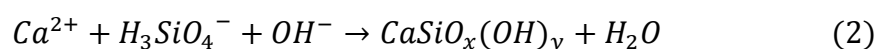
4.1.1 Rendimiento de síntesis de silicatos nano-estructurados

A continuación se pasa a describir los resultados alcanzados durante la síntesis del silicato de calcio nano-estructurado modificado con magnesio, cuya forma de preparación se realizó de acuerdo a la metodología ya descrita en la sección 3.2. Se realizaron experimentos de síntesis manteniendo constante una alta velocidad de agitación (1500 rpm) durante la reacción entre la mezcla del hidróxido de calcio y el de magnesio y la solución de Na_2SiO_3 . Una vez concluida la reacción, la mezcla se dejó decantar durante un tiempo adecuado procediendo posteriormente a filtrarla al vacío y lavarla con agua destilada y etanol. El sólido obtenido fue secado en una estufa durante dos días a 100°C , obteniéndose un sólido blanco de aspecto impalpable y que presenta una buena dispersión entre sus partículas. Se efectuaron diferentes síntesis bajo diferentes condiciones y cuyas relaciones molares se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2: Relaciones molares de los reactantes participantes en la síntesis

Silicato de calcio	mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$	mol $\text{Mg}(\text{OH})_2$	g Na_2SiO_3 líquida
Sin Modificar (1)	0,13	-	13,25
Sin Modificar(2)	0,13	-	13,23
Modificado con 30 %Mg (1)	0,09	0,04	13,25
Modificado con 30 %Mg (2)	0,09	0,04	13,25
Modificado con 60 %Mg (1)	0,05	0,08	13,23
Modificado con 60 %Mg (2)	0,05	0,08	13,24

Se plantea como reacciones químicas probables durante la síntesis de los silicatos nano-estructurados, aquellas en las cuales ocurriría una relación equimolar entre el ion Ca(II) o Mg(II) y el anión silicato para obtener 1 mol de silicato de calcio o magnesio, tal como se puede observar en las ecuaciones 2 y 3, respectivamente. Sin embargo, es probable pensar en múltiples productos de reacción, dependiendo entre otras variables, de la proporción de los reactantes participantes, pudiendo generarse *in situ* los ácidos H₂SiO₃, H₄SiO₄ y el ácido H₂Si₂O₅, y originar por tanto diversos silicatos.



Sin embargo, una de las sales que se obtienen como producto más probable es aquella cuando x e y en las ecuaciones anteriores son iguales a 2, generándose los silicatos básicos de Ca(II) y Mg(II). Son estas las estructuras que se consideran para el cálculo del rendimiento, al asumirlas efectiva y teóricamente como altamente posibles de obtener.

El cálculo del rendimiento del silicato de calcio nano-estructurado obtenido se determinó empleando la siguiente expresión:

$$RS_{NC} = \frac{m_{NC}}{m_{NCT}} \cdot 100 [\%] \quad (4)$$

donde RS_{NC} , corresponde al % de rendimiento en la síntesis del silicato nano-estructurado obtenido, m_{NC} la masa de silicato nano-estructurado obtenido en g y m_{NCT} la masa de silicato teórico a obtener (g).

Se obtuvo en todos los casos rendimientos teórico de síntesis del orden del 100%, confirmándose la simpleza y sencillez del proceso planteado, el cual genera cantidades importantes del adsorbente sintetizado cuyas características se pasan a indicar.

4.1.2 Caracterización de silicatos de calcio modificados con magnesio

Para poder caracterizar los silicatos de calcio modificados con Mg(II) se emplearon diferentes técnicas. Una de las más importantes metodologías de caracterización es la obtención de micrografías SEM mediante un microscopio electrónico de barrido, algunas de las cuales se presentan en la Figura 1.

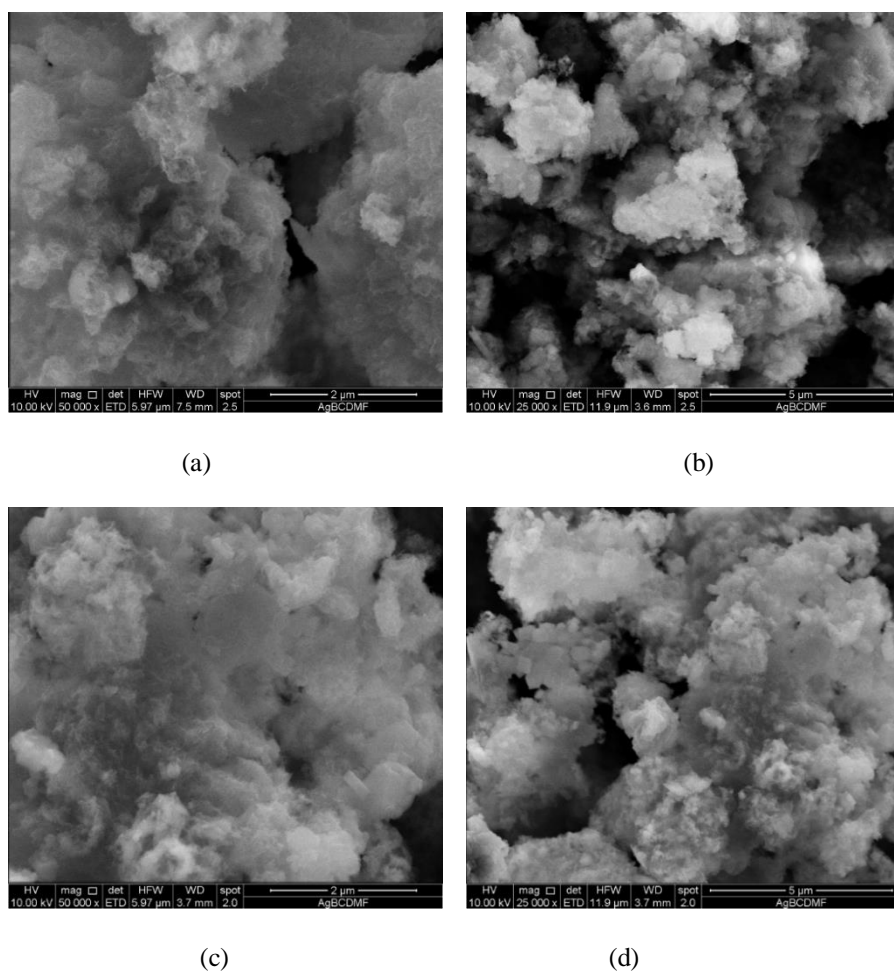


Figura 1: Micrografías SEM de silicatos de calcio sin modificar (a y b) y modificados con Mg (c y d)

Se observa que las partículas de silicatos de calcio nano-estructurado modificadas con magnesio resultaron ser amorfas y de superficie porosa, de igual forma como lo son los n-silicatos de calcio obtenidos en la primera etapa de esta línea de trabajo (figura 1a y 1b), debido muy probablemente a que su síntesis mediante precipitación desde soluciones acuosas generaría sólidos coloidales de estructura desordenada, dada la existencia de iones silicatos de tamaño variable y especies polimerizadas. Análisis previos nos indicaron que el adsorbente presenta nano-capas tetraédricas de silicato de un espesor del orden de 10-20 nm y de diámetros entre 80-100 nm, con grupos silanoles y iones de calcio y magnesio, los cuales conformarían los sitios de enlaces apropiados para la remoción de especies iónicas [35].

Los análisis de porosimetría BET de los silicatos nano-estructurados modificados con Mg(II) realizados mediante sorptometría de N₂, indicaron un área superficial para el silicato de calcio modificado con un 30% molar de magnesio de 86,29 m²/g, sin embargo, cuando el reemplazo de átomos de Ca por Mg fue del 60%, y tal como se había indicado, se pierde parte de la nano-estructura del silicato, reduciéndose entre otras variables su área BET a 54,72 m²/g, tal como se presenta en la Tabla 3. Estos valores de área superficial, resultaron también menores a los obtenidos para silicatos de calcio sin modificar con magnesio, confirmando que el reemplazo de Ca por Mg no puede ser superior al 20-30%.

Tabla 3: Análisis de porosimetría de n-silicatos de calcio modificados con magnesio

Muestra	S_{BET} (m²/ g)	Diámetro poro (nm)	V total de poro (cm³/ g)
Silicato de calcio modificado con 30 % Mg	86,29	17,55	0,4842
Silicato de calcio modificado con 60% de Mg	54,72	25,28	0,3504

Resultados de análisis de distribución de tamaño de partículas nos han indicado que éstas poseen un tamaño de alrededor de 20-50 μm [36], es decir corresponden a partículas micrométricas, pero de estructura nanométrica, como se ha señalado.

En la Tabla 3 se observa además que los diámetros de poro son algo menores a los obtenidos anteriormente para los silicatos de calcio (30 nm) y que presentan un volumen de poro similar a los obtenidos para silicatos de magnesio sintetizados previamente [37], los cuales en general resultaron poseer una menor capacidad adsorbente.

De los análisis mediante sorptometría de N_2 se obtuvieron también las isothermas de adsorción-desorción, cuyos resultados se muestran en las Figuras 2 y 3. La Figura 2 presenta la curva para silicatos de calcio modificados con 30% Mg y la Figura 3 con 60% de magnesio.

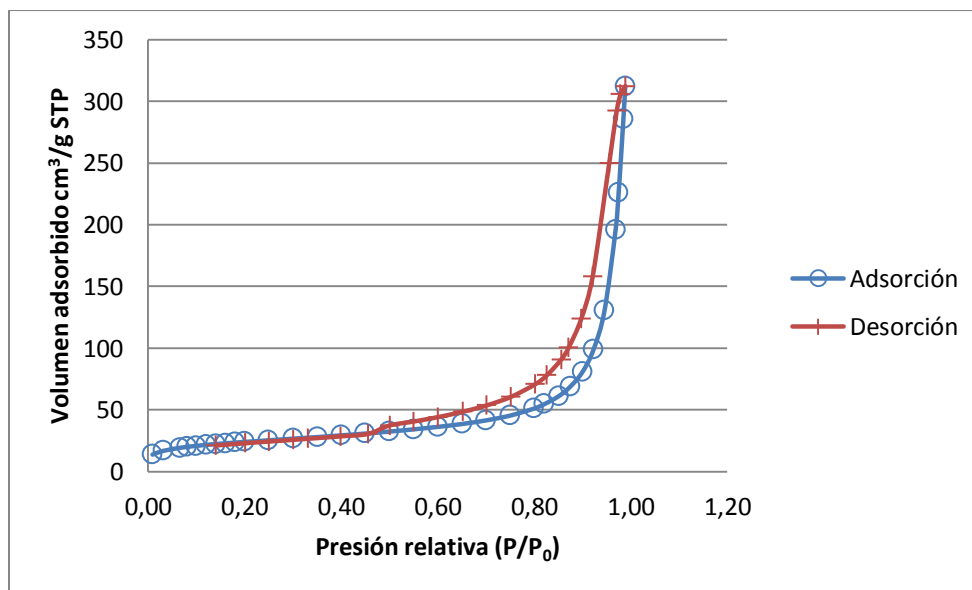


Figura 2: Isothermas de adsorción-desorción de n-silicato de calcio modificado con 30% de Mg

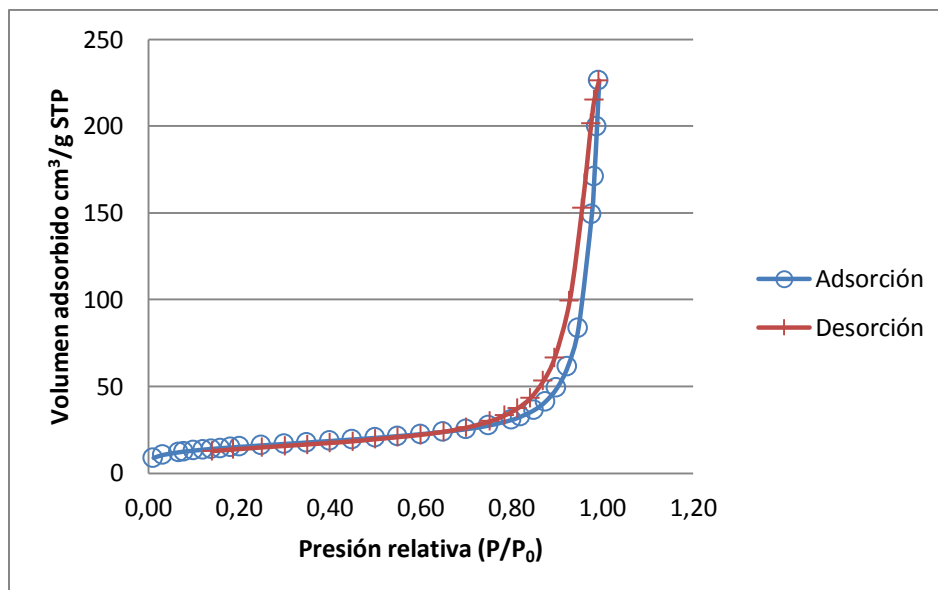


Figura 3: Isotermas de adsorción/desorción de n-silicato de calcio modificado con 60% de Mg

Se desprende de las isotermas de las Figuras 2 y 3 que la histéresis es mínima para ambos casos, es decir que la curva de desorción del gas desde el poro es muy similar a la que se presenta durante la adsorción, lo que indica que los poros obtenidos son muy regulares y uniformes, que no se deformarían durante la adsorción del gas, confirmando sus buenas propiedades como adsorbentes. Sin embargo, se observa un menor volumen de gas adsorbido al aumentar la proporción de magnesio en el adsorbente, lo que es coherente con el menor volumen de poro señalado en la Tabla 3.

Con el propósito de verificar y confirmar si los silicatos modificados con magnesio presentan una estructura amorfa tal como lo son los silicatos de calcio sintetizados en la primera etapa de este estudio, se realizaron análisis mediante difracción de rayos X en el equipo Bruker D8 Advance. Los difractogramas obtenidos en las Figuras 4 y 5 representan la radiación que emana de la muestra cuando interactúa con los rayos X. Mientras más cristalino es el sólido analizado, mayores señales o *peaks* se generan en el difractograma,

debido a la mayor ordenación interna del material en ángulos y tamaños de enlace, que son los que se describen en los seis sistemas cristalinos existentes.

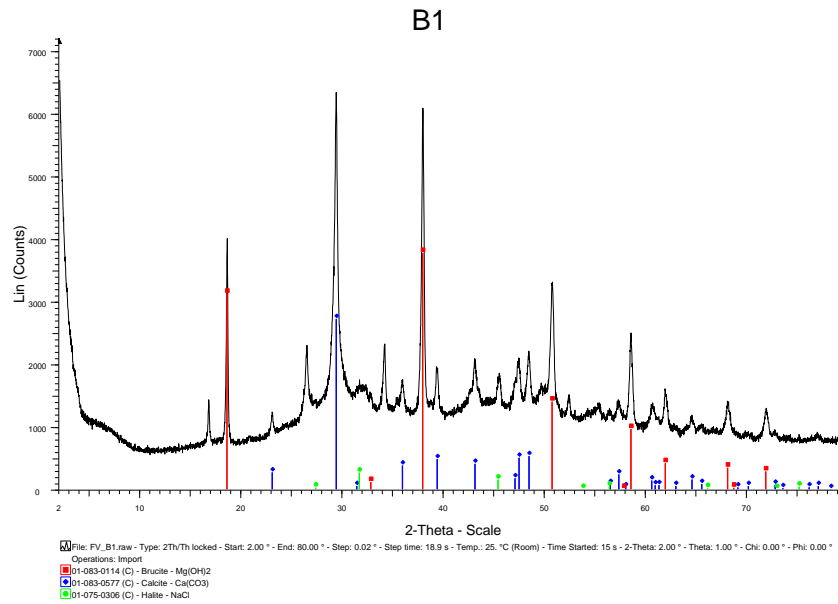


Figura 4: Difractograma de n-silicato de calcio modificado con 30% de Mg

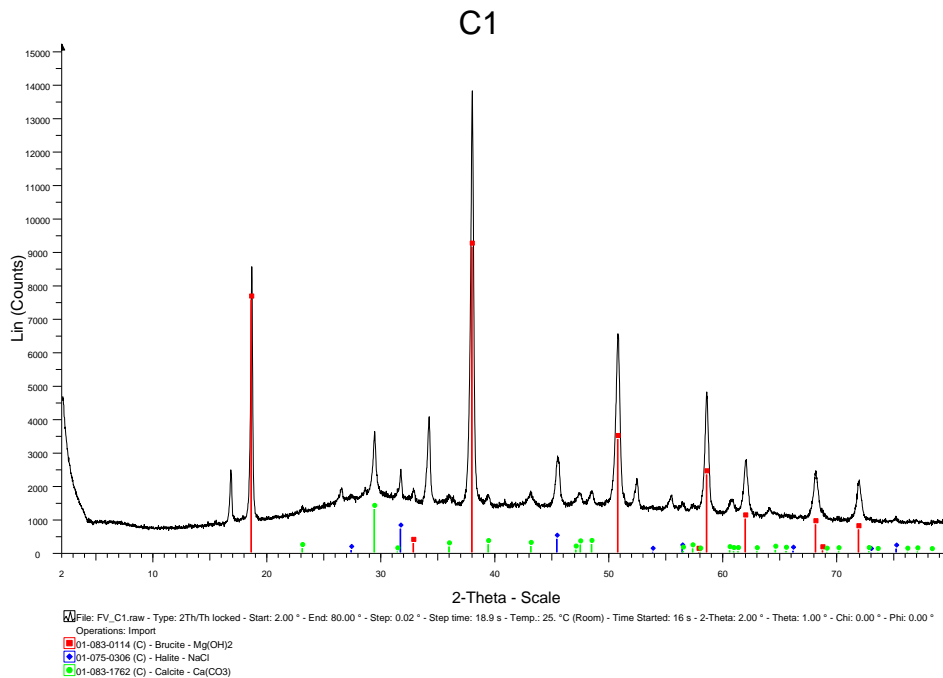


Figura 5: Difractograma de n-silicato de calcio modificado con 60% de Mg

Efectivamente, los difractogramas obtenidos en todos los casos, nos ratificaron que los n-silicatos modificados con Mg son totalmente amorfos, identificándose sólo señales para brucita [Mg(OH)₂], calcita [CaCO₃] y halita [NaCl]. La señal de brucita correspondiente al hidróxido de magnesio es propia del compuesto de magnesio utilizado para reemplazar el contenido de calcio del adsorbente, el cual queda integrado a él, no necesariamente a través de enlaces químicos sino también adsorbido superficialmente en la estructura del silicato de calcio. La presencia de CaCO₃ como calcita o como vaterita se explica por constituir una impureza en los reactivos utilizados en la síntesis de los silicatos o bien debido a la carbonatación durante la preparación del n-silicato por absorción de CO₂ desde el aire. La señal de halita (NaCl) en algunos difractogramas se debería probablemente a impurezas de las materias primas empleadas en la síntesis del adsorbente o bien debido a la formación de esta sal en la síntesis del nano-compuesto durante la reacción entre HCl y el silicato de sodio. Es claro que la intensidad de la señales no es necesariamente proporcional a la concentración relativa de la especie en la muestra sometida a análisis, el difractómetro utilizado es un equipo de alta resolución, que detecta incluso trazas de componentes cristalinos en la muestra, pero el cual a su vez no detecta estructuras no cristalinas o amorfas como lo serían los silicatos nano-estructurados de calcio modificados con magnesio sintetizados en este estudio.

4.2 Resultados de remoción de fosfato y otros iones desde soluciones acuosas.

4.2.1 Remoción de fosfatos mediante CaSiO₃ nano-estructurado modificado con Mg

Los primeros experimentos de adsorción realizados correspondieron a pruebas de remoción de fosfato mediante los silicatos de calcio nano-estructurados modificados o no con Mg(II),

de acuerdo a las condiciones experimentales descritas en la sección anterior. Una de las variables más importantes que afectan el destino ambiental de los contaminantes en aguas residuales industriales corresponde a la acidez del medio, pues condiciona si algunos de los polutantes están disueltos, suspendidos o precipitados en soluciones acuosas, variable que además afecta la especiación iónica o neutra que las especies forman en solución. Considerando la habitual acidez de muchos riles y de las aguas de mina, incluyendo los drenajes ácidos de roca, se efectuaron experimentos en un rango de pH inicial entre 2,0 y 5,0, y con un contenido de ion fosfato de 150 mg/L. En la Figura 6 se presentan los resultados alcanzados al emplear silicatos de calcio nano-estructurados, sin modificar con Mg(II), observándose en todos los casos una muy buen adsorción del ion PO_4^{3-} .

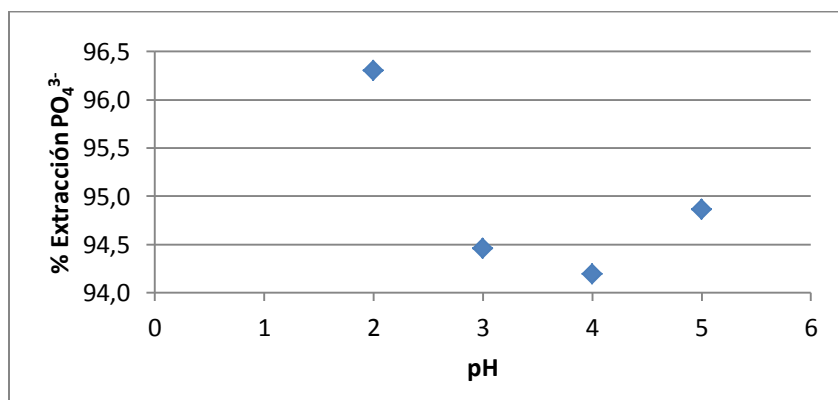
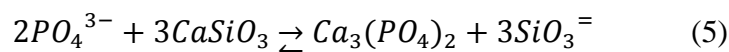


Figura 6: Efecto del pH inicial de la solución tratada sobre la adsorción de fosfatos con silicatos de calcio nano-estructurados sin modificar.

La insolubilidad del fosfato de calcio formado y el carácter básico que origina el contacto con los silicatos, permite la buena remoción observada. La adsorción de los iones PO_4^{3-} ocurriría mediante la formación de fosfatos de calcio insolubles, de acuerdo a la reacción química probable siguiente:



Efectivamente, por ácida que resulte ser inicialmente la solución a tratar, como resultado del contacto con silicatos de calcio, se produce una fuerte elevación del pH del medio, generalmente por sobre pH 9, el cual se mantiene estable una vez producida la adsorción, hecho que constituye una ventaja respecto a la precipitación habitual con cal (CaO), ceniza de soda (Na_2CO_3) o NaOH, tras la cual normalmente se retrotrae en un cierto grado la acidez del medio, una vez alcanzado el equilibrio.

A continuación se procedió a realizar experimentos de remoción de ion PO_4^{3-} pero empleando en este caso silicatos de calcio modificados con diferentes proporciones de Mg(II). Los experimentos fueron realizados a un pH inicial de 4,0.

En la Figura 7 se presentan los resultados alcanzados, al modificar los silicatos, reemplazando hasta en un 60% molar el contenido original de Ca(II) por Mg(II).

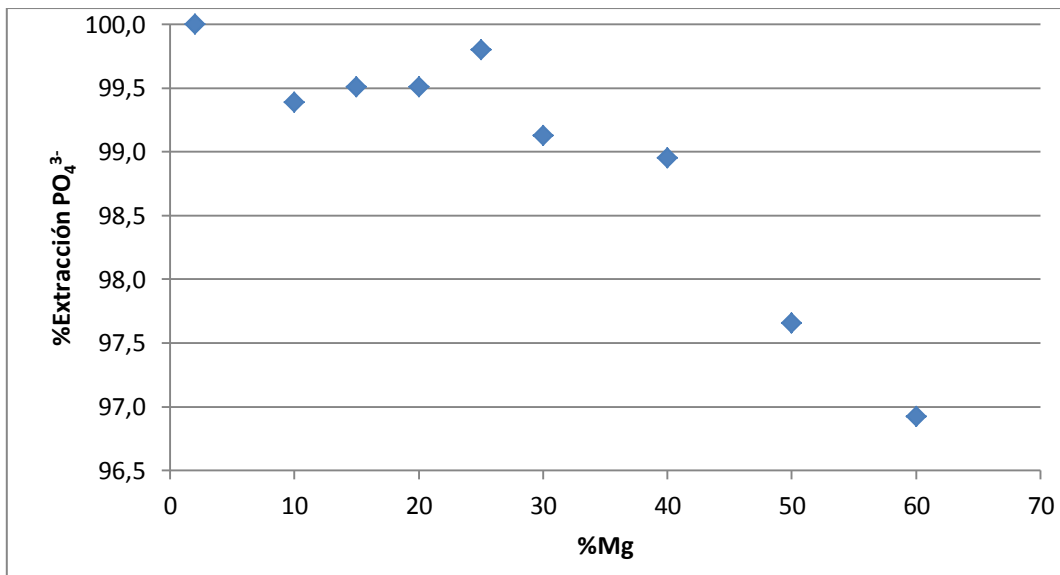


Figura 7: Efecto del % de reemplazo de Ca(II) por átomos de Mg(II) en el adsorbente sobre la adsorción de fosfatos.

Sin duda que la formación de precipitados de fosfatos de calcio y magnesio insolubles ocurre en forma bastante rápida en presencia de silicatos de calcio y magnesio, siendo muy

superior a la formación de estos precipitados sólo en presencia de Ca(II) y Mg(II), es decir en ausencia de iones silicatos. Si bien se observa una buena adsorción en casi todos los casos, es claro que al incrementar por sobre un 40% el reemplazo de Mg(II) por Ca(II), la desorción empieza a declinar en forma importante, más notorio cuanto más alto es el % de Mg(II) introducido en el adsorbente. La explicación estaría dada por la modificación de la nano-estructura del adsorbente al incrementar el contenido de magnesio. Resultados de análisis SEM realizados por el co-investigador internacional del proyecto Fondecyt bajo el cual se realiza esta memoria de título (Dr. Thomas Borrmann, Universidad de Victoria, Nueva Zelanda), a bajos contenidos de Mg(II), el silicato de calcio nano-estructurado mantendría la estructura de la wollastonita (CaSiO_3) detectándose el Mg disperso a través de la estructura silicatada. Sin embargo, el incremento del % molar de Mg en el silicato afectaría la estructura, menos granular, observándose el Mg de acuerdo a análisis EDS, que parte de él si estaría localizado en la estructura del esqueleto silicatado, mientras que el resto estaría concentrado en pequeñas regiones del silicato más bien como $\text{Mg}(\text{OH})_2$ no integrado al adsorbente, pero modificando su estructura. De hecho, estudios anteriores en esta línea de investigación, nos señalaron que el silicato de magnesio no presentaría la misma estructura del tipo nano y no presentaría la misma actividad como adsorbente [37]. Por tanto, el silicato de calcio se puede modificar con Mg(II) mientras no cambie su estructura de wollastonita a una del tipo MgSiO_3 . El cambio de sólido granular a amorfo coloidal es inconveniente al afectar la facilidad de separación de los precipitados obtenidos de la solución tratada tras la adsorción, obligando incluso al empleo de coagulantes no deseados. En la Figura 8 se presenta la estructura del silicato de calcio nano-estructurado obtenido y sobre la cual se dispersarían los contenidos de magnesio, observándose la presencia de átomos de calcio - y eventualmente de magnesio - como sitios de enlace para

aniones como fosfato y la presencia de grupos hidroxilos y silanoles, que actúan como sitios de enlace para iones metálicos mediante formación de hidróxidos.

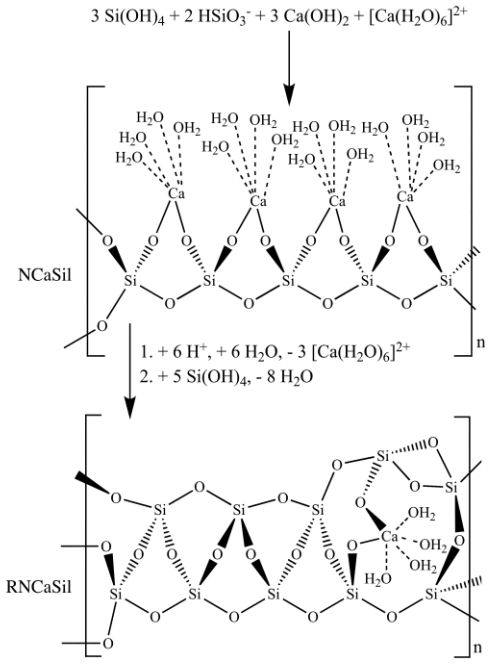


Figura 8: Modelo de estructura de un silicato de calcio nano-estructurado

Sin embargo, tal como lo hemos indicado anteriormente, los silicatos de calcio y magnesio son estructuras amorfas que no presentan una estructura química definida, y corresponde más bien a un modelo [24]. Sin embargo, y tal como lo presentamos más adelante, el sentido de incorporar un cierto % Mg(II) al nano-adsorbente silicato de calcio, permite ampliar sus usos hacia la remoción de otros contaminantes, sin afectar su excelente capacidad adsorbente.

A partir de estos resultados, se estableció realizar los siguientes experimentos de adsorción, tanto con el silicato de calcio nano-estructurado, modificado en un 30 % con Mg como con aquel modificado en un 60%, el cual constituiría el límite de modificación. Además, una mayor fracción de Mg(II) en el silicato encarece un tanto la preparación del material, dado el mayor costo del Mg(OH)₂ respecto a la cal (CaO) o la lechada de cal Ca(OH)₂.

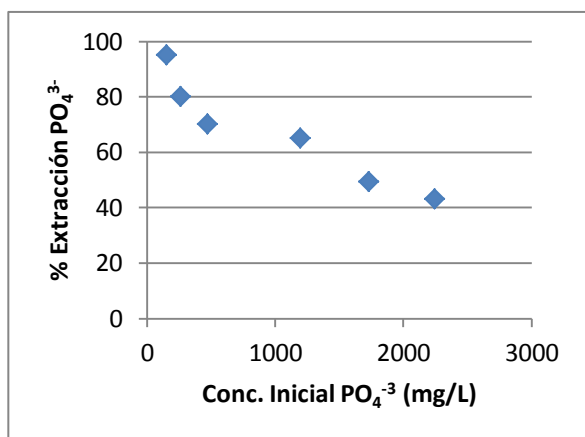
Es claro que el mecanismo de adsorción fundamental se basaría en la formación de fosfatos de calcio y magnesio muy insolubles, que dado además el medio básico que se genera al contactar la solución ácida con los nano-silicatos, producen precipitados estables más bien granulares, fácilmente separables de la solución tratada. Efectivamente, los átomos de Ca(II) y Mg(II) del adsorbente funcionarían como sitios de enlaces al ion fosfato a remover. Un porcentaje menor de la adsorción ocurre por adsorción física del fosfato presente en solución sobre la enorme superficie que el silicato de calcio y magnesio empleado ofrece al contacto con la solución a tratar.

4.2.2 Determinación de la capacidad de carga de fosfatos por parte de silicatos de calcio nano-estructurados sin modificar y modificados con Mg(II)

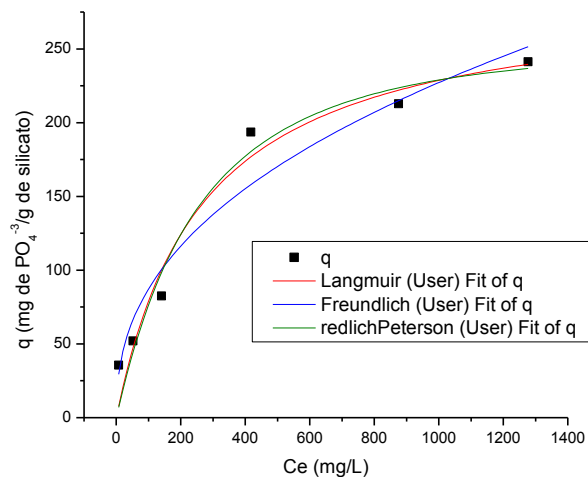
Desde el punto de vista del equilibrio de adsorción, es necesario determinar el grado de saturación o “capacidad de carga” de fosfatos por parte de los adsorbentes utilizados en este estudio. Se seleccionaron los silicatos modificados con 30 % de Mg(II), comparándolos a su vez con los nano-silicatos de calcio sin modificar.

Muestras de estos tipos de silicatos fueron contactados con soluciones acuosas cuyas concentraciones iniciales de fosfatos variaba entre los 300 y los 2000 mg/L, obteniéndose resultados que se informan a continuación de dos maneras. En primer lugar se analiza el porcentaje de extracción de ion de fosfato obtenido mediante adsorción en función de su contenido inicial en la solución acuosa (Figuras 9 y 10 a) y, en segundo término, se informa graficando en el eje de la ordenada la capacidad de carga de PO_4^{-3} por parte de los silicatos (expresada en mg de PO_4^{-3} /g de silicato) versus la concentración de fosfatos en equilibrio, es decir en la solución resultante

denominada “refino de adsorción” (Figuras 9 y 10 b). En estas figuras se han incluido también los resultados de modelar los valores experimentales obtenidos, de acuerdo a las isothermas de equilibrio de adsorción de Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson [36].

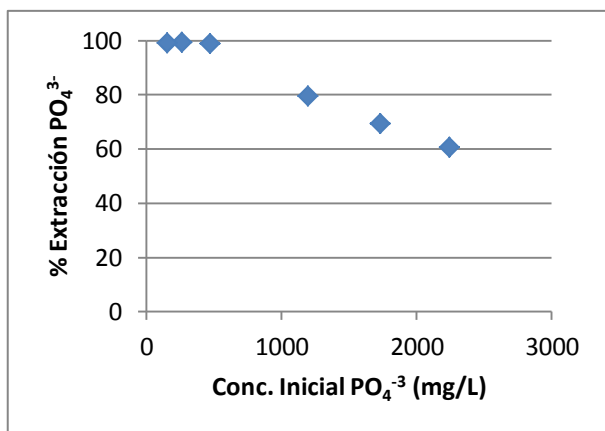


(a)

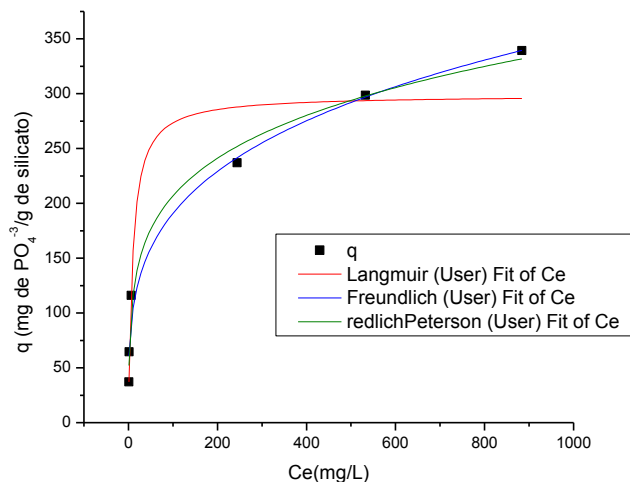


(b)

Figura 9: Estudio de saturación de fosfatos empleando n-CaSiO₃ sin modificar, (a) % de adsorción y (b) grafico capacidad de carga (q) vs concentración en equilibrio



(a)



(b)

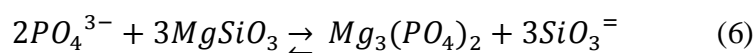
Figura 10: Estudio de saturación de fosfatos empleando n-CaSiO₃ modificados con 30% Mg, (a) % de adsorción y (b) grafico capacidad de carga (q) vs concentración en equilibrio

Tabla 4: Parámetros de los modelos de equilibrio de adsorción de fosfatos.

	Modelo	q_m [mg/g]	K_L [L/mg], K_F [$mg^{1-1/n} L^{1/ng-1}$], K_{R-L} [L^g/mg^g]	n_F g_{R-P}	A [L/g]	R^2
<i>Nano-silicatos de Calcio no modificados</i>	Lagmuir	289,405	0,004	-	-	0,95
	Freundlich	-	12,869	2,406	-	0,94
	Redlich- Peterson	-	0,002	1,102	0,956	0,94
<i>Nano-silicatos modificados 30% Mg</i>	Lagmuir	298,774	0,108	-	-	0,93
	Freundlich	-	56,473	3,782	-	0,98
	Redlich- Peterson	-	1,268	0,790	102,144	0,98

Se observa en las Figuras 9 y 10 que aumenta la capacidad de carga de fosfatos al emplear el silicato de calcio nano-estructurado modificado con 30% de Mg, obteniéndose en estos casos un 100 % de adsorción incluso para soluciones acuosas cuyos contenidos de fosfato superaba los 500 mg/L. En cambio, y comparando una misma masa de adsorbente utilizada, al emplear los silicatos sin modificar, el 100 % de adsorción sólo se logra con contenidos entre 100-150 mg/L de PO_4^{3-} . De igual forma se observa de las figuras que representan las isotermas de equilibrio de adsorción, que con los silicatos con un 30% de Mg(II), se obtienen capacidades de carga del anión del orden de 350 mg/g adsorbente, en cambio en los sin modificar decrece a un rango menor. Se observa también en estas figuras y en la Tabla 4 que son los modelos empíricos de las isotermas de adsorción de Freundlich y Redlich-Peterson las que mejor ajustan los resultados experimentales obtenidos, los cuales están basados en la formación de una multicapa de moléculas adsorbentes y que los calores

de adsorción son dependientes del grado de ocupación de los sitios activos de adsorción. Sin embargo, se comprueban los resultados anteriores, es decir todos los silicatos empleados en este estudio presentan un buen comportamiento como adsorbentes de fosfatos, al obtenerse incluso remociones sobre un 50% desde soluciones cuyos contenidos de este anión era de 2000 mg/L. En este caso la adsorción con el silicato modificado con Mg(II) ocurriría de acuerdo a la siguiente ecuación:



Considerando los volúmenes de solución tratada y la masa de adsorbente empleada, podemos estimar capacidades de carga de fosfatos del orden de 280 – 300 mg PO₄³⁻/g n-silicato, valores comparables y superiores a muchos otros adsorbentes convencionales. En base a estos resultado, en los experimentos siguientes se decidió trabajar con la más alta concentración de fosfato probada en esta parte del estudio, es decir 2 g/L, de forma de poder observar más claramente grados comparables de extracción y por constituir un contenido de fosfato que suele detectarse en soluciones residuales industriales y claramente por sobre la norma de descarga de residuos líquidos a cuerpos de aguas fluviales (79 mg/L) [1].

4.2.3 Efecto del ion amonio sobre la remoción de fosfato.

Estos experimentos fueron diseñados con el propósito doble de observar por un lado si la presencia de ion amonio beneficiaba la remoción del anión fosfato, dada la posibilidad de formar *in situ* la sal doble fosfato de magnesio y amonio, y por otro, poder efectuar

experimentos exploratorios de remoción de ion amonio, especie presente en muchas soluciones acuosas residuales de procesos industriales y que es de preocupación al contribuir al fenómeno de “eutroficación” al verterlos en cuerpos de agua en conjunto con iones fosfatos y especies nitrogenadas.

En las Figuras 11 y 12 se presentan los resultados alcanzados para la remoción de fosfatos en presencia de 25 y 100 mg/L de ion NH_4^+ en la solución acuosa a tratar, la cual contenía inicialmente además aproximadamente 150 mg/L de fosfatos. Las pruebas experimentales se realizaron con silicatos de calcio modificados hasta con un contenido del 60% molar de Mg(II).

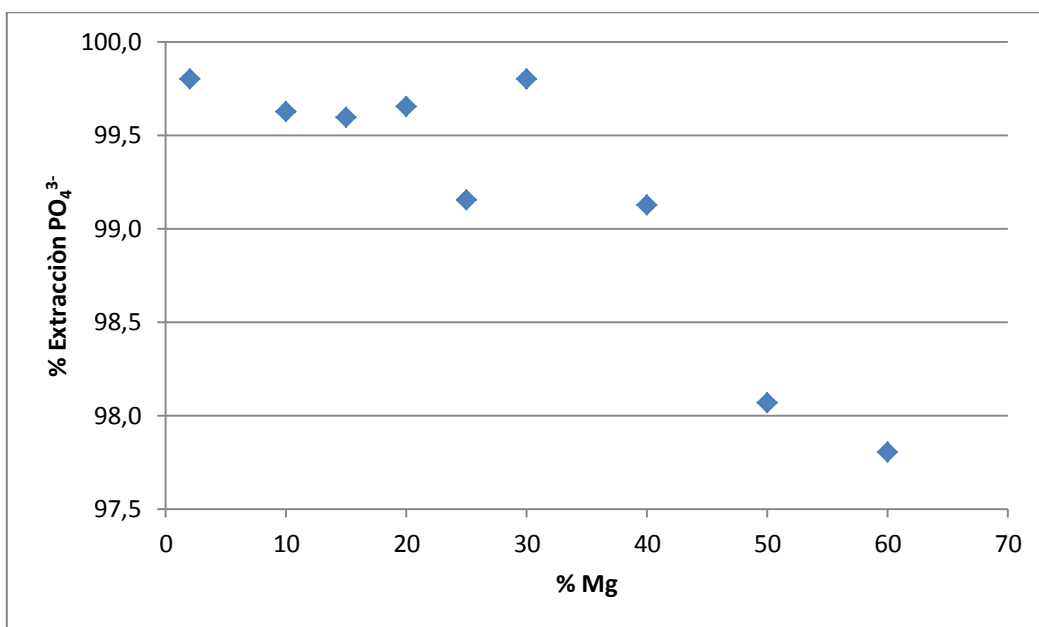


Figura 11: Adsorción de fosfatos con silicatos de calcio modificados en presencia de 25 mg/L de amonio

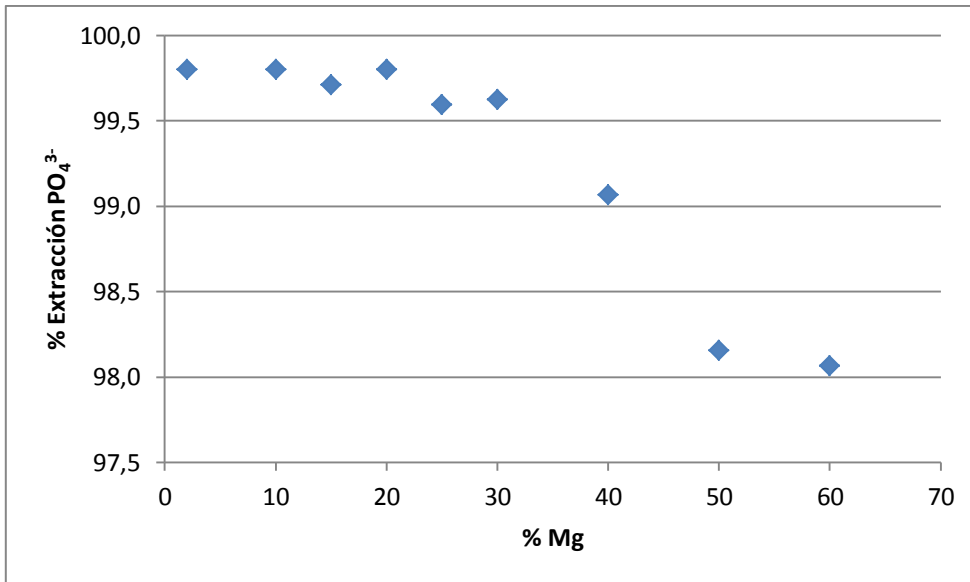
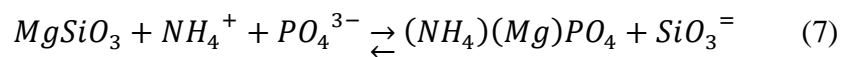


Figura 12: Adsorción de fosfatos con silicatos de calcio modificados en presencia de 100 mg/L de amonio

El objetivo de realizar estos experimentos recaía también en verificar si la presencia de ion amonio afecta la naturaleza del precipitado obtenido. Teóricamente, la formación de un fosfato doble de magnesio y amonio, daría lugar a la formación de un precipitado muy estable, de carácter más granular incluso que los fosfatos de calcio solos, fáciles de decantar y separar de la solución tratada, de acuerdo a la siguiente reacción química:



Se observa en ambas figuras que la presencia de ion amonio (NH₄⁺) en ambos niveles de concentración estudiados, no afecta la remoción de fosfatos, alcanzándose en ambos casos remociones cuantitativas del anión, formándose la sal doble granular, fácil de separar por separación gravitacional o procesos de filtración convencional. Se mantiene sin embargo el efecto observado en los experimentos anteriores, en el sentido que la adsorción decrece

muy levemente al aumentar el reemplazo de Mg(II) por Ca(II) por sobre el 30%, debido probablemente a una paulatina pero constante pérdida de la nano-estructura al aumentar el contenido de magnesio en ella. Adicionalmente, la adsorción de las especies iónicas con los silicatos de calcio nano-estructurados se basa en la insolubilidad de la sal formada, la cual se vería afectada al aumentar su contenido de Mg(II).

Se realizaron otra serie de experimentos pero empleando un contenido de fosfato mayor (2 g/L), relativamente habitual en muchos riles industriales, dada la presencia de este anión en formulaciones de detergentes industriales para reactores y tuberías, dado también su uso como removedor de calcio por complejación y como componente de medios nutrientes, entre otras. Estos experimentos de adsorción fueron realizados empleando cantidades crecientes de ion (NH_4^+), pero manteniendo siempre en menor concentración a este ion respecto a fosfatos en solución. A continuación se presentan los resultados obtenidos, los cuales fueron realizados en duplicado para así poder determinar la reproducibilidad de los resultados alcanzados. En la Figura 13 se presentan los resultados logrados con silicatos de calcio no modificados con Mg(II), y en las Figuras 14 y 15, los alcanzados con silicatos de calcio nano-estructurados modificados con 30 y 60 % molar de Mg(II).

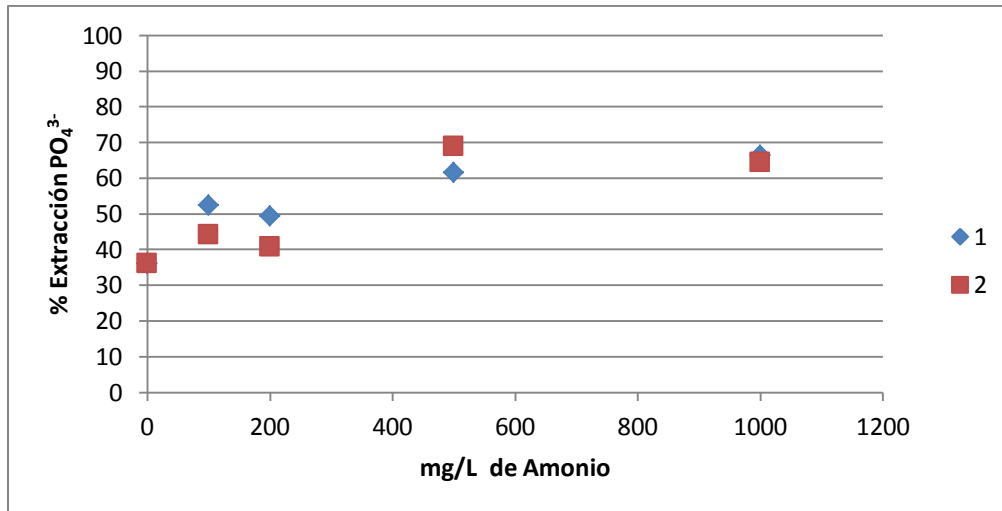


Figura 13: Efecto del ion amonio sobre la remoción de fosfatos con nano-silicatos de calcio sin modificar

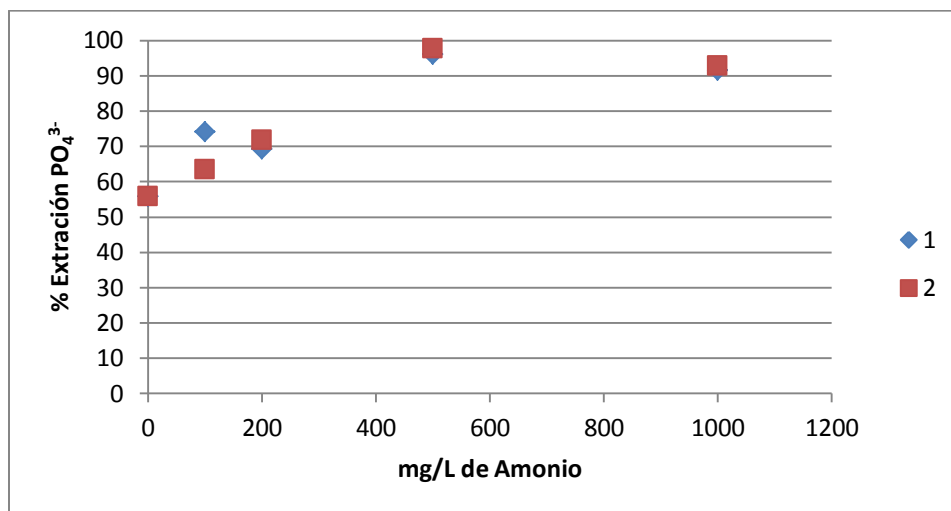


Figura 14: Efecto del ion amonio sobre la remoción de fosfatos con nano-silicatos de calcio sin modificados con 30% de Mg(II).

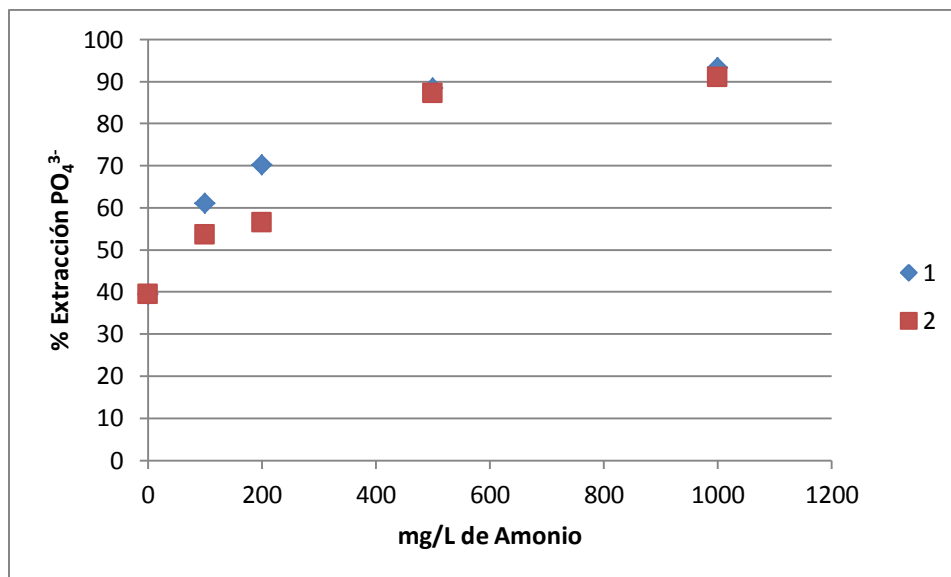


Figura 15: Efecto del ion amonio sobre la remoción de fosfatos con nano-silicatos de calcio sin modificados con 60% de Mg(II).

Los resultados son claros, la modificación con Mg(II) de los silicatos de calcio nano-estructurados posibilita una adsorción superior de fosfatos, alcanzándose valores prácticamente del 100% de remoción, incluso para niveles de ion amonio sobre los 400 mg/L y hasta casi 1g/L. Sin modificar se logran niveles de remoción de fosfatos de sólo el 70% al utilizar estos niveles altos de fosfatos y de ion amonio. Adicionalmente, se confirma que la modificación de Ca(II) por Mg(II) sería recomendable hasta niveles del 30% de magnesio, al mantenerse la nano-estructura del silicato usado como adsorbente. Es claro que la formación de los precipitados de fosfatos de calcio y magnesio en presencia de ion amonio, también se beneficiaría, al formarse dichos precipitados más rápidos en presencia de silicatos de calcio en comparación a la sola presencia de iones calcio, como en los tratamientos con cal o lechada de cal, por ejemplo. Se observa también en las Figuras 13, 14 y 15 la alta reproducibilidad de los resultados obtenidos, particularmente en experimentos realizados con mayores concentraciones de ion NH_4^+ . La presencia de este

ion está relacionada en los riles industriales a la presencia de los respectivos contra-iones (Cl^- , NO_3^- o SO_4^{2-}), los cuales deben ser también materias de preocupación en el diseño del proceso de tratamiento de aguas de la planta industrial. Sin embargo, la norma de descarga de estos aniones en cuerpos de aguas es relativamente más alta, y muy superior a la de NH_4^+ , por lo que es la presencia de este catión nitrogenado la que genera mayores dificultades. En otra etapa del proyecto de investigación que cobija esta memoria de Título, se estudiará con detención la remoción de ion amonio desde riles industriales, pero sin duda, su adsorción con silicatos de calcio modificados con Mg(II) en presencia de fosfatos, se constituye en una óptima alternativa, tal como los resultados aquí presentados lo confirman, mediante la formación de precipitados muy estables y granulares de fosfatos de magnesio y amonio.

4.2.4 Adsorción conjunta de algunos iones metálicos y fosfatos

En esta parte del estudio, interesaba revisar la adsorción conjunta de fosfatos y de algunos iones metálicos que suelen encontrarse juntos en muchos riles industriales. En particular, el objetivo específico de esta parte del estudio era confirmar si la buena remoción de los iones fosfatos con los silicatos de calcio nano-estructurados, modificados o no con Mg(II), era afectada por la presencia de al menos Cu(II), Zn(II) y Cd(II). Estos iones metálicos a su vez, habían sido eficientemente removidos con este adsorbente en etapas anteriores de esta línea de investigación. Los experimentos fueron realizados con soluciones acuosas que simulaban un ril ácido, mediante silicatos de calcio sin modificar y modificados con Mg(II), tanto desde soluciones polimetálicas u otras que contenían uno de los iones metálicos, además del ion amonio y del anión fosfato en ellas. Se utilizó una relación de

contenido amonio/fosfato de 1:2 en el ril, similar a valores medidos en este tipo de soluciones acuosas residuales. Los resultados obtenidos se presentan a continuación en las Figuras 16 y 17, en la primera de ellas se muestra un gráfico de barras que indican las diferentes adsorciones de ion fosfato desde la solución acuosa inicial, comparando la extracción de PO_4^{3-} por los silicatos de calcio nano-estructurados modificados o no con Mg(II). A su vez en la Figura 17 se presentan los % de adsorción de fosfatos, bajo las mismas condiciones experimentales.

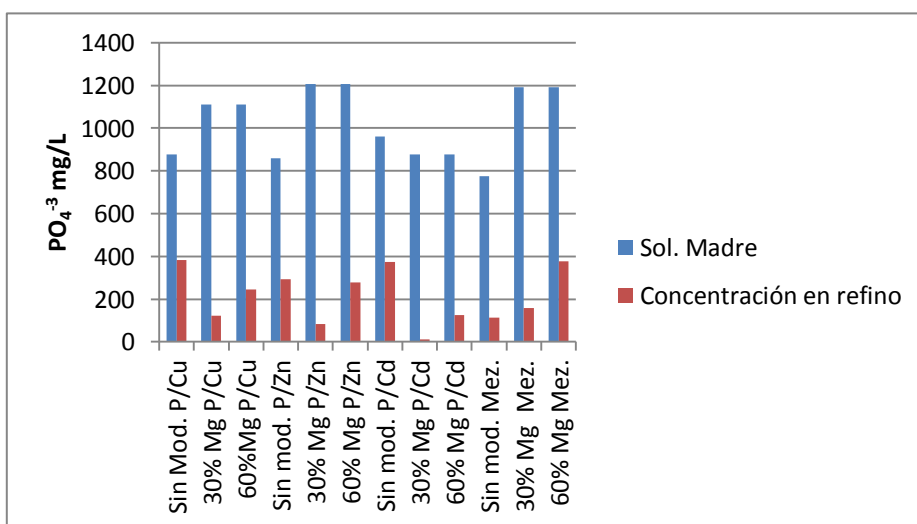


Figura 16: adsorción de fosfatos con silicatos nano-estructurados

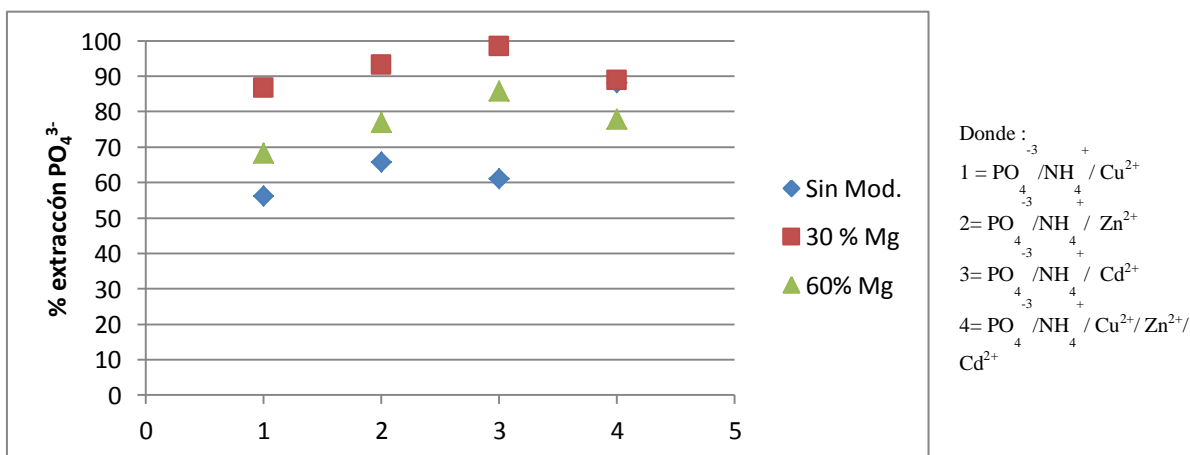


Figura 17: % de remoción de fosfato con n-CaSiO₃ en presencia de otros metales.

Se observa una buena adsorción de fosfatos en presencia de los iones metálicos Cu(II), Zn(II) y Cd(II) y de iones amonio, confirmándose los resultados antes expuestos respecto a que la remoción de fosfatos se beneficia al modificar los silicatos de calcio nano-estructurados con un 30% de Mg(II), lo que facilitaría la formación del fosfato doble de amonio y magnesio, manteniendo sin embargo la nano-estructura propia de los silicatos de calcio. Se aprecia también que la presencia de iones metálicos no afecta en lo fundamental la adsorción de fosfatos. En la Figura 18 se presenta la adsorción de Cu(II) en presencia de fosfatos con nano-silicatos de calcio modificados con Mg(II).

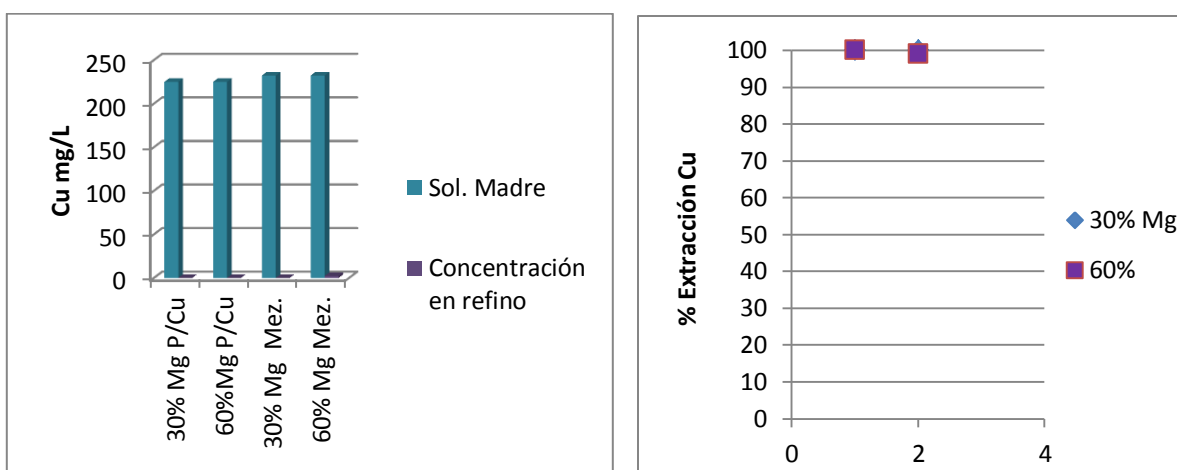


Figura 18: Remoción de cobre en presencia de fosfato con n-CaSiO₃ modificados con Mg(II), donde 1: PO₄³⁻/NH₄⁺/Cu²⁺ y 2: PO₄³⁻/NH₄⁺/Cu²⁺/Zn²⁺/Cd²⁺

Claramente se observa la gran capacidad adsorbente de diversas especies iónicas de los silicatos de calcio nano-estructurados, dado que empleando una baja cantidad de adsorbente, se lograr remover prácticamente en forma cuantitativa niveles de Cu(II) superiores a los 230 mg/L, lo que representa adsorciones casi cuantitativas de este metal. La excelente adsorción de Cu(II) no fue afectada por la co-existencia en la solución de iones PO₄³⁻ y la de Zn(II) y Cd(II), ni tampoco por la modificación con Mg(II) de los silicatos de

calcio. En etapas anteriores de esta línea de investigación se había comprobado la excelente adsorción de iones metálicos bivalentes con los $n\text{-CaSiO}_3$, basada en la posibilidad de formar especies metálicas hidroxiladas, a partir de los múltiples grupos hidroxilos y polisilanoles presentes en este adsorbente, los cuales actúan como sitios de enlace para la formación de hidróxidos metálicos muy insolubles, los cuales además quedan adsorbidos en la superficie y hacia el interior de la nano-estructura del silicato. En cambio, tal como se indicó anteriormente, los iones fosfatos no compiten por los grupos OH^- pues este anión se enlaza a los átomos de Mg y Ca para formar la respectiva sal insoluble.

Resultados similares fueron observados para la adsorción de Zn(II) y Cd(II) , tal como se presenta en las Figuras 19 y 20. En todos los casos se observó una adsorción casi cuantitativa para estos iones metálicos, resultando nuevamente mejor la adsorción en presencia de fosfato y ion amonio, con silicatos de calcio nano-estructurados con 30% de Mg(II) , lo que confirma lo anteriormente indicado. Un mayor % de Mg(II) en el silicato altera la nano-estructura del silicato, afecta su capacidad adsortiva.

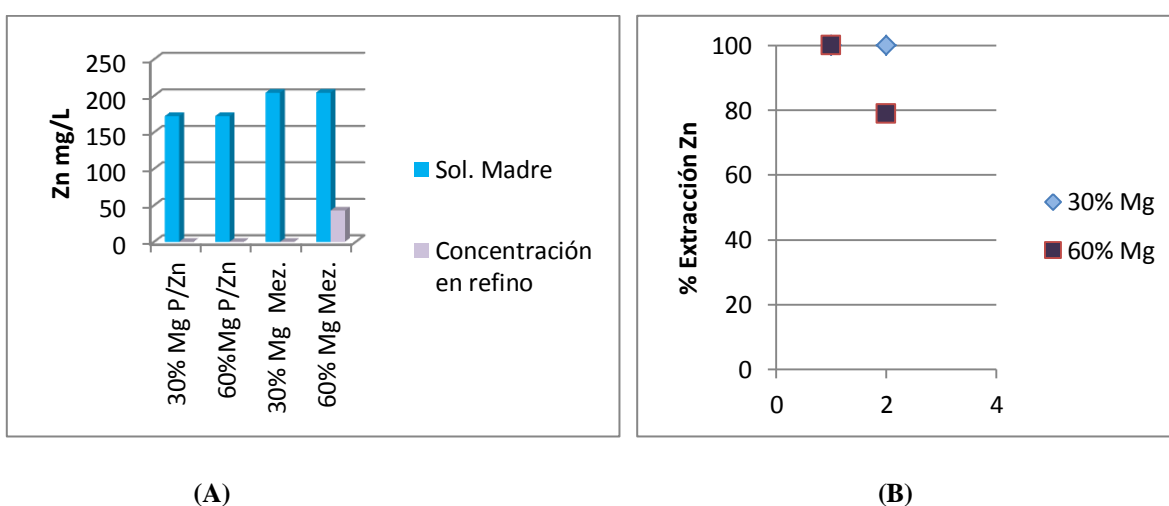


Figura 19: Remoción de cinc en presencia de fosfato con $n\text{-CaSiO}_3$ modificados con Mg(II) , donde 1: $\text{PO}_4^{3-}/\text{NH}_4^+/\text{Zn}^{2+}$ y 2: $\text{PO}_4^{3-}/\text{NH}_4^+/\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$

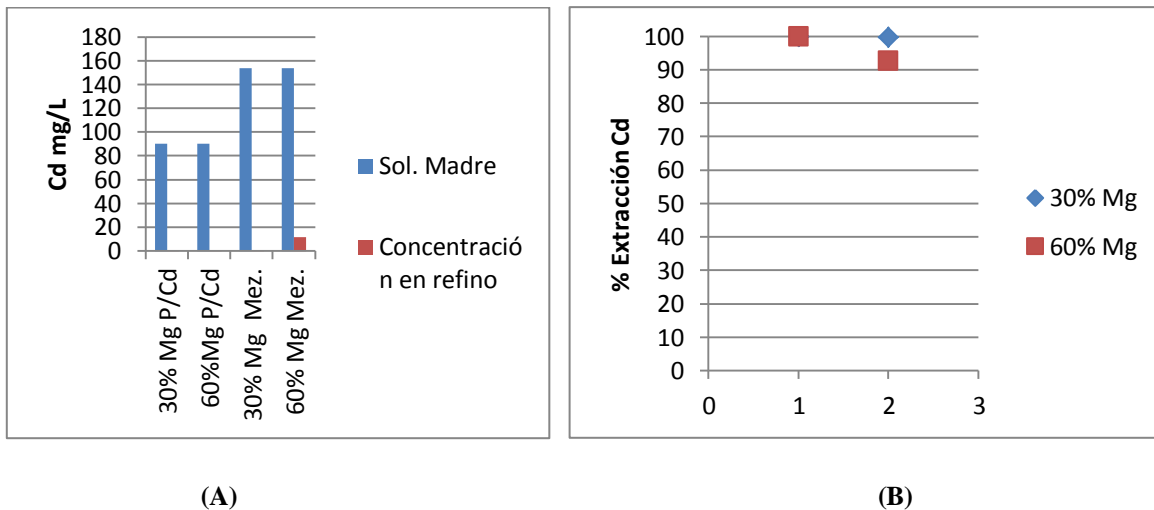


Figura 20: Remoción de cadmio en presencia de fosfato con n-CaSiO₃ modificados con Mg(II), donde 1: PO₄³⁻/NH₄⁺/Cd²⁺ y 2: PO₄³⁻/NH₄⁺/Cd²⁺/Zn²⁺/Cu²⁺

La posibilidad de adsorber especies catiónicas con los n-silicatos, depende de la solubilidad del hidróxido formado. A mayor insolubilidad, mejor es la adsorción, como en el caso de los metales estudiados en esta memoria, los cuales son prácticamente insolubles. Al agregar el silicato de calcio nano-estructurado modificado o no a la solución a tratar, el pH se torna básico lo que facilita la formación del hidróxido insoluble. Incluso según el medio de la solución a tratar, es posible apreciar la formación no sólo del hidróxido, sino también de las respectivas sales básicas, como sulfatos o cloruros básicos del metal. Parte del mecanismo se explicaría por un fenómeno de intercambio iónico, siendo adsorbido el metal contaminante en el silicato, liberándose iones Ca(II) y/o Mg(II) a la solución refino resultante [23, 24]. La cinética de formación de los hidróxidos es muy rápida en general, siendo mayor al ser menor el valor de la constante del producto de solubilidad (Kps) del respectivo hidróxido. Es importante, al intentar remover prácticamente todos los contaminantes de una solución residual, emplear una cantidad necesaria de adsorbente, la

cual debe estar basada en las “capacidades de carga” o grados de saturación de contaminantes por unidad de masa molar de silicatos empleados. De hecho, en estos experimentos, fue posible remover al menos estos contaminantes, en forma casi cuantitativa.

4.3. Experimentos de cinética de adsorción

Complementariamente a los experimentos de remoción de iones fosfatos con los silicatos de calcio modificados con magnesio, en presencia o no de ion amonio, y observada en general una altísima cinética de adsorción de los contaminantes sobre la superficie y la estructura de los adsorbentes, se planteó la inquietud de poder analizar los resultados cinéticos observados empleando en principio un modelo cinético de adsorción de pseudo-segundo-orden. Este modelo había sido utilizado en conjunto con otro de pseudo-primer-orden, en experimentos previos de esta línea de investigación, ajustando mejor los resultados el de pseudo-segundo-orden [38, 39]. Este modelo considera que la adsorción del adsorbato, depende no sólo de la concentración de él en la solución tratada, sino también de la capacidad de adsorción del adsorbente y de las etapas físicas del proceso, representadas por la difusión en la fase acuosa del contaminante hacia la superficie del silicato de calcio modificado y de la difusión intraparticular de la especie formada en la superficie del adsorbente entre la especie a remover y el silicato nano-estructurado hacia el interior del adsorbente.

En este sentido, se realizaron diversos experimentos para estudiar el comportamiento cinético de estos adsorbentes, intentado explicar mediante el modelo indicado sus resultados, buscando obtener valores de capacidad de carga de las especies a adsorber en el

equilibrio y en función del tiempo y eventualmente obtener las constantes cinéticas respectivas, información valiosa para un posterior escalamiento del proceso a nivel piloto o industrial.

La “capacidad de carga” o grado de adsorción se calcula de acuerdo a la siguiente expresión:

$$q_t = \frac{V \cdot (C_0 - C_F)}{m} \quad (8)$$

donde q_t representa la cantidad de metal adsorbido en el tiempo en (*mg/g de adsorbente*), V es el volumen de solución de alimentación utilizado expresado en (*litros*), siendo C_0 y C_F la concentración inicial del adsorbato en la solución de alimentación y en el refino, respectivamente y expresadas en (*mg/L*). A su vez, m representa la masa en (*gramos*) de adsorbente empleada en el experimento.

El modelo de pseudo-segundo-orden predice el comportamiento de adsorción durante el proceso de acuerdo a la ecuación 9.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

Integrando y reordenando la Ecuación 9 entre los límites apropiados (a $t = 0$, $q = 0$ y a $t = t$, $q = q_t$) se obtiene la siguiente ecuación:

$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k \cdot t}{1 + q_e \cdot k \cdot t} \quad (10)$$

donde q_e y q_t representan la cantidad extraída del metal en el equilibrio y a tiempo t , respectivamente, ambos expresadas en (*mg/g de adsorbente*). A su vez, k es la constante cinética del proceso en (*g/mg · min*) y t es el tiempo de proceso en (*min*). A partir de los

resultados experimentales obtenidos, se aplicó un método de iteración que permitió obtener los valores de las respectivas variables del modelo.

4.3.1 Cinética de adsorción de iones fosfatos

Se comparó la cinética de remoción de fosfatos mediante silicatos de calcio nano-estructurados modificados con un 30% de Mg(II) de acuerdo a los resultados de los experimentos previos ya mencionados, en presencia o no de ion amonio. Se presentan gráficos de % de extracción de fosfato en función del tiempo y la curva de cinética de adsorción de acuerdo al modelo de pseudo-segundo orden. En la Figura 21a y 21b se presentan los resultados alcanzados para la remoción de fosfato con silicatos de calcio modificados con Mg(II) en ausencia de ion NH_4^+ y en las Figuras 22a y 22b las correspondientes para la adsorción de PO_4^{3-} mediante silicatos de calcio nano-estructurados con 30% de Mg(II) en presencia de NH_4^+ .

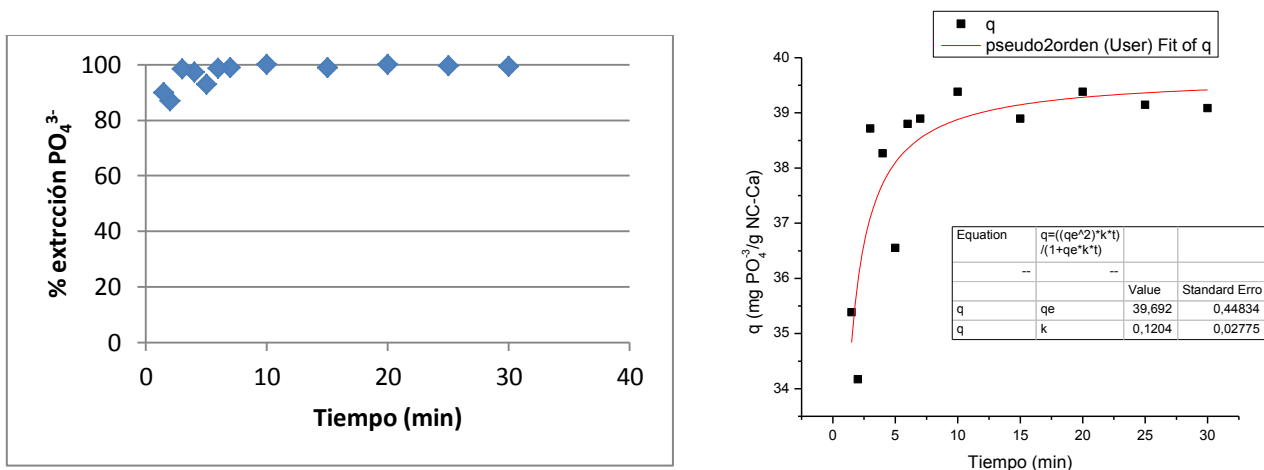


Figura 21: Cinética de remoción de fosfato con nano-silicatos de calcio modificar con Mg(II) en ausencia de ion amonio. Solución acuosa: 150 mg/L PO_4^{3-}

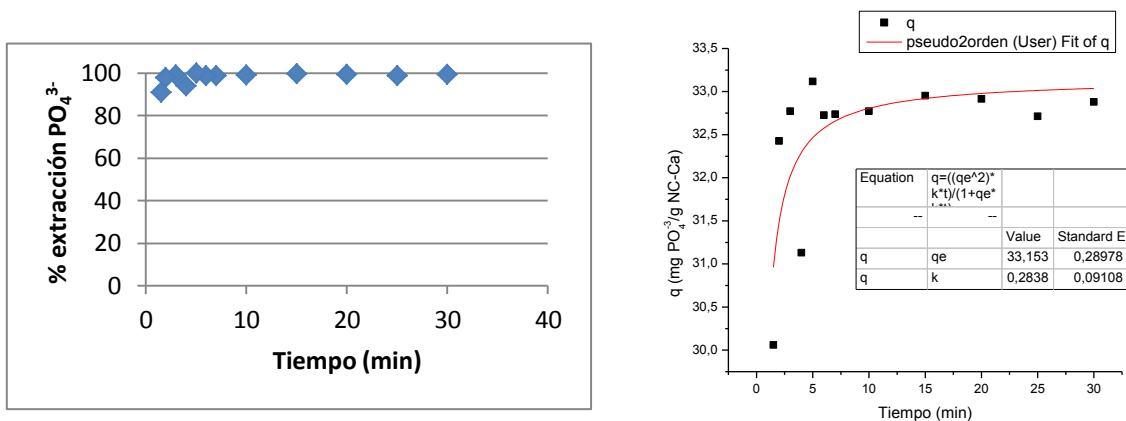


Figura 22: Cinética de remoción de fosfato con nano-silicatos de calcio modificar con Mg(II) en presencia de ion amonio. Solución acuosa: 150 mg/L PO_4^{3-} , 75 mg/L NH_4^+

Se observa en ambos casos una excelente adsorción de iones fosfatos, lográndose remociones prácticamente cuantitativa tras breves minutos, obteniéndose capacidades de carga muy altas - dado el contenido del anión en la solución - entre 33 a 40 mg PO_4^{3-} /g adsorbente, siendo esta levemente superior en ausencia de amonio en la solución tratada, debido probablemente a que en su presencia, la formación de la sal doble de fosfato de magnesio y amonio implica la adsorción de ambos iones en conjunto. Sin embargo la adsorción de PO_4^{3-} es muy eficiente en ambos casos, determinándose incluso una constante cinética un poco mayor al emplear la solución acuosa contenedora del catión nitrogenado, lo que confirma la alta probabilidad de la formación de la sal doble. Sin embargo, una cinética demasiado rápida como la observada, hace que en ciertas zonas de las figuras, el modelo no se cumpla completamente, si bien el grado de desviación standard es aceptable. Se sigue analizando estos resultados, pero se hace necesario comparar este modelo cinético de pseudo-segundo-orden con otros en actual análisis.

4.3.2 Resultados de cinética de adsorción de metales

Este estudio se realizó con el fin de comprobar si la rápida cinética de adsorción de iones estudiada en etapas anteriores de esta línea de investigación se mantenía, pero empleando en este caso soluciones que contenían iones fosfatos y ion amonio. En estos experimentos se emplearon nano-silicatos de calcio modificados con un 30% de Mg(II), manteniendo constante las otras condiciones experimentales. En las siguientes figuras es posible observar a modo de ejemplo, los resultados obtenidos para la cinética de adsorción de Cd (II) presentándose gráficos de % extracción en función del tiempo y aquellos correspondientes al modelo cinético de pseudo-segundo-orden.

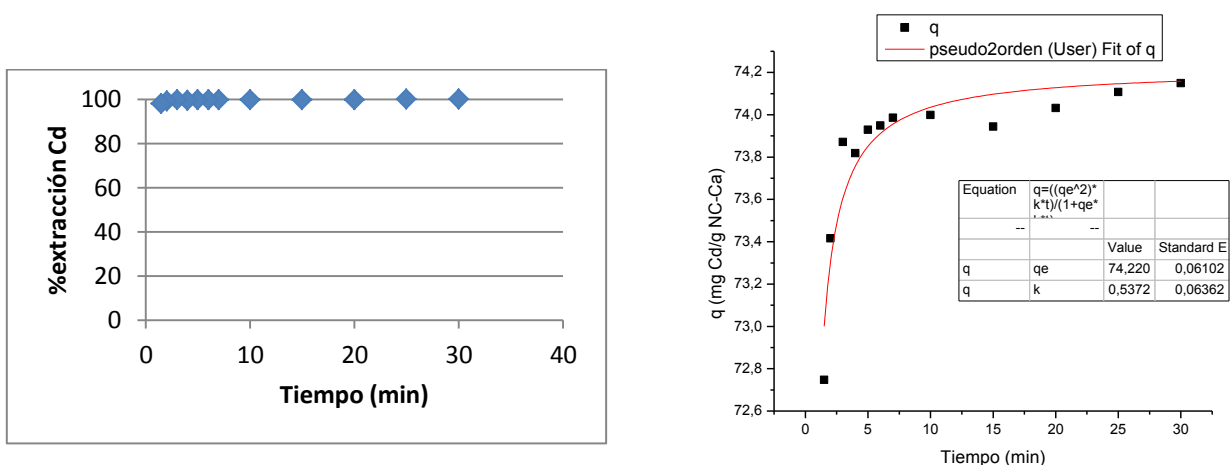


Figura 23: cinética de adsorción de cadmio en presencia de fosfatos y ion amonio.
Solución acuosa: 100 mg/L Cd(II), 75 mg/L NH_4^+

Se observa una rapidísima cinética de adsorción, prácticamente cuantitativa en breves minutos, lo que confirma que la composición de la matriz acuosa, específicamente la presencia de iones fosfatos y ion amonio, no afecta la cinética ni el equilibrio de adsorción de estos iones metálicos por parte de los n-silicatos modificados con Mg(II). La alta adsorción observada para iones metálicos, ocurriría mediante un mecanismo de

quimisorción basado en la reacción de los iones metálicos con los grupos hidroxilos y polisilanoles de los silicatos de calcio modificados con Mg(II) sintetizados en esta memoria. Es decir, el reemplazo de átomos de Ca por los de Mg en un rango cercano al 30% en moles, no afectaría la estructura del adsorbente nano-estructurado, manteniéndose los sitios de enlace para la adsorción de los cationes bivalentes presentes en la solución tratada. Respecto a los resultados obtenidos al aplicar el modelo cinético de pseudo-segundo-orden, se obtuvieron capacidades de carga de iones metálicos del orden de los 72-74 mg metal/g de adsorbente, constiyéndose estos en valores muy altos, incluso superiores a los obtenidos con silicatos de calcio sin modificar [35], hecho explicable probablemente a la formación de silicatos y fosfatos de Mg y Cu o Cd, muy insolubles y estables en el rango básico que generan los silicatos nano-estructurados. A su vez se observa también una mejor adsorción de estos iones metálicos respecto a iones fosfatos, hecho explicable por la existencia en el adsorbente de mayores sitios de enlace para cationes mediante los grupos hidroxilos y polisilanoles, respecto a la existencia de iones Ca(II) o Mg(II) en él.

5. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en este estudio y su correspondiente análisis, es posible concluir lo siguiente:

1. Los silicatos nano-estructurados de calcio modificados con magnesio fueron sintetizados empleando un método sencillo, económico y reproducible, el cual presentó rendimientos cercanos al 100%. Los análisis morfológicos realizados mediante difracción de rayos X, revelaron que son de estructura más bien amorfa, confirmándose la presencia en ellos de brusita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Análisis mediante microscopía electrónica de barrido confirmaron el carácter amorfo de los silicatos nano-estructurados sintetizados y revelaron su superficie porosa. El adsorbente presenta nano-capas tetraédricas de silicatos de espesor entre 10-20 nm y diámetros entre 80 y 100 nm. Los análisis de porosimetría BET indicaron que al limitar el reemplazo de Ca por Mg hasta en un 30%, genera un silicato modificado con un área superficial del orden de $86 \text{ m}^2/\text{g}$, y diámetros de poro que promedian los 20 nm.
2. En general, los silicatos nano-estructurados de calcio modificados o no con magnesio, presentaron una excelente adsorción de iones fosfatos, en todo el rango de acidez estudiado, debido a la formación de fosfatos de calcio y fosfatos de magnesio muy insolubles y estables. Sin embargo, la modificación con Mg, debe limitarse a no más del 30% molar de Mg en el silicato de calcio, dado que una mayor proporción de magnesio, genera una menor adsorción de PO_4^{3-} , al ir perdiéndose la nano-estructura del silicato, detectándose incluso que el exceso de Mg estaría sólo superficialmente adherido al silicato y no integrado químicamente a

su estructura, la cual además se torna menos granular y por tanto más difícil de separar de la solución acuosa tratada. Se determinó una capacidad de carga variable entre 280 a 300 mg PO_4^{3-} /g n-silicato, es decir muy superior a otros adsorbentes convencionales.

3. La remoción de fosfato desde soluciones acuosas mediante estos silicatos de calcio nano-estructurados modificados con magnesio no se ve afectada por la presencia de ion NH_4^+ , al contrario se ve beneficiada, debido probablemente a la formación de precipitados muy insolubles de fosfatos dobles de magnesio y amonio. Esto es muy importante, dada la habitual presencia de ambos iones en muchos riles industriales, precursores ambos del fenómeno de eutroficación.
4. En el mismo sentido, la presencia de iones fosfatos y iones amonio en la solución acuosa a tratar, no afectó la excelente adsorción de los iones metálicos Cu(II), Zn(II) y Cd(II) por parte de los silicatos de calcio nano-estructurados, modificados o no con Mg. La remoción de los iones metálicos ocurre por formación de los hidróxidos respectivos, dada la estructura del adsorbente silicatado. Este hecho constituye una ventaja respecto a otros adsorbentes o precipitantes básicos (NaOH, Na_2CO_3) que remueven preferentemente metales pero no fosfatos y amonio.
5. En general, los resultados obtenidos en los experimentos de cinética de adsorción de fosfatos y de los iones metálicos estudiados, empleando como adsorbente silicato de calcio nano-estructurado modificado con 30% de Mg, fueron bien explicados mediante un modelo cinético de pseudo-segundo-orden, lo que nos estaría indicando que la adsorción se basa principalmente en la capacidad de adsorción de los adsorbentes, más que en la concentración de los contaminantes en solución.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Decreto 90/2000, *Norma de Emisión para la Regulación de Contaminantes Asociados a las Descargas de Residuos Líquidos a Aguas Marinas y Continentales Superficiales*, Disposiciones Generales, Vigente desde el 7/03/2001., Luciana Cadorin, Érico Tabosa, Meise Paiva y Jorge Rubio.
- [2] Meunier N., Drogui P., Montané C., Hausler R., Mercier G., *Journal of Hazardous Materials*, **137**, 581-590 (2006).
- [3] Ahn C., Park D., Woo S., Park J., *Journal of Hazardous Materials*, **164**, 1130-1136 (2009).
- [4] Valenzuela F., Andrade J., Sapag J., Tapia C., Basualto C., *Miner. Eng.* **8**, 893-904 (1995).
- [5] Kammerer J., Kammerer D., Carle R., *Journal of Food Engineering*, **98**, 230–239 (2010).
- [6] Hamdaoui O., *J.Hazard. Mater.* **161**, 737-746 (2009).
- [7] Basualto C., Poblete M., Marchese J., Ochoa A., Acosta A., Sapag J., Valenzuela F., *J. Braz. Chem. Soc.* **17**, 1347-1354 (2006).
- [8] Valenzuela F., Basualto C., Sapag J., Romero J., Höll W., Fonseca C., Araneda C., *Desalination and Water Treatment*, **24**, 327-335 (2010).
- [9] Valenzuela F., Basualto C., Tapia C., Sapag J., *J. Membr. Sci.*, **155**, 163-168 (1999).
- [10] Valdes H., Romero J., Sánchez J., Bocquet S., Rios G., Valenzuela F., *Chemical Engineering Journal*, **151**, 333-341 (2007).
- [11] Kakitani J., Hata T., Kajimoto T., Imamura T., *J. Environ. Qual.*, **35**, 912-917 (2006).
- [12] Santos M.J., De Oliveira E., *Advances in Environmental Research*, **7**, 263-272 (2003)
- [13] Babel S., Kurniawan T.A., *Journal of Hazardous Materials*, **B97**, 219–243 (2003)

- [14] Wang Y.-H., Lin S.-H., Juang R.-S., *Journal of Hazardous Materials*, **B102**, 291–302 (2003)
- [15]. Khan A., Alam M., *J. Anal. Chim. Acta*, **504**, 253-264 (2004).
- [16] Abou-Mesalam M., El-Naggar I., *J. Nucl. Sci. Appl.*, **35**, 95–105 (2002).
- [17]Genç-Fuhrman H., Wu P., Zhou Y., Ledin A., *Desalination*, **226**, 357–370 (2008).
- [18] Dutta S., Mohapatra P., Ramnani S., Sabharwal S., Das A., Manchanda V., *Desalination*, **232**, 234-241 (2008).
- [19] Cotorás D., Valenzuela F., Zarzar M., Viedma P., *Patente en Perú, INDECOPI, N° Titulo 5528*, Diciembre 2009.
- [20] Cotorás D., Valenzuela F., Zarzar M., Viedma P., *Australian Patent Application AU 2005219091*, Date Accepted: 1 September 2010, Date Sealed: 6 January 2011.
- [21] Estay H., Bocquet S., Romero J., Sánchez J., Rios G., Valenzuela F., *Separation Science and Technology*, **42**, 363-377 (2007).
- [22] Valenzuela F., Auspont C., Basualto C., Tapia C., Sapag J., *Chemical Engineering Research and Design*, **83**, 247-255 (2005).
- [23] Valenzuela F., Basualto C., Sapag J., Ide V., Luis N., Narvaéz N., Yañez S. y Borrmann T. *Journal of the Chilean Chemical Society*, **58**,1744-1749 (2013).
- [24] Cairns M., Borrmann T., Höll W. y Johnston J. *Microporous and Mesoporous Materials*. **95**,126-134 (2006).
- [25] Mylavaram R., [en línea] < <http://edis.ifas.ufl.edu/ss490>> [Consultado: 12 Julio 2014]
- [26] Minnesota Pollution Control Agency, [en línea] < <http://www.pca.state.mn.us/index.php/view-document.html?gid=8547>> [Consultado: 7 Agosto 2014]

- [27] Wanga D., Zhengb, W., Liaoe D., Lib X., Yangb Q., Zengb G. *Chemosphere*, **90**, 2279 (2013).
- [28] Pütz Petra, Informe Practico, Eliminación y determinación de fosfatos [PDF, en línea] <www.hach-lange.es/view/HIPDFDownloadController;jsessionid=4D14D34DEF90CB5BD69725A7358F953B.worker2?mediaCode=77165> [Consultado 18 Agosto 2013]
- [29] Klapiszewska B., Krysztafkiewicz T., Jesionowski T., *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 4811 (2003).
- [30] Borrmann T., Cairns M., Klimsa M., Barassi G., Johnston J., Valenzuela F.,J. Kinkel, *6th Int. Sem. Copper Hydrometallurgy*, **2**, 26 (2011).
- [31] Borrmann T., McFarlane A., Johnston J., Markwitz A., Dytlewski N.,*Surf. Interface Anal.*, **37** 695-701 (2005).
- [32] Johnston J.H., Borrmann T., Mcfarlane A.J., *NZ Patent Specification No. 537747 International PCT Application PCT/NZ2006/000003* (2006).
- [33] Verdugo L., 2013. “Remoción de iones sulfatos y metales pesados desde soluciones acuosas que simulan aguas de mina usando mezcla de cal, silicatos nano-estructurados y poli-cloruro de aluminio en una celda DAF”. Memoria de Químico. Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas.
- [34] Ide V.,2011. “Síntesis de microcápsulas poliméricas adsorbentes y silicato de calcio nano-estructurado para su aplicación integrada en la extracción de cadmio(II) y cromo (VI) desde aguas contaminadas”. Memoria de Químico. Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas.
- [35] Narváez N.,2012. “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 de Químico. Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas.

[36] Yáñez S., 2012. “Adsorción de Cu(II) y Zn(II) desde soluciones acuosas ácidas mediante silicatos de calcio y magnesio nano-estructurados y microcápsulas poliméricas contenedoras de extractantes no-específicos”. Memoria de Químico. Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas.

[37] Luis N., 2011 “Aplicación integrada de silicato de magnesio nano-estructurado y extractantes microencapsulados para el tratamiento de aguas ácidas de mina” Memoria de Químico. Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas.

[38] Y. Ho, *J. Hazard. Mater.*, **136**, 681–689 (2006).

[39] G. Barassi, A. Valdés, C. Araneda, C. Basualto, J. Sapag, C. Tapia, F. Valenzuela, *J. Hazard. Mater.*, **172**, 262-268.