



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

DISEÑO CONCEPTUAL DE UN PROCESO INDUSTRIAL PARA LA REMOCIÓN DE METALES PESADOS PRESENTES EN RILES MINEROS MEDIANTE EL USO DE BIOADSORBENTES

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

PILAR IGNACIA VERGARA ESCOBAR

PROFESOR GUÍA:

GONZALO MONTES ATENAS

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

FRANCISCO GRACIA CAROCA

PAULO ARAYA FIGUEROA

SANTIAGO DE CHILE
2015

Diseño conceptual de un proceso industrial para la remoción de metales pesados presentes en riles mineros mediante el uso de bioadsorbentes

Hoy en día, la generación de RILes mineros constituye una problemática medioambiental significativa para el ecosistema. Específicamente, la presencia de drenajes ácidos en los terrenos aledaños a la industria y la percolación de dichos RILes en la corteza terrestre, se puede traducir en daños a los sistemas acuáticos, comunidades vegetales, y efectos negativos sobre la calidad de las aguas superficiales y subterráneas de la zona. Dada la gran cantidad de metales pesados que poseen estos efluentes, se han establecido normas ambientales que regulan sus descargas a las corrientes de desagüe para evitar que éstas contaminen cauces de ríos, vertientes, lagos y/o terrenos permeables. Una solución de bajo costo, simple y eficaz de separar los metales de los RILes mineros, es la utilización de bioadsorbentes naturales, dentro de los cuales destaca la corteza de pino Insigne, ya que es uno de los sustratos que tiene mayor capacidad de remoción de metales pesados y es un material de desecho, de bajo costo, de una de las industrias madereras de mayor abundancia en la zona sur del país.

Dada esta situación, el objetivo de esta memoria es diseñar conceptualmente un proceso industrial capaz de adsorber los metales pesados provenientes de los relaves mineros utilizando corteza de pino Insigne. Para lograr dicho objetivo, se realizaron una serie de experimentos a escala de laboratorio que buscaban estudiar el funcionamiento de la neutralización de cobre, y optimizar las variables operacionales del proceso de adsorción de cobre tanto en columnas como en tanques agitados, para posteriormente comparar cuál de los reactores era más indicado para la adsorción.

A partir de los resultados experimentales se concluye que el proceso de neutralización de soluciones contaminadas con cobre (II) disuelto entre pH 6 y 8 no permite llegar a concentraciones de cobre (II) de descarte permitida por la normativa vigente (1 [mg Cu/l]) luego de 2,5 [h] de proceso. Además, la presencia de agentes complejantes del metal en la solución contaminada, como iones cloruro, estabilizan el cobre aún más en el estado soluble.

A nivel de laboratorio, las condiciones operacionales que optimizan la adsorción de metales pesados, en términos cinéticos y económicos, en una columna con reciclaje completo fueron trabajar con un empaque compuesto por 50% corteza y 50% cuarzo [v/v], pH 7, y con un flujo de entrada de 1,9 [l/h], mientras que en un tanque agitado fueron agregar una densidad de pulpa de 10,31 [g corteza/l], pH 7 y agitar a 500 [rpm].

Para la adsorción de RILes en continuo, se recomienda utilizar una columna cuando se quiere obtener conversiones de adsorción sobre el 95%, mientras que para conversiones menores o igual a 95% es más adecuado utilizar un tanque agitado continuo.

Al utilizar un tanque agitado en la adsorción, se requiere de una operación posterior en la que se separe la corteza del RIL tratado. La flotación se presenta como una solución a este problema. Una concentración de 8,96 [g/l] de espumante del tipo matfroth 355, permite recuperar el 80% de la corteza, lo que lo hace un buen sistema de separación la corteza-RIL tratado, pero aún requiere de un segundo proceso de separación para remover la totalidad del material en solución.

*A todos aquellos que nadan bajo las aguas profundas
para conseguir la más hermosa perla
(Sri Nisargadatta Maharaj)*

Agradecimientos

Este proyecto en el cuál he estado trabajando durante el último año de mi vida lo concibo como un proceso de intereses determinados y ramas que lograron encontrar un sentido a estos años de estudio en la Ingeniería Civil Química. A su vez, estas páginas no pueden limitarse a la mera escritora de ellas. Este trabajo es, sin duda, un proyecto colectivo que he podido refinar gracias a las muchas personas que estuvieron allí para prestarme ayuda, enseñarme y acompañarme.

Me es enormemente importante agradecer a mi familia, no solo por la tesis misma sino por estos seis años de Universidad en donde me han dado todo el apoyo y cariño que alguien pudiese pedir. También a mi pololo, Jano, quien ha soportado mi compañía ausente que tiendo a ofrecer cuando el tiempo del trabajo no alcanza ni en el papel; además le agradezco el darme ánimo durante todo el proceso de la memoria y ser muchas veces mi asistente de laboratorio.

En aquellos aspectos académicos debo agradecer enormemente a mi profesor guía, Gonzalo Montes Atenas, por la preocupación y tiempo invertido en mi memoria, sin importar los múltiples proyectos a su cargo.

Agradecer a la Señora Ema por enseñarme todo acerca del trabajo en el laboratorio y al grupo de investigación Minerals & Metals Separation and Characterisation Research Group (M²), con quienes intercambiamos conocimientos metalúrgicos durante los 2 últimos años de mis estudios.

Agradecer a mis compañeros de generación por todos los buenos y malos momentos que viví junto a ellos durante la especialidad: hicieron que mis años en el departamento fueran mucho más llevaderos. En especial, un gran y fraterno agradecimiento a Gustavo Gonzales, quien me ayudó con la cinética de reactores de la tesis y me aconsejó sobre los procesos administrativos necesarios para rendir el examen.

No puedo olvidarme de agradecer a todos los chiquillos del laboratorio porque hicieron que mi estancia en el ese subterráneo fuera extrañamente entretenida, y a todos los profesores y funcionarios del Departamento de Ingeniería Civil Química y Biotecnología quienes se esfuerzan día a día por generar profesionales de calidad que tengan conciencia con su medio.

A todos aquellos actores que fueron parte de esto, quiero darles las gracias, y a todos quienes fueron parte y omití en estas líneas, quiero que sepan que no es producto de la indiferencia sino de esta mente despistada que llevo desde hace unos veinticuatro años.

Tabla de contenido

Diseño conceptual de un proceso industrial para la remoción de metales pesados presentes en riles mineros mediante el uso de bioadsorbentes	i
Agradecimientos	iii
Tabla de contenidos	iv
Índice de tablas	vii
Índice de figuras	ix
Introducción.....	1
1. Objetivos.....	3
1.1. Objetivo general	3
1.2. Objetivos específicos.....	3
2. Alcances.....	3
3. Estructura de memoria.....	4
Revisión Bibliográfica.....	5
1. La minería y sus residuos	5
2. Normativa de Residuos Líquidos	6
2.1. Normas de emisión de residuos líquidos en Chile	6
2.2. Normas de emisión de residuos líquidos internacionales.....	8
3. Métodos de tratamientos de RILes	12
4. Neutralización y precipitación.....	16
4.1. Especiación de cobre en RILes mineros	16
4.2. Remoción de cobre mediante neutralización y precipitación.....	20
5. Utilización de bioadsorbentes para la remoción de metales.....	23
5.1. Fundamentos	23
5.2. Adsorbentes naturales o bioadsorbentes	29
6. Corteza de pino Insigne como bioadsorbente.....	30
6.1. Corteza de pino Insigne.....	30
6.2. Proceso de adsorción de metales utilizando corteza de pino Insigne.....	34
7. Análisis químicos para determinar la concentración de metales	43
8. Conclusiones de la revisión bibliográfica.....	45
Materiales y metodología	46
1. Materiales y equipamiento.....	46

1.1. Reactivos	46
1.2. Equipamiento menor	46
1.3. Equipamiento mayor	46
2. Protocolos Experimentales	48
2.1. Caracterización del RIL sintético (sistemas de cobre-cloro-sulfato)	48
2.2. Cinética de precipitación de hidróxido de cobre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) y redisolución de éstos al adicionar cloruro de sodio (NaCl) al sistema.	50
2.3. Caracterización de la corteza.....	51
2.4. Experimentos de adsorción en Columna.....	52
2.5. Experimentos en Tanques agitados	55
Resultados y Discusiones	58
1. Caracterización de la solución contaminada y del material adsorbente	58
1.1. Solución contaminada	58
1.2. Corteza de pino Insigne.....	65
2. Precipitación y estabilización de los iones cobre en solución	67
3. Adsorción de metales en una columna de lecho empacado o en un tanque agitado continuo 72	
3.1. Flotación de corteza	73
3.2. Fluidodinámica de los reactores en la adsorción.....	76
4. Proceso de adsorción con los distintos reactores en sistema batch	78
4.1. Evaluación del pretratamiento y obtención de curvas de calibración	78
4.2. Cinética de remoción de cobre (II) usando una columna de lecho empacado	79
4.3. Cinética de remoción de cobre (II) usando un tanque agitado	84
4.4. Comparación de cinéticas de columna con reciclado completo y tanque agitado	86
5. Modelo de cinética de adsorción de metales pesados sobre corteza de pino Insigne.....	88
5.1. Identificación de etapa limitante	90
5.2. Cinética de adsorción	93
6. Comparación del proceso de adsorción de metales pesados usando corteza de pino Insigne para distintos reactores en continuo.....	98
6.1. Tanque agitado continuo (CSTR)	98
6.2. Columna de lecho empacado (PB).....	104
Conclusiones.....	109
Recomendaciones	111
Nomenclatura.....	112

Bibliografía.....	114
Anexos.....	120
1. Anexo A: Datos bibliográficos.....	120
1.1. Protocolos experimentales.....	123
1.2. Ficha de seguridad de espumante Matfroth 355.....	123
1.3. Precios y consumos de reactivos y equipos de adsorción.....	128
2. Anexo B: Cálculos.....	129
2.1. Fuerza iónica del RIL sintético.....	129
2.2. Errores de balance de masa en flotación de corteza.....	129
2.3. Porcentaje de compuestos solubles en corteza pretratada.....	130
2.4. Fluidodinámica de Tanques agitados.....	130
2.5. Ajustes del modelo de adsorción-difusión a cinéticas experimentales batch.....	131
2.6. Código de ajuste de modelo cinético a cinéticas experimentales.....	133
2.7. Coeficiente de transferencia de masa (K_C).....	134
3. Anexo C: Resultados Experimentales.....	139
3.1. Resultados de las curvas de calibración.....	139
3.2. Resultados de la cinética de precipitación y disolución del cobre.....	140
3.3. Resultados en la flotación de corteza.....	143
3.4. Resultados de la adsorción en columnas.....	145
3.5. Resultados de la adsorción en tanques agitado.....	148

Índice de tablas

Tabla 1: Enfermedades provocadas por exceso de metales pesados en el organismo [2, 3].	5
Tabla 2: Tabla comparativa de límites de emisión para Chile, Australia, Canadá y USA.	10
Tabla 3: Tabla comparativa entre métodos actuales de remoción de contaminantes [3].	14
Tabla 4: Porcentaje de especies de cobre disueltas a distintos pH [28].	17
Tabla 5: Condiciones óptimas para precipitación de metales pesados.	21
Tabla 6: Capacidad de adsorción de distintos adsorbentes naturales.	29
Tabla 7: Composición de la corteza de pino Insigne.	30
Tabla 8: Tabla comparativa de composición de distintas cortezas.	31
Tabla 9: Remoción de metales de la corteza mediante distintos agentes lixiviantes.	39
Tabla 10: pH al cual se optimiza la adsorción de cada meta a 20-25 °C.	40
Tabla 11: Pretratamientos para extracción de componentes solubles en la corteza y/o madera. ..	41
Tabla 12: Especificaciones técnicas del espectrofotómetro 6705.	47
Tabla 13: Masas de NaCl para producir las soluciones con distintas concentraciones de Cl ⁻ .	48
Tabla 14: Medidas para producir la soluciones con distintas concentraciones de cobre.	49
Tabla 15: Masas correspondientes a los porcentajes volumétricos.	53
Tabla 16: Medidas para producir la soluciones con distintas concentraciones de cobre.	55
Tabla 17: Composición del RIL sintético utilizado.	58
Tabla 18: Fracciones molares de CuCl ⁺ y Cu(OH) ₂ a diferentes concentraciones de Cl ⁻ .	60
Tabla 19: Resultados de espectroscopia de fluorescencia de rayos X para la corteza pretratada.	65
Tabla 20: Balance de masa a partir de los datos entregados por el análisis Qemscan.	66
Tabla 21: Coeficientes de actividad para la precipitación a distintos pH.	69
Tabla 22: Tabla comparativa entre concentraciones experimentales y teóricas para cada pH.	70
Tabla 23: Porcentaje promedio de corteza y líquido flotado en experimentos.	74
Tabla 24: Concentración de espumante en soluciones iniciales y flotadas.	74
Tabla 25: Volumen de NaOH al 0,1 [M] utilizado en los experimentos en columna.	80
Tabla 26: Porcentaje de cobre removido y eficiencia de la corteza en experimentos de columna.	80
Tabla 27: Costos operacionales de adsorción en una columna, a escala de laboratorio.	81
Tabla 28: Masa de metales adsorbidos y desorbidos en la corteza después de tratado en RIL.	82
Tabla 29: Volumen de NaOH al 0,1 [M] utilizado en los experimentos en tanque agitado.	84
Tabla 30: Porcentaje de cobre removido y eficiencia de la corteza en experimentos de tanque agitado.	84
Tabla 31: Costos operacionales de adsorción en un tanque agitado, a escala de laboratorio.	85
Tabla 32: Coeficientes de transferencia de masa para distintas masas de corteza en un tanque agitado y una columna con reciclo completo.	90
Tabla 33: Valor de las constantes asociadas a cada modelo cinético.	92
Tabla 34: Análisis de error asociados a cada modelo cinético.	92
Tabla 35: Valor de las constantes al ajustar los datos experimentales del tanque agitado y la columna con reciclo completo.	97
Tabla 36: Análisis de error asociado al ajuste del modelo cinético propuesto con los datos experimentales del tanque agitado y la columna con reciclo completo.	97
Tabla 37: Masa y volumen del reactor CSTR en función de conversión de adsorción.	99
Tabla 38: Volumen de CSTR en función de la conversión de adsorción para distintas áreas de transferencia.	100
Tabla 39: Volumen de CSTR en función de la conversión de adsorción para distintos flujos de entrada.	101

Tabla 40: Volumen de CSTR en función de la conversión para distintas velocidades de agitación.	102
Tabla 41: Masa y volumen de la columna en función de la conversión de adsorción.	105
Tabla 42: Volumen de columna en función de la conversión para distintas áreas de transferencia.	106
Tabla 43: Volumen de columna en función de la conversión con distintos flujos de entrada. ...	107
Tabla 44: Límites máximos de metales pesados permitidos por el D.S. 90/00 para la Descarga de Riles a Cuerpos de Agua Superficiales [6].	120
Tabla 45: Límites máximos de reactivos permitidos por el D.S. 90/00 para la Descarga de Riles a Cuerpos de Agua Superficiales [6].	121
Tabla 46: Composición de un RIL minero sintético según [87].	121
Tabla 47: Precios de los insumos utilizados en los experimentos cinéticos.	128
Tabla 48: Consumo de energía y reactivos durante los experimentos cinéticos.	128
Tabla 49: Fuerza iónica del sistema sulfato de cobre clorurado a distintos pH.	129
Tabla 50: Errores relativos de balances de masa de experimentos sin remoción de corteza.	129
Tabla 51: Errores relativos de balances de masa de experimentos con remoción de la corteza.	129
Tabla 52: Masa de compuestos solubles presentes en la corteza.	130
Tabla 53: Valor de las constantes del modelo difusivo-reactivo.	131
Tabla 54: Análisis de error asociados al modelo cinético difusivo-reactivo.	131
Tabla 55: pH de la solución de la curva de calibración para el RIL sintético.	139
Tabla 56: Datos de las deconvoluciones para sistemas cobre-sulfato-cloro.	139
Tabla 57: Variación de pH en experimentos de cinética de precipitación y dilución de cobre... ..	140
Tabla 58: NaOH utilizado en precipitación y redisolución de cobre a distintos pH.	140
Tabla 59: Resultados sin ayuda mecánica para remover la corteza por el rebose.	143
Tabla 60: Resultados con ayuda mecánica para remover la corteza por el rebose.	143
Tabla 61: Masas de corteza y cuarzo utilizadas para el empaque de la columna.	147
Tabla 62: Datos experimentales para cinética en columna con 30/ 70 [% v/v].	147
Tabla 63: Datos experimentales para cinética en columna con 50/50 [% v/v].	147
Tabla 64: Datos experimentales para cinética en columna con 70/30 [% v/v].	147
Tabla 65: Masas de corteza utilizada para el tanque agitado y densidad de pulpa del proceso. .	150
Tabla 66: Datos experimentales para cinética en tanque agitado con un % de sólidos de 0,6.	150
Tabla 67: Datos experimentales para cinética en tanque agitado con un % de sólidos de 1,0.	150
Tabla 68: Datos experimentales para cinética en tanque agitado con un % de sólidos de 1,4.	150

Índice de figuras

Figura 1: Esquema de un humedal sintético de flujo libre.	12
Figura 2: Especiación de CuSO_4 en sistemas de $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ a 25°C y 1 [atm] mediante el modelo termodinámico de Davies [27].	16
Figura 3: Especiación de CuSO_4 en sistemas $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ a 25°C , mediante el modelo termodinámico de Baes y Mesmer [30].	17
Figura 4: Especiación de Cu en sistemas $\text{CuCl}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ a 25°C , con 1 [mM] de cobre [27]. ..	18
Figura 5: Especiación de Cu en sistemas $\text{CuSO}_4-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ a 85°C , con 0,5 [M] de NaCl [27].	18
Figura 6: Especiación de Cu en sistemas $\text{CuSO}_4-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ a 102°C , con 0,5 [M] de H_2SO_4 y 1 [mM] de Cu [27].	19
Figura 7: Esquema de la especiación de sistemas $\text{CuSO}_4-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$	19
Figura 8: Esquema de neutralización utilizando un reactor de lecho fijo ascendente [34].	21
Figura 9: Cinética de precipitación del cadmio en un CSTR [41].	22
Figura 10: Ejemplos de ligandos [44]	24
Figura 11: Diferentes tipos de isotermas [55]	28
Figura 12: Composición genérica de la corteza de pino.	30
Figura 13: esquema de la pared celular de la corteza de pino.	31
Figura 14: Esquema de algunos de los grupos orgánicos presentes en la corteza [50].	32
Figura 15: Mecanismo de quelatación de metales, con M como un metal divalente [3].	34
Figura 16: Representación de una columna de lecho empacado.	35
Figura 17: Representación de un tanque agitado continuo.	36
Figura 18: Ciclo de vida de la corteza de pino.	39
Figura 19: Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de cobre sobre corteza de pino [47]. ..	42
Figura 20: Esquema de la medición de una muestra con Cu^{2+} [76].	43
Figura 21: Diagrama de bloques de tratamiento de RILes	45
Figura 22: Espectrofotómetro UV-visible	47
Figura 23: Montaje para la determinación del flujo para cada relación corteza-cuarzo.	52
Figura 24: Montaje para la cinética de adsorción de la columna.	54
Figura 25: Montaje para la cinética de adsorción del tanque agitado.	56
Figura 26: Montaje experimental de la probeta invertida.	57
Figura 27: Montaje para la flotación de corteza.	57
Figura 28: Especiación de todas las especies del sistema según el modelo de Debye Hückel.	59
Figura 29: Especiación del cobre según el modelo de Debye Hückel.	59
Figura 30: Espectros UV- visibles de curvas de calibración de RIL sintético a pH 3,0.	61
Figura 31: Deconvoluciones de espectros UV-visibles para curvas de calibración.	62
Figura 32: Relación entre absorbancia y concentración para RIL sintético a pH 3,0.	64
Figura 33: Mapa elemental y mineralogía de la corteza pretratada (análisis Qemscan).	65
Figura 34: Imágenes de los distintos planos de la superficie de la corteza no cargada.	66
Figura 35: Espectro UV-visible de precipitación y estabilización de 47 [mg Cu/l] en solución a pH 6, 7 y 8.	68
Figura 36: Comparación de las cinéticas a distintos pH.	69
Figura 37: Diagrama de bloques para proceso de remoción de metales en columna.	72
Figura 38: Diagrama de bloques para proceso de remoción de metales en CSTR.	73
Figura 39: Flujo máximo que puede atravesar por la columna y máxima capacidad de adsorción con diferentes razones de empacamiento corteza-cuarzo.	76
Figura 40: Flujo máximo de CSTR con distintos diámetros de cañería.	77
Figura 41: Relación absorbancia-concentración de cobre en solución según ICPM, en $\lambda=270$. ..	78

Figura 42: Cinética de adsorción en columna para distintos % v/v de corteza - cuarzo.	79
Figura 43: Mapa elemental y mineralógico de la corteza pretratada cargada (análisis Qemscan).82	
Figura 44: Imágenes de los distintos planos de la superficie de la corteza cargada.	83
Figura 45: Cinética de adsorción en tanque agitado con distintas masas de corteza.	84
Figura 46: Comparación entre cinéticas experimentales de una columna con reciclo y tanque agitado con 6,19 [g] de corteza, 10,31 [g] de corteza y 14,43 [g] de corteza.	86
Figura 47: Esquema del mecanismo de adsorción.	88
Figura 48: Ajustes de modelos cinéticos a los datos experimentales del tanque agitado.....	91
Figura 49: Ajustes de modelo cinético propuesto a los datos experimentales del tanque agitado	95
Figura 50: Ajustes de modelo cinético propuesto a los datos experimentales de la columna.	96
Figura 51: Conversión de adsorción de un CSTR en función del tiempo de residencia cuando se tiene una corriente de entrada de 75 [l/s] y 2 [mg Cu/l].	100
Figura 52: Conversión de adsorción de un CSTR en función del tiempo de residencia para distintas áreas externas.	101
Figura 53: Conversión de adsorción de un CSTR en función del tiempo de residencia para distintos flujos iniciales.	102
Figura 54: Conversión de adsorción de un CSTR en función del tiempo de residencia para distintas velocidades de agitación.	103
Figura 55: Conversión de adsorción de una columna en función del tiempo de residencia cuando se tiene una corriente de entrada de 75 [l/s] y 2 [mg Cu/l].	105
Figura 56: Conversión de adsorción de una columna en función del tiempo de residencia para distintos áreas de transferencia.	106
Figura 57: Conversión de adsorción de una columna en función del tiempo de residencia para distintos flujos iniciales.	107
Figura 58: Volumen de un CSTR y una columna en función de la conversión.	108
Figura 59: Solubilidad de distintos compuestos metálicos a diferentes pH.	122
Figura 60: Esquema de reactor CSTR.	130
Figura 61: Ajuste del modelo de difusivo-reactivo a datos experimentales del tanque agitado .	132
Figura 62: Relación de absorbancia-concentración para soluciones con ion cloruro.....	141
Figura 63: Gráficos de paridad de experimentos de precipitación a pH 6, 7 y 8.	142
Figura 64: Relación de absorbancia-concentración de soluciones con espumante, en $\lambda=195$	143
Figura 65: Espectro UV-visible de las soluciones con espumantes	144
Figura 66: Espectro UV-visible para cinética en columna con reciclo, primera prueba.	145
Figura 67: Espectro UV-visible para cinética en columna con reciclo, segunda prueba.	146
Figura 68: Espectro UV-visible para cinética en tanque agitado, primera prueba.	148
Figura 69: Espectro UV-visible para cinética en tanque agitado, segunda prueba.	149

Introducción

La generación de residuos industriales líquidos (RILes) mineros constituye una problemática medioambiental significativa para el ecosistema. Dentro de los RILes mineros, uno de los que presentan mayor impacto negativo al medioambiente es el drenaje ácido. La presencia de drenajes ácidos en los terrenos aledaños a la industria y la percolación de RILes en la corteza terrestre, se puede traducir en daños a los sistemas acuáticos, comunidades vegetales, y efectos negativos sobre la calidad de las aguas superficiales y subterráneas de la zona.

Los RILes mineros están compuestos por agua, reactivos (colectores, espumantes, ácidos, etc.), metales y no metales (As, Ni, S, Cd, Zn, Pb, Cu, Fe, Al, Cl, Mo, Mn) presentes en estado disuelto o no. Dada la gran cantidad de metales pesados que poseen estos efluentes, se han establecido normas ambientales que regulan sus descargas a las corrientes de descarte para evitar que éstas contaminen cauces de ríos, vertientes, lagos o terrenos permeables. Dichas normas exigen concentraciones de metales máximas aceptables del orden de los 400-0,001 [mg/l] y se espera que en los próximos años sean más estrictas debido a la creciente preocupación de la sociedad por el medio ambiente.

El tratamiento de RILes permite mitigar los efectos nocivos de estas sustancias, aumentar la calidad de vida de la comunidades cercanas a la planta y recuperar minerales valiosos para la industria. La mayoría de los metales pesados pueden ser precipitados por neutralización o por adición de contra iones generando especies químicas de baja solubilidad. Sin embargo, estas tecnologías son habitualmente insuficientes para llegar a los estándares ambientales estipulados, pues estos procesos de remoción de metales están controlados por fenómenos de saturación que inevitablemente dejarán concentraciones remanentes de ellos en solución. Si las concentraciones remanentes de metales superan las concentraciones máximas establecidas por las normas legales, las empresas se verán en la obligación de pagar multas. Por esta razón, es necesario identificar, evaluar e implementar nuevas técnicas que permitan la remoción completa de estos metales o que se alcancen concentraciones en solución del orden de los ppm [mg/l] o ppb [$\mu\text{g/l}$].

Actualmente un número importante de tecnologías emergentes permiten la remoción de metales hasta los niveles anteriormente mencionados. Entre ellas, destacan el uso de membranas selectivas, la aplicación del proceso de osmosis inversa o la implementación y uso de sustratos sobre los cuales los metales son adsorbidos y removidos de una solución acuosa tales como carbón activo. Sin embargo, estas soluciones involucran altos costos de capital y operacionales, son procesos lentos que requieren pre-tratamientos complejos, permanente mantención de equipos, y/o no siempre son capaces de tratar la totalidad del flujo de solución contaminada.

Una tecnología de bajo costo, simple y eficaz de separar los metales de los RILes mineros, es la utilización de adsorbentes naturales. Entre estos últimos, la corteza de pino Insigne representa un ejemplo interesante, pues es un material de bajo costo al ser un desecho de la industria maderera, y posee una alta disponibilidad dadas las altas tasas de plantación de la especie en el mundo y particularmente, en Chile. El 75% de la superficie forestal de Chile corresponde a plantaciones de pino Insigne y anualmente se cosechan entre 25 a 30 mil hectáreas de esta especie.

La corteza de Pino Insigne (*Pinus Radiata D. Don*) está compuesta por fibras interconectadas que actúan como adsorbente de metales pesados contenidos en un medio líquido o gaseoso. Este proceso está asociado principalmente a mecanismos de intercambio iónico y/o

formación de complejos superficiales que tienen lugar en estructuras del tipo ácidos carboxílicos y grupos fenólicos presentes en el sustrato.

La identificación de un posible adsorbente, aun presentando resultados de adsorción de metales pesados promisorios, no asegura su correcto funcionamiento. Para la implementación de un proceso de adsorción se requiere tanto de un conocimiento fundamental sobre las propiedades del material y su potencial para realizar el proceso, como también de las tecnologías disponibles asociadas al uso de adsorbentes o proponer vías de proceso si éstas no están desarrolladas.

Desde un punto de vista fundamental, estudios anteriores han verificado que la capacidad de adsorción de metales sobre corteza de pino Insigne es una de las más altas comparadas con otros bioadsorbentes, y que la adsorción específica (adsorción de metales por gramo de corteza seca) aumenta con la disminución de la cantidad de sustrato utilizado para una concentración de contaminante fija. Desde un punto de vista tecnológico, no existe información sobre cómo el proceso puede ser implementado.

Considerando lo anterior, el objetivo de este trabajo es conocer la cantidad de corteza óptima a utilizar para características de residuos líquidos dadas (concentración y flujo), y evaluar el impacto de utilizar un sistema del tipo reactor agitado o del tipo columna empaquetada sobre la eficiencia de proceso.

1. Objetivos

1.1. Objetivo general

- Desarrollar un diseño conceptual de un proceso industrial capaz de adsorber los metales pesados provenientes de los RILes mineros, utilizando corteza de pino Insigne, que permita maximizar la eficiencia en el uso del material y la capacidad de tratamiento de la solución contaminada según el tipo de reactor.

1.2. Objetivos específicos

- A partir de una revisión bibliográfica, seleccionar la composición del RIL sintético que se preparará y utilizará en los experimentos, e identificar las variables operaciones que optimicen el funcionamiento de un tanque agitado y de una columna de adsorción.
- Caracterizar la corteza utilizada mediante análisis Qemscan.
- Caracterizar el RIL sintético utilizado mediante espectrofotometría UV-visible.
- Diseñar una estrategia para medir bajas concentraciones de cobre en soluciones con y sin presencia de iones cloruros y taninos, mediante el uso de un equipo UV-visible.
- Evaluar la neutralización y posterior precipitación de cobre como método de abatimiento del metal en solución con o sin la adición de agentes acomplejantes clorurados.
- Conocer la masa de corteza que optimiza el proceso de adsorción de 1 [l] de solución contaminada con una concentración inicial de cobre de 1 [mg/l], para un tanque agitado y una columna con reciclo completo.
- Comparar el rendimiento de un tanque agitado y una columna con reciclo completo considerando la cinética, capacidad de adsorción del sustrato y costos operacionales.
- Desarrollar una cinética de adsorción que sea aplicable a cualquier reactor.
- Comparar la masa de corteza y el volumen que se requiere para tratar 2,36 [mmol/s] de RIL en un tanque agitado continuo y una columna de lecho empacado.
- Estudiar la fluidodinámica de un tanque agitado continuo y una columna de lecho empacado.
- Diseñar un proceso continuo de separación de fases que sea capaz de remover la corteza cargada del RIL tratado para sistemas con gran volumen de solución contaminada.

2. Alcances

- Se optimizará la adsorción de cobre metálico, ya que el color que tiene este metal permite que el equipo de UV-visible pueda leer con mayor facilidad bajas concentraciones de éste en solución.
- Se utilizarán soluciones sintéticas que contengan cobre metálico y sus respectivos agentes acomplejantes que están presentes en los RILes mineros actuales.
- La parte experimental sólo considera pruebas a escala de laboratorio.
- Sólo se medirán las concentraciones de cobre en solución. La cantidad de cobre adsorbida por la corteza se obtendrá en base a diferencias entre la concentración inicial y final del proceso.

3. Estructura de memoria

En una primera parte (Sección “Revisión Bibliográfica” – páginas 5 a 45) se realiza una revisión bibliográfica sobre el estado del arte de los métodos de tratamientos de RILs, en especial de la neutralización y adsorción de metales con corteza de pino, las propiedades fisicoquímicas que tiene este sustrato, las condiciones operacionales que mejoran la adsorción y las normas ambientales actuales que rigen en Chile.

Luego se describe la metodología experimental (Sección “Metodología Experimental – páginas 46 a 57) utilizada para demostrar que tipo de reactor optimiza el proceso de remoción de metales, y los equipos necesarios para realizar dichos experimentos.

Finalmente se exponen y analizan los resultados experimentales obtenidos (Sección “Resultados y Discusiones”) según lo que se indica a continuación:

En la primera parte (páginas 58 a 66) se presenta una caracterización del RIL sintético mediante espectrofotometría UV-visible y estudios de especiación acuosa; se incluye también la caracterización de la corteza usando microscopía electrónica de barrido (MEB).

En la segunda parte (páginas 67 a 71) se evalúa la eficiencia de la neutralización de un RIL sintético para abatir una concentración dada de cobre en sistemas acuosos con y sin la presencia de iones cloruro como agente complejante, con el fin de conocer si con dicho proceso se logra remover los metales necesarios para cumplir con las normas ambientales.

En la tercera parte (páginas 72 a 77) se diseña un proceso de adsorción para un tanque agitado como para una columna de lecho empacado. En el caso del tanque agitado, el proceso requería de una posterior separación de fases para remover la corteza cargada del RIL tratado, por lo que se propuso un proceso de flotación de corteza como operación de separación y se evaluó su eficiencia. Además, se determinó el flujo máximo de solución que puede atravesar por la columna para lechos con distintas relaciones corteza-cuarzo y el flujo máximo que puede atravesar por un reactor CSTR, del mismo volumen de la columna, para distintos diámetros de cañerías.

En la cuarta parte (páginas 78 a 87) se compara la cantidad óptima de corteza necesaria para tratar 1 [l] de solución contaminada con una concentración inicial de cobre de 1 [mg/l] en un tanque agitado y en una columna con reciclo completo, considerando la cinética del proceso de remoción de cobre, la capacidad de adsorción del sustrato así como también los costos operacionales.

En la quinta parte (páginas 88 a 97) se propone una cinética de adsorción aplicable a cualquier tipo de reactor considerando las etapas de adsorción y difusión externa como mecanismos relevantes. Este modelo cinético se ajustó a los datos cinéticos experimentales del tanque agitado y columna con reciclo completo para comprobar si el modelo era capaz de representar correctamente dichas cinéticas.

Finalmente, en la sexta parte (páginas 98 a 109) se aplicó la cinética propuesta a las ecuaciones de diseño de una columna y tanque agitado continuo para determinar el volumen de los reactores requerido para tratar un RIL tipo drenaje ácido en condiciones definidas de flujo y composición (en el metal considerado).

Revisión Bibliográfica

1. La minería y sus residuos

La actividad minera representa uno de los sectores industriales con mayor capacidad de generación de residuos [1]. Estos residuos se distribuyen de forma heterogénea, tanto en flujo como en composición, ya que la diversidad de sus componentes depende de la composición del yacimiento y de los procesos de recuperación utilizados en cada mina.

Los efluentes provenientes de la actividad minera son consecuencia de diferentes procesos que permiten la obtención del metal o sal deseada. Algunos de los desechos líquidos más importantes están ligados a tranques de relaves, lixiviación natural de rípios y material estéril, y/o lavado de gases.

Estos RILes contienen metales, compuestos halogenados y una serie de sustancias orgánicas e inorgánicas que presentan un elevado índice de toxicidad y peligrosidad para el ser humano y medio ambiente, ya que estas sustancias se acumulan en los organismos, y sobre ciertos niveles de concentración, pueden causar enfermedades como las que se muestran en la **Tabla 1**.

Tabla 1: Enfermedades provocadas por exceso de metales pesados en el organismo [2, 3].

Metal	Concentración límite [mg/l]	Enfermedades asociadas
Cadmio	0,045	Vómito, dolor abdominal, anemia, disfunción renal y diarrea. Además, ciertos componentes del Cadmio son cancerígenos.
Cromo	11,430	Irritación gastrointestinal, daño renal y shock circulatorio.
Plomo	7,155	Anorexia, vómitos, baja de peso, aumento de la presión intracraneal, daño cerebral.
Mercurio	0,009	Corrosivos a la piel y membranas mucosas, daño al renal, vómitos, náuseas, dolor abdominal, diarrea con sangre, pérdida de dientes, espasmo en extremidades, temblores musculares, depresión, irritabilidad y nerviosismo.
Níquel	2,250	Náuseas, vómitos y diarrea. Además, ciertos componentes del Níquel son cancerígenos.

Por otro lado, se ha señalado que las cuencas donde se ubica la mayor cantidad de operaciones mineras en la actualidad, verán reducida su disponibilidad hidrológica producto de un aumento de la temperatura y de un descenso de las precipitaciones [4]. Esto provocará un aumento en los costos operacionales a menos que las faenas comiencen a tratar sus residuos para recircular el agua presentes en los RILes a los procesos de recuperación.

Dadas la peligrosidad de estos residuos líquidos, las autoridades han implementado una serie de normas ambientales para garantizar la salud de las personas y proteger el medio ambiente. Este hecho sumado a la falta de recurso hídrico en las zonas de operación minera, ha obligado a las faenas a efectuar algún tipo de tratamiento a sus RILes.

2. Normativa de Residuos Líquidos

La preocupación por la contaminación ambiental cada vez adquiere más importancia en la sociedad, lo que se ha traducido en una creciente presión hacia nuevas disposiciones legales para que regulen los valores máximos permisibles de contaminantes, con el fin de proteger la salud y el medio ambiente. En este contexto, la industria minera ha debido someterse a una serie de normas ambientales que regulan los contaminantes emitidos por la actividad.

2.1. Normas de emisión de residuos líquidos en Chile

En relación a los residuos líquidos, en Chile existen normas orientadas a proteger el recurso hídrico, la mayoría de las cuales han sido elaboradas desde el 2001. La autorización y control de los vertidos de RILes a fuentes naturales y alcantarillados, tanto del sector agua potable y saneamiento como del ámbito industrial, es realizado por la Superintendencia de Servicios Sanitarios (SISS), servicio público cuya principal función es otorgar las concesiones sanitarias de producción, distribución de agua potable, recolección y disposición de aguas servidas. También es atribución de este Servicio la fiscalización de las empresas, públicas o privadas que presten servicios sanitarios a la población.

Las normas de emisión establecen los límites máximos de emisión de elementos contaminantes específicos de diversas actividades productivas, por rubros. Dentro de la minería, destacan 2 decretos que regulan la emisión de residuos líquidos:

2.1.1. D.S. N° 46, Norma de Emisión de Residuos Líquidos a Aguas Subterráneas [5]

Esta norma busca prevenir la contaminación del recurso hídrico mediante el control de los residuos industriales líquidos que se infiltran a través del subsuelo y son transferidos al acuífero, estableciendo las características que deben cumplir los vertidos de residuos industriales líquidos que se descargan directamente a través de infiltración y tiene por objeto proteger los recursos hídricos subterráneos.

Las características de esta norma son:

- Se aplica a aquellas fuentes que descargan residuos industriales líquidos en cuerpos de agua subterráneos, sólo a través de obras de infiltración.
- No permite la dilución con aguas ajenas al proceso industrial, como un procedimiento de tratamiento de efluentes.
- Los sedimentos, lodos o sustancias sólidas provenientes de sistemas de tratamiento de RILes no podrán disponerse en cuerpos receptores o en sistemas de recolección de aguas servidas, y para su disposición final deberá cumplirse con las normas sanitarias que correspondan.
- Permite a la SISS, que en casos calificados, pueda cambiar los parámetros establecidos de la descarga, previa realización de una evaluación de impacto ambiental que considere las características del cuerpo receptor agua arriba de la descarga, y los usos a que se destine aguas abajo.
- No permite la descarga de líquidos explosivos o inflamables, líquidos tóxicos, sustancias tales como pesticidas, herbicidas, insecticidas, elementos radiactivos, residuos provenientes de establecimientos hospitalarios, clínicas, laboratorios clínicos, grasas y aceites, materias que puedan solidificarse en contacto con otras.

2.1.2. D.S. N°90, Norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas Marinas y continentales Superficiales [6]

Esta norma de emisión tiene como objetivo prevenir la contaminación de las aguas marinas y continentales superficiales de la República, a través del establecimiento de umbrales de concentración de parámetros fisicoquímicos de las descargas líquidas emitidas por una fuente emisora a un cuerpo receptor.

La Dirección general de aguas es la encargada de determinar la concentración de un contaminante en el cuerpo receptor. La norma clasifica 5 tipos de receptores, para los cuales establece valores máximos, que las descargas líquidas deberán cumplir:

- Los cuerpos de agua fluviales, sin capacidad de dilución (Ríos SCD).
- Los cuerpos de agua fluviales, con capacidad de dilución (Ríos CCD).
- Los cuerpos lacustres (Lagos).
- Los cuerpos marinos que están dentro de la zona de protección litoral (Mar DZP).
- Los cuerpos marinos que están fuera de la zona de protección litoral (Mar FZP).

La norma también contempla los procedimientos de medición y control de la descarga, determina quienes fiscalizarán el cumplimiento de la norma (la SISS, DIRECTEMAR, y/o los Servicios de Salud correspondientes), establece los plazos de cumplimiento y clasifica a los emisores en dos grandes grupos, según su existencia:

- Si la fuente emisora es nueva, deberá cumplir con la norma a partir de su entrada en vigencia.
- Si la fuente emisora existía a la fecha de entrada en vigencia (3 de septiembre de 2001), ésta debe cumplir con la norma en un plazo máximo de 5 años, a menos que la autoridad fiscalizadora emitiera una resolución expresa, por un plazo específico, cuando la fuente emisora demuestre tener un plan de inversiones para dar cumplimiento a la normativa.

De esta forma, desde el 3 de septiembre de 2006, se inició un proceso de fiscalización del cumplimiento de los parámetros establecidos en el D.S. N°90 por parte de todos los establecimientos industriales del país, los cuales deben caracterizar sus emisiones e informar a la autoridad fiscalizadora, sobre todos sus residuos líquidos mediante los procedimientos de medición y control establecidos en el citado decreto.

En la Anexo A, **Tablas 44 y 45** se pueden ver los límites máximos permitidos para la descarga de RILes, establecida por el D.S. N° 90.

2.2. Normas de emisión de residuos líquidos internacionales

Considerando que Australia, Canadá y Estados Unidos son países de gran tradición minera, que siguen explotando sus yacimientos activos y buscan consagrar la minería bajo los parámetros del desarrollo sustentable, se revisó la legislación de los efluentes mineros existente en estos países para compararla con la chilena.

Las regulaciones establecidas en Australia, Canadá y Estados Unidos tienen en común la característica de ser específicas para cada territorio. Sin embargo, en los 3 países existe un marco regulatorio general para la protección de las aguas, pero las autorizaciones para descargar Riles provenientes de la actividad minera se otorgan a través de permisos especiales para cada operación [7].

2.2.1. Australia

En Australia existe una estrecha relación de trabajo entre el Gobierno, las compañías mineras y las comunidades para avanzar en prácticas ambientalmente óptimas que tiendan al desarrollo sustentable del sector minero. Sin embargo, no existe una regulación específica para descarga de Riles mineros, sino que se otorgan permisos en sitio específicos teniendo en consideración las *Guías para la Calidad de Aguas Dulces y Marinas* que recomiendan distintos límites máximos dependiendo del uso que se le dará a las aguas. A estos distintos usos del agua se les denomina *valores medioambientales*. Entre los valores medioambientales considerados en las Guías están:

- Protección del Ecosistema Acuático (Aguas Dulces y Marinas): proteger la capacidad del agua para mantener una comunidad en equilibrio de organismos, comparable con la de un hábitat natural.
- Recreación y Estética: cubre actividades que involucran tanto contacto total del cuerpo con el agua, como actividades que involucran contacto parcial del cuerpo con el agua.
- Agricultura (Irrigación): abarca la protección de la calidad de las aguas con las que se riegan cosechas y pastos.
- Agricultura (Ganadería): abarca la calidad del agua requerida para sostener una producción de ganado saludable.
- Acuicultura: protección de la calidad del agua para optimizar el crecimiento y sobrevivencia de especies acuáticas y de esta forma proteger al ser humano al garantizar un consumo seguro de alimentos provenientes del mar o aguas dulces.

En las Guías se encuentra una serie de valores límites de contaminantes para la estimación de calidad del agua, que son específicos a cada valor medioambiental a proteger. Estos valores límites no son obligatorios, sino medidas de seguridad para que el uso del agua determinado no cause daño [7, 8].

2.2.2. Canadá

En Canadá el Gobierno Federal y los gobiernos provinciales comparten la autoridad legislativa y normativa sobre la reglamentación del agua, la protección ambiental y la salud pública. El Gobierno Federal es responsable por los asuntos de agua que podrían tener repercusiones considerables sobre la economía nacional, tales como la navegación, la pesca, las aguas fronterizas

y transfronterizas, y sobre los recursos hídricos en tierras de propiedad federal, y en las reservas aborígenes. Entre las leyes federales más importantes que administran el recurso hídrico están:

- ***Ley sobre los Recursos Hídricos de Canadá:*** establece las disposiciones para el manejo de los recursos hídricos canadienses, incluyendo tanto las actividades de investigación, como la planificación e implementación de programas relativos a la conservación, el desarrollo y el uso de recursos hídricos.
- ***Ley Canadiense de Protección del Medio Ambiente:*** busca prevenir la contaminación y a proteger el medio ambiente y la salud humana con el fin de contribuir al desarrollo sostenible.
- ***Ley de Pesca:*** principal normativa para los programas de control de contaminantes en el agua. Esta ley, constituye una protección de las aguas superficiales al contener disposiciones relativas a la contaminación de las aguas y porque regula todo lo relativo al depósito de sustancias nocivas, incluyendo la contaminación causada por la actividad minera sobre las aguas que son hábitats de peces.

Tradicionalmente las diversas provincias canadienses poseen una normativa específica acerca del recurso hídrico, que es generada de acuerdo a los requerimientos particulares de cada región. Los municipios están facultados por las autoridades provinciales para controlar la calidad del agua. En los últimos años, en algunas provincias, los municipios también han asumido la responsabilidad por el agua potable.

En cuanto a las normas sobre la calidad de efluentes en la minería, la mayoría de las provincias de Canadá utiliza las ***Regulaciones para Efluentes de la Minería Metálica***, las cuales establecen las normas básicas de calidad del efluente para todas las minas que operan en Canadá. Éstas introducen estándares estrictos de calidad para los efluentes cuyo punto de descarga final está en el sitio de la mina. Los estándares de calidad de efluentes, están basados en una completa revisión y evaluación detallada de los estándares internacionales de efluentes mineros, en el empleo de prácticas de prevención de la contaminación y tecnologías de control relevantes para el sector minero y también, en base al rendimiento actual del sector minero canadiense en términos de calidad de efluentes [7, 9].

2.2.3. Estados Unidos

En Estados Unidos la Agencia de Protección del Medio Ambiente (EPA), es la agencia federal responsable de administrar, implementar y hacer cumplir las leyes ambientales. Bajo la ***Ley de Agua Limpia***, principal ley federal en regular y controlar la contaminación de las aguas, la EPA ha desarrollado los estándares nacionales para la calidad del agua y los límites de descarga de aguas residuales a aguas navegables. Para establecer los estándares nacionales, la Ley de Agua Limpia requiere que la EPA fije los límites de descarga a aguas superficiales en base a los estándares locales de la calidad del agua o a los estándares de la mejor tecnología disponible para reducir los contaminantes en la descarga, cualquiera sea el más estricto.

Dado que las actividades mineras generan descargas de efluentes residuales, hay 3 actividades que son reguladas por la EPA, la minería metálica, la minería no metálica y la minería del carbón. A través de estas regulaciones, la EPA ha establecido guías, basadas en la mejor tecnología disponible, para los vertidos desde las distintas Fuentes puntuales, en lo que respecta a la minería metálica, cuyas disposiciones de mayor interés están contenidas en *40 CFR Parte 440:*

Categoría Fuente Puntual de Extracción de Mineral y su Beneficio. En dicha sección se establecen los niveles máximos de contaminantes que se pueden descargar diaria y mensualmente [7, 10].

La **Tabla 2** presenta un resumen comparativo entre los valores límite de emisión de contaminantes establecido por el D.S. N°90 y por las regulaciones generales de Australia, Canadá y Estados Unidos.

Tabla 2: Tabla comparativa de límites de emisión de elementos en efluentes para Chile, Australia, Canadá y Estados Unidos.

Elemento	Chile [6]	Australia [8]	Canadá [9]	Estados unidos [10]
Sulfato [mg/l]	Ríos SCD: 1.000 Ríos CCD: 2.000 Lagos: 1.000	Aguas utilizadas en recreación y estética: 400 Aguas utilizadas en ganadería: 1.000	No está normado	No está normado
Molibdeno [mg/l]	Ríos SCD: 1,0 Ríos CCD: 2,5 Lagos: 0,07 Mar DZP: 0,1 Mar FZP: 0,5	Aguas de irrigación LTV ¹ : 0,01 Aguas de irrigación STV ² : 0,05 Aguas utilizadas en ganadería: 0,15	5 - 0,5	No está normado
Arsénico [mg/l]	Ríos SCD: 0,5 Ríos CCD: 1,0 Lagos: 0,1 Mar DZP: 0,2 Mar FZP: 0,5	Aguas dulces: 0,5 Aguas de irrigación LTV: 0,1 Aguas de irrigación STV: 2,0 Aguas utilizadas en ganadería: 5 - 0,5 Aguas utilizadas en recreación y estética: 0,05 Aguas utilizadas en acuicultura: 0,05 – 0,03	0,5	0,5
Cobre [mg/l]	Ríos SCD: 1,0 Ríos CCD: 3,0 Lagos: 0,1 Mar DZP: 1,0 Mar FZP: 3,0	Aguas dulces: 0,0025 Aguas marinas: 0,008 Aguas de irrigación LTV: 0,2 Aguas de irrigación STV: 5 Aguas utilizadas en ganadería: 5 - 0,4 Aguas utilizadas en recreación y estética: 0,05 Aguas utilizadas en acuicultura: 0,005	0,3	0,15
Mercurio [mg/l]	Ríos SCD: 0,01 Ríos CCD: 0,005 Lagos: 0,005 Mar DZP: 0,005 Mar FZP: 0,02	Aguas dulces: 0,0054 Aguas marinas: 0,014 Aguas de irrigación LTV: 0,002 Aguas de irrigación STV: 0,002 Aguas utilizadas en ganadería: 0,002 Aguas utilizadas en recreación y estética: 0,001 Aguas utilizadas en acuicultura: 0,001	0,005	0,001
Plomo [mg/l]	Ríos SCD: 0,05 Ríos CCD: 0,5 Lagos: 0,2 Mar DZP: 0,2 Mar FZP: 0,1	Aguas dulces: 0,0094 Aguas marinas: 0,012 Aguas de irrigación LTV: 2 Aguas de irrigación STV: 5 Aguas utilizadas en ganadería: 0,1 Aguas utilizadas en recreación y estética: 0,05 Aguas utilizadas en acuicultura: 0,001 – 0,007	0,2	0,3

Considerando lo anterior, se puede constatar que los países desarrollados poseen un sistema maduro tanto en la normativa ambiental, como en el control y fiscalización. Además, existe una amplia colaboración entre todos los sectores involucrados en el proceso normativo y se hace

¹ LVT: al largo plazo.

² STV: al corto plazo.

investigación orientada a la protección de los distintos ecosistemas que pueden verse afectados por una contaminación del recurso hídrico.

En cuanto a las normas de emisión, la mayoría de los valores límites establecidos por la normativa chilena son similares a los internacionales, a excepción del cobre el cual posee límites muy superiores, con la única excepción de la norma para descarga en lagos, donde se está en el rango de las otras normas internacionales. Por lo que se espera que el valor límite del cobre disminuya en futuro cercano.

3. Métodos de tratamientos de RILes

Hasta la fecha se han desarrollado y comercializado variados métodos de tratamiento de RILes que permiten remover los metales presentes de la solución. Estos se pueden clasificar en tratamientos pasivos y activos.

Los *tratamientos pasivos* se basan en la utilización de los procesos naturales para el control de la acidez, demanda química de oxígeno (DQO), demanda bioquímica de oxígeno (DBO), y eliminación de sólidos suspendidos totales (SST), sulfatos y metales pesados. Actúan cambiando las condiciones de potencial de circuito abierto (E_h) y pH del influente de forma que se favorezca la formación de especies insolubles que precipiten y retengan la carga contaminante. Los principales métodos de tratamiento pasivo son los humedales sintéticos (aeróbicos o anaeróbicos), los drenajes anóxicos calizos, los sistemas de producción de alcalinidad, y cuando el problema se manifiesta en aguas subterráneas, el uso de las barreras reactivas permeables.

El tratamiento pasivo más utilizado son los humedales sintéticos, los cuales aprovechan la capacidad de depuración de los humedales naturales y los sistemas microbiológicos de tratamiento [11]. Se utilizan especies vegetales, sustratos orgánicos y microorganismos para su funcionamiento, ya que las plantas sirven como hábitat para poblaciones microbianas que actúan en el proceso de remoción, y las sustancias orgánicas proporcionan una fuente de carbón para plantas y microorganismos. Su eficiencia y calidad es exponencial en el tiempo, porque una vez establecidos los microorganismos y las especies vegetales en el terreno y adaptados al medio, serán capaces de crecer y desarrollarse por sí solos para degradar los componentes orgánicos de manera eficiente [12]. La **Figura 1** muestra un esquema de un humedal sintético.

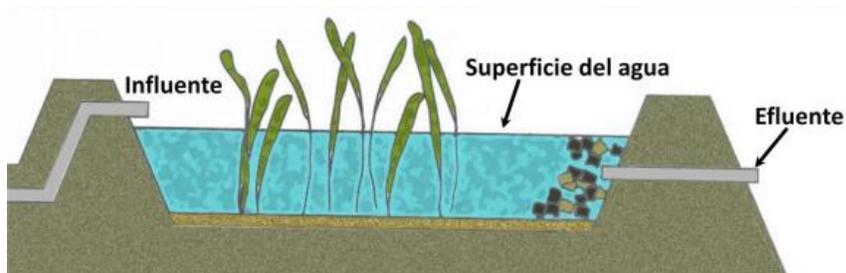


Figura 1: Esquema de un humedal sintético de flujo libre.

Los humedales sintéticos son una tecnología de aplicación in-situ, de bajo costo de operación y mantención, que no requiere de la adición de reactivos. Varios estudios referentes a humedales naturales o sintéticos, usados para el tratamiento de drenajes ácidos de mina, han mostrado resultados satisfactorios en la reducción de la cantidad de metales pesados y acidez [11-14].

Dado lo anterior, los humedales sintéticos son una buena alternativa de tratamiento de RILes, no obstante, debido a las diversas condiciones que presentan los efluentes mineros, producto de su volumen, niveles de pH y concentración de metales, los especialistas recomiendan combinar los tratamientos pasivos y activos pues, de esta forma, se puede generar un método más eficiente y de menor costo.

Los *tratamientos activos* se basan en la utilización de operaciones continuas y un riguroso control de las variables operacionales para entregar un líquido con una composición de acuerdo a las normas existentes para descarga de efluentes. Los principales métodos de tratamiento activo son:

Neutralización: proceso que consiste en la reacción entre un ácido y una base generando como producto una sal neutra a un pH aproximado a 7. En este contexto, el ácido generalmente es el RIL producido en las mineras y la base es la cal, carbonato de sodio o hidróxido de sodio, como donador de iones hidroxilo (OH^-). La base se agrega al RIL en un estanque donde se homogeniza con el efluente y luego es enviado a piscinas impermeabilizadas donde las sales generadas sedimentan y el líquido es separado como sobrenadante [15].

Precipitación: proceso en cual los compuestos químicos solubles (en este caso, el o los metales contaminantes) son removidos de la solución por la formación de un precipitado insoluble (sólido) que se genera al agregar un reactivo a la solución. Los reactivos más utilizados son del tipo hidróxidos, carbonatos y/o sulfuros. El precipitado puede ser removido por procesos estándares de floculación, sedimentación y/o filtración [16-18].

Intercambio Iónico: proceso basado en la utilización de resinas de intercambio que actúan fijando iones de la solución en ellas y cediendo cantidades equivalentes de otros iones. La ventaja de estas resinas es que una vez que se agotan, tienen la habilidad de poder recuperar su capacidad de intercambio, mediante el tratamiento de éstas con una solución regenerante. Estas resinas son materiales sintéticos, sólidos e insolubles en el agua, que poseen una alta concentración de grupos ácidos o básicos incorporados en una matriz de un polímero. El intercambio sólo funciona entre iones de igual carga eléctrica, cationes por cationes y aniones por aniones, por lo tanto existen dos tipos de resinas de intercambio iónico, la catiónicas y las aniónicas [19, 20].

Adsorción: adhesión física o química de moléculas o coloides a la superficie de un sólido denominado adsorbente. La adsorción ocurre como resultado, ya sea de que el soluto tenga carácter liofóbico³ por un solvente particular y que el soluto tenga afinidad por el sólido [17, 21, 22].

Osmosis inversa: proceso en el cual un solvente fluye a través de una membrana y hace que el líquido fluya de la solución más concentrada a la solución más diluida. Para lograr esto se necesita de una fuerza impulsora mayor que la presión osmótica [17, 22, 23].

Electrodialisis: procesos de separación que utiliza membranas donde se han incorporado grupos con cargas eléctricas, con el fin de restringir el paso de los iones presentes en una solución acuosa. En estos procesos la fuerza impulsora responsable del flujo de los iones, a través de la membrana, es la diferencia de potencial eléctrico [17, 24, 25].

Tratamiento biológico activo: proceso que usa especies biológicas o microbiológicas mejoradas en sistemas diseñados para mejorar el tiempo de retención y la oxidación bacteriana natural [26].

³ Carácter liofóbico: aversión por el solvente.

La **Tabla 3** muestra un resumen con las ventajas y desventajas asociadas a cada método de tratamiento activo de aguas utilizado actualmente.

Tabla 3: Tabla comparativa entre métodos actuales de remoción de contaminantes [3].

Método	Ventajas	Desventajas	Energía consumida [kWh/m³]
Neutralización y Precipitación.	Permite tratar grandes flujos de aguas contaminadas.	<p>Producción de grandes volúmenes de lodos con un 50% de humedad.</p> <p>Se requiere reducir Cr⁺⁶ a Cr⁺³ antes de precipitar.</p> <p>La presencia de compuestos complejantes reduce la eficiencia del método.</p> <p>La presencia de cianuro y arsénico impiden la formación del hidróxido pues forman complejos metálicos solubles.</p> <p>Se genera una concentración residual de iones que varía entre 0,1 - 3 [mg/l].</p>	2,1-3,7
Intercambio Iónico.	<p>Extracción selectiva de metales pesados.</p> <p>Altos niveles de descontaminación del efluente.</p> <p>Fácil regeneración.</p>	<p>Baja eficiencia del método cuando se tienen flujos muy grandes o altas concentraciones de metales.</p> <p>Altos costos operacionales.</p> <p>Es necesario eliminar las partículas en suspensión y agentes oxidantes previamente.</p>	0,3
Adsorción sobre carbón activo.	<p>Método eficiente para eliminar contaminantes orgánicos de los efluentes.</p> <p>Puede tratar un flujo 3 veces mayor que el método de intercambio iónico.</p>	<p>Pérdida del 10% del carbón en la regeneración de este durante la pirolisis.</p> <p>El carbón activado es caro.</p>	0,3

Osmosis reversa	Método eficiente cuando se tienen bajas concentraciones de metales.	Método inadecuado para tratar efluentes con altas concentraciones de iones metálicos. Es necesario filtrar las partículas en suspensión previamente para proteger la membrana. Flujo de efluente limitado a 1-10 [l/h] por m ² de membrana. Altos costos de inversión.	2,1-2,6
Electrodiálisis	Método eficiente cuando se tienen grandes concentraciones de metales. Bajos costos operacionales.	Requiere empleados calificados. Baja eficiencia para efluentes con bajas concentraciones de iones metálicos. Se genera una concentración residual de iones entre 5 - 150 [mg/l]. Trata flujos hasta 0,2 [m ³ /h].	2-10
Tratamiento biológico	Método eficiente para desnitrificar efluentes.	Requiere métodos de extracción de iones preliminares, porque el tratamiento no está adaptado para altas concentraciones de metales. Altos costos en la nutrición de bacterias. Agentes oxidantes pueden destruir el equilibrio biológico del sistema.	0,3

La baja capacidad de tratamiento y/o los altos costos operacionales asociados a la electrodiálisis, osmosis reversa, adsorción sobre carbón activo, intercambio iónico y los tratamientos biológicos, ha generado que la neutralización y posterior precipitación sea el método más utilizado actualmente [17], a pesar de estar limitado a una saturación que dejará concentraciones remanentes de metales en solución y en presencia de agentes complejantes disminuya su capacidad de remoción.

Por esta razón, en el presente trabajo se evaluará el funcionamiento de la neutralización en la remoción de cobre con y sin presencia de iones complejantes. Específicamente, se estudiará los sistemas de cobre-cloruro, conocido por generar complejos con una estabilidad importante en solución [27].

4. Neutralización y precipitación

4.1. Especiación de cobre en RILes mineros

Los metales presentes en los RILes mineros están distribuidos como especies solubles, complejos neutros y cargados y/o iones libres. La especiación de los residuos líquidos va a depender de la concentración total de cada metal, el pH, el potencial redox, la temperatura y la presión del sistema.

4.1.1. Sistemas $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Para sistemas de $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ considerando una concentración de Cu de 0,1 [M] y un rango de concentración de H_2SO_4 de 0 – 200 [g/l], la especiación del cobre en soluciones ácidas se muestra en la **Figura 2**.

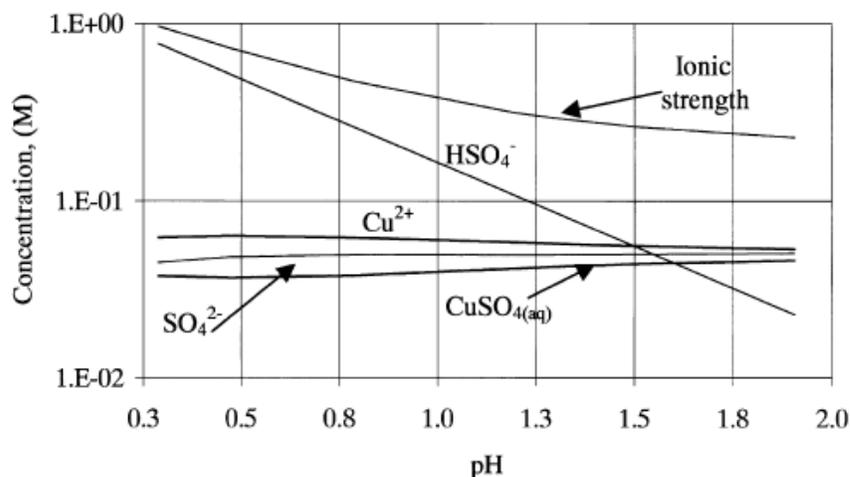
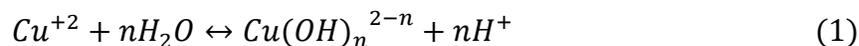


Figura 2: Especiación de CuSO_4 en sistemas de $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ a 25°C y 1 [atm] mediante el modelo termodinámico de Davies [27].

El cobre en soluciones acuosas se distribuye como Cu^{+2} , $\text{CuSO}_4(\text{ac})$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{+2}$ y $\text{Cu}(\text{OH})^+$. La especie predominante depende del pH y en el tipo y cantidad de ligantes (OH^- o SO_4^{2-}) presentes en la solución. Cabe mencionar que el hidróxido de cobre está presente en el sistema sólo a pH mayores a 5,0 ya que en soluciones ácidas son más estables los complejos de cobre-sulfato que cobre-hidróxido. Además, en este sistema la distribución de especies es depende fuertemente del pH y poco de la temperatura y concentración inicial del metal [28].

Las principales especies de sulfato son HSO_4^- a $\text{pH} < 1,0$ y SO_4^{2-} a $\text{pH} > 2,5$. La estabilidad de HSO_4^- es directamente proporcional con el aumento de temperatura. La incompleta disociación del ácido sulfúrico tiene un efecto en la migración iónica y disminuye la conductividad [28].

Cuando el rango de pH está entre 5,0 y 9,5 los complejos cobre-hidróxido son más estables que los cobre-sulfato, y la hidrólisis del cobre puede caracterizarse como la reacción 1.



donde n es igual a 1 o 2. La **Tabla 4** muestra la especiación del sistema a este rango de pH.

Tabla 4: Porcentaje de especies de cobre disueltas a distintos pH [28].

Especies	pH = 6,0	pH = 7,0	pH = 8,0	pH = 9,0
Cu^{+2}	99,000%	90,000%	37,000%	1,500%
$\text{Cu}(\text{OH})^+$	1,000%	9,800%	41,000%	16,00%
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	0,006%	0,500%	21,000%	83,00%

El porcentaje de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ presente en el sistema depende del área superficial molar, el pH y el tiempo de reacción [29].

Para sistemas de $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ considerando una concentración inicial de Cu de 0,8 [mM] y una temperatura de 25°C, la especiación del cobre en soluciones con pH > 3 se muestra en la **Figura 3**.

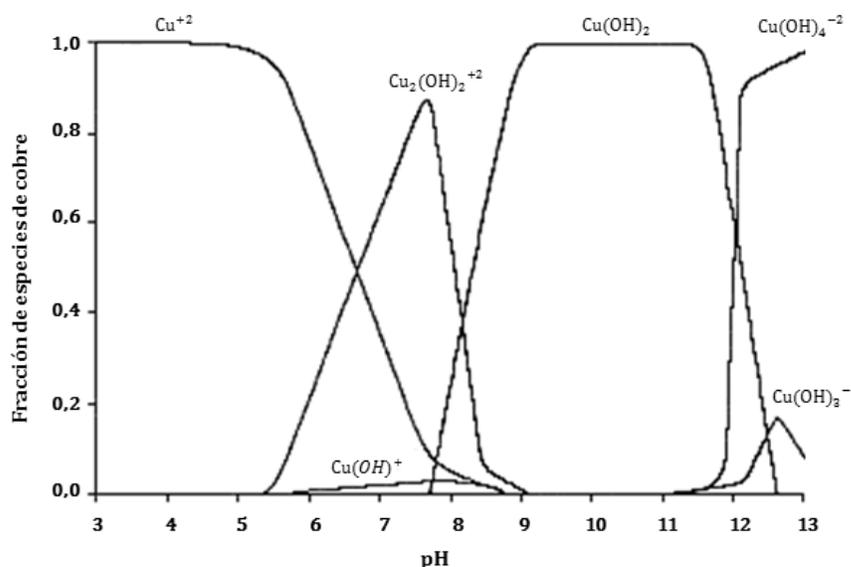


Figura 3: Especiación de CuSO_4 en sistemas de $\text{H}_2\text{O-H}_2\text{SO}_4$ a 25°C mediante el modelo termodinámico de Baes y Mesmer [30].

4.1.2. Sistemas $\text{CuSO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$

Cuando este sistema está en presencia de cloro, la especiación del cobre se ve afectada por la formación de complejos de cobre-cloro, como CuCl , CuCl_2^- , CuCl_3^{2-} , CuCl_4^{3-} , CuCl_2 , CuCl^+ [31, 32].

En sistemas de $\text{CuCl-NaCl-H}_2\text{O}$, cuando mayor es la concentración de ion cloruro, mayor es la proporción de cobre en forma de ion cuproso ya que se promueve la formación de CuCl_3^{2-} y CuCl_4^{3-} que son complejos más estables en solución. Por el contrario para concentraciones bajas, los complejo cobre-cloruro que predominan son el CuCl^+ y CuCl_2^- [31, 32]. La **Figura 4** muestra un diagrama de especiación para este sistema.

En sistemas $\text{CuSO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ con una concentración de Cl^- menor a 1 [M], los complejos de cobre-cloro son menos estables que los complejos cobre-sulfato a pH < a 5,0 y que los complejos

cobre-hidróxido a pH mayor a 5,0. Sin embargo, la presencia de iones cloruro en el sistema cambiará los coeficientes de actividad de varias especies presentes en el sistema, incluyendo el agua. Cuando las concentraciones de Cl^- superan 1 [M], la existencia de los complejos cobre-cloro no puede ser ignorada [27, 33]. Las **Figuras 5** y **6** muestran la especiación de este sistema con concentraciones de ion cloruro menor a 1[M].

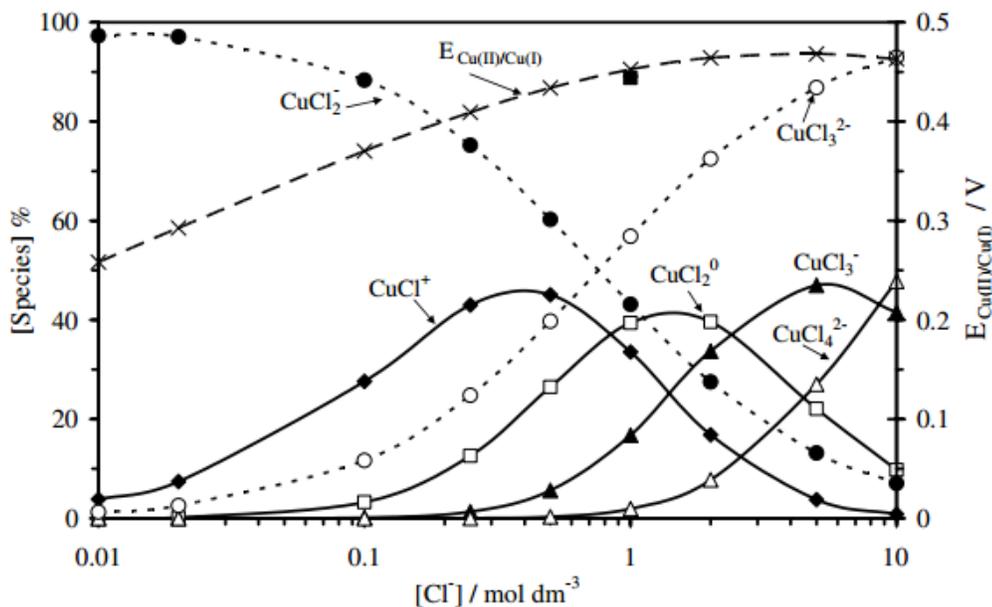


Figura 4: Especiación de cobre en soluciones cloruradas (sistema $\text{CuCl-NaCl-H}_2\text{O}$) a 25°C , con 1 [mM] de cobre [27].

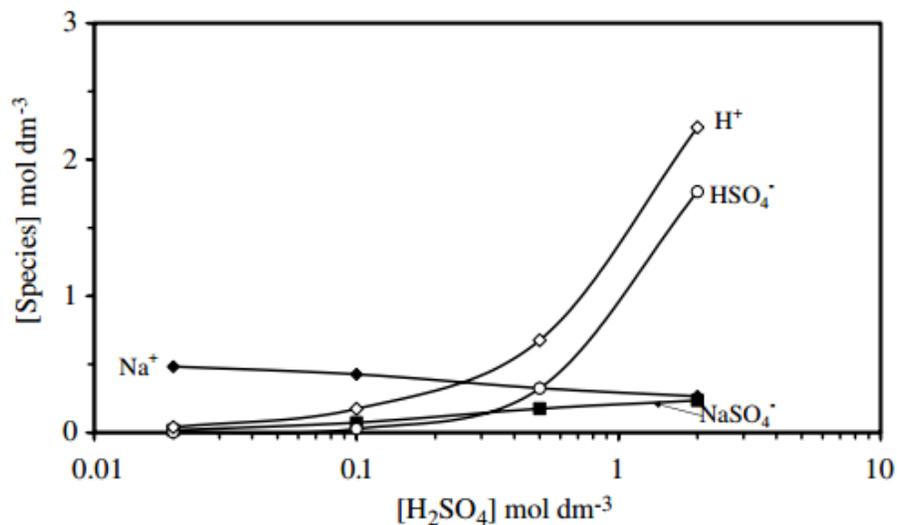


Figura 5: Especiación de cobre en soluciones con iones cloruro y sulfato (sistema $\text{CuSO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$) a 85°C , con 0,5 [M] de NaCl [27].

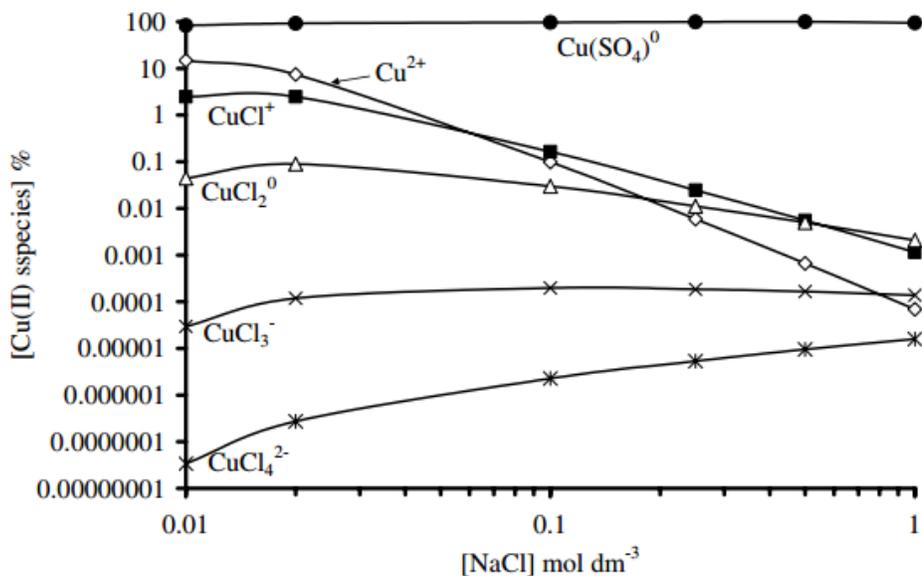


Figura 6: Especiación de cobre en soluciones con iones cloruro y sulfato (sistema CuSO₄-NaCl-H₂O) a 102°C, con 0,5 [M] de ácido sulfúrico y 1 [mM] de cobre [27].

La **Figura 7** muestra un resumen de lo que sucede en la especiación de sistemas CuSO₄-NaCl-H₂O.

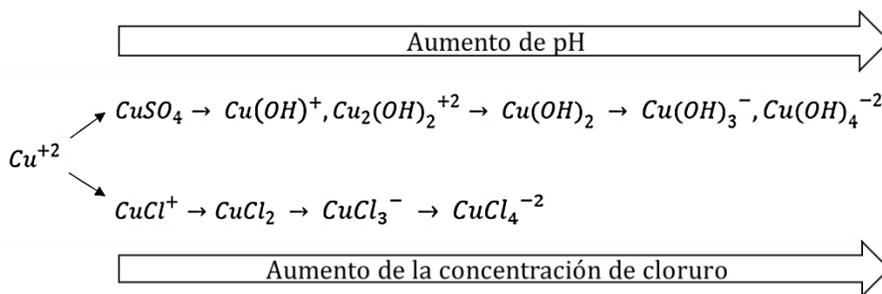


Figura 7: Esquema de la especiación de sistemas CuSO₄-NaCl-H₂O.

Se observa que existe una competencia entre los iones cloruro e hidroxilo para formar complejos de cobre. En el presente estudio se evaluará experimentalmente y teóricamente la estabilidad de estos complejos y su impacto sobre la adsorción del metal desde soluciones acuosas sobre corteza de pino Insigne.

4.2. Remoción de cobre mediante neutralización y precipitación

La neutralización es uno de los tratamientos más comunes utilizados en la minería para el tratamiento de las aguas ácidas generadas durante las operaciones de obtención de los productos. Según la teoría de Arrhenius [34], la neutralización es un proceso en el que reacciona un ácido con una base dando como producto una sal neutra a un pH aproximado a 7. Los agentes neutralizantes que más se utilizan en los tratamientos de RILes industriales son:

Lechada de Cal ($Ca(OH)_2$): producto químico muy utilizado en reacciones de neutralización debido a su bajo precio. Las desventajas de este reactivo es que posee baja solubilidad en agua y una lenta velocidad de reacción [16, 17].

Carbonato Cálcico ($CaCO_3$): reactivo de origen natural que posee una baja solubilidad en agua, una lenta velocidad de reacción, suele producir CO_2 como resultado de la neutralización y al tratarse de un compuesto natural, posee otros elementos que provocan la aparición de grandes cantidades de lodos [35].

Soda Cáustica ($NaOH$): agente neutralizante más efectivo para tratar flujos residuales ácidos, ya que posee una elevada velocidad de reacción que permite su empleo a grandes concentraciones, no requiriendo grandes equipos de dosificación. La desventaja de este reactivo es que es costoso comparado con los reactivos nombrados anteriormente [16, 17].

Ácido sulfúrico (H_2SO_4): reactivo más utilizado para la neutralización de RILes alcalinos, por su bajo costo y fácil manipulación. La desventaja de este reactivo es que es corrosivo a concentraciones relativamente altas [35].

Gases de combustión: los gases con un contenido de CO_2 del alrededor del 15% se ponen en contacto con el agua para forman ácido carbónico (H_2CO_3), el cual se utiliza para neutralizar sustancias básicas. El proceso consiste en hacer burbujear los gases en el flujo residual líquido o mediante la utilización de una columna con elementos de relleno, como anillos Raschig [35].

El proceso de neutralización puede realizarse en tanques agitados o lechos filtrantes. La neutralización en tanques requiere de una agitación intensa para que ocurra la reacción de forma homogénea, así como para facilitar el desprendimiento de calor de estas reacciones, normalmente exotérmicas. El tiempo de residencia del RIL va a depender de las concentraciones iniciales de los metales. En general oscila entre los 5 y 15 [min] para que la reacción sea efectiva, y se requieren equipos de control de pH, temperatura y caudal de entrada. Posteriormente es necesario un proceso de sedimentación para retirar el precipitado formado [35, 36].

La neutralización en lechos filtrantes consiste en hacer pasar el RIL ácido a través de un lecho fijo de carbonato cálcico en sentido ascendente o descendente. Si se realiza en sentido descendente, por la gravedad, la máxima velocidad de circulación del residuo líquido no debe sobrepasar los 45-50 [l/min/m²] para que pueda alcanzar un tiempo de residencia óptimo. La **Figura 8** muestra un esquema del proceso [35].

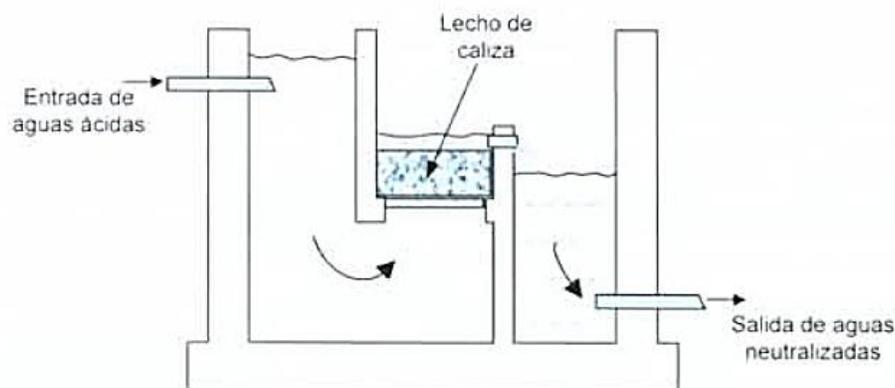


Figura 8: Esquema de neutralización utilizando un reactor de lecho fijo ascendente [34].

Este equipo está compuesto por dos cámaras, la primera que contiene el RIL no tratado y la segunda que contiene el RIL neutralizado. La desventaja de este sistema de neutralización es que en presencia de H_2SO_4 a concentraciones mayores al 0,6%, se produce una capa de $CaSO_4$ en el lecho filtrante que impide que entren en contacto el RIL con el agente neutralizante. La solución a este problema es utilizar un dispositivo que permita remover la capa de sulfato formada [35].

En muchas ocasiones (y particularmente en el caso de cobre), durante el proceso de neutralización de RILes ácidos se produce la precipitación de metales pesados en forma de hidróxidos metálicos. La precipitación del metal dependerá de la solubilidad de los hidróxidos, carbonatos y sulfuros metálicos, la temperatura y la cantidad de ligandos presentes en RIL que compiten con el hidróxido para la formación de complejos metálicos solubles [17, 37]. En Anexo A, **Figura 59** se muestra la solubilidad de varios hidróxidos y sulfuros metálicos en diferentes condiciones de pH.

En la **Tabla 5** se muestra las condiciones de neutralización bajo las cuales precipitan algunos metales y su eficiencia de remoción.

Tabla 5: Condiciones óptimas para precipitación de metales pesados

Especies	Concentración inicial del metal [mg/l]	Agente neutralizante	pH óptimo	Eficiencia remoción [%]	Ref.
Cu^{+2}	20	NaOH	12,2	95,0	[16]
Zn^{+2}	32	CaO	9,0-10,0	99,0-99,3	[38]
$Cu^{+2}, Zn^{+2}, Cr^{+3}, Pb^{+2}$	100	CaO	7,0-11,0	99,4-99,6	[39]
Cr^{+3}	5.363	CaO y MgO	8,0	>99,0	[40]

En general, el pH óptimo para neutralizar y/o precipitar los metales en forma de hidróxidos deja la solución tratada con un pH mayor al establecido por la norma ambientales (pH entre 6,0 y 8,0), por lo que estos procesos requieren de una posterior acidificación del RIL tratado o neutralizar hasta pH 8,0 y exponerse a no remover todos los metales en solución.

Otras desventajas de la neutralización y/o precipitación es que generan grandes volúmenes de lodos de baja densidad que pueden generar problemas de deposición. Además, algunos metales

son anfóteros y la mezcla de metales puede generar problemas ya que el pH ideal para algunas especies puede disolver otros hidróxidos metálicos [17].

En la precipitación del cobre, el tiempo requerido depende directamente de la concentración inicial de metal y la velocidad de reacción depende de la temperatura. Los principales compuestos precipitados son hidróxidos de cobre amorfos que contienen una cantidad variable de carbonatos, nitratos de cobre y, en presencia de sulfatos, precipitan partículas de brocantita [41].

No se encontraron reportes sobre la cinética de precipitación del cobre, pero sí la del cadmio que se presentan para establecer la forma de la curva tipo de precipitación. La **Figura 9** muestra los resultados experimentales de dicha precipitación.

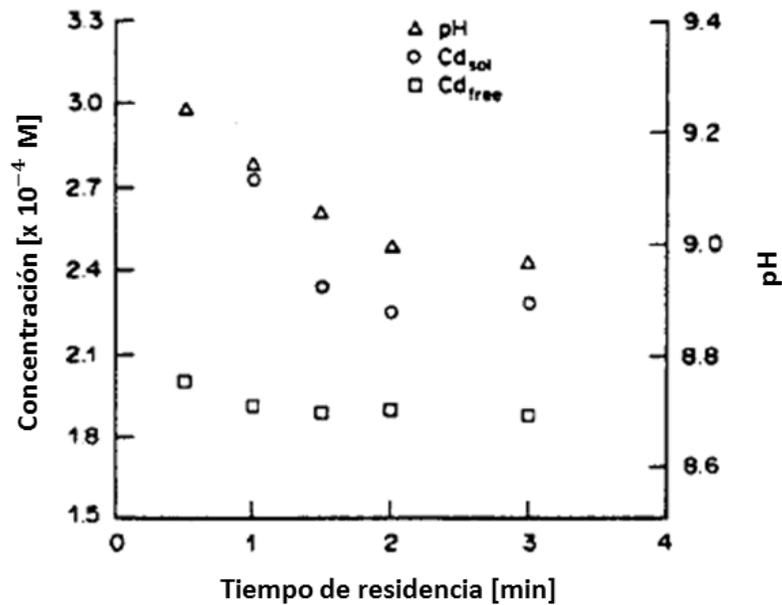


Figura 9: Cinética de precipitación del cadmio en un CSTR con un volumen efectivo de 325 [ml], una agitación de 250 [rpm], una entrada de NaOH y Cd(NO₃)₂, un flujo de entrada de 108-650 [ml/min] y una fuerza iónica de 0,001 [M] [41].

Dado que la neutralización a pH entre 6,0 y 8,0 no es capaz de cumplir con las normas ambientales ya que se requieren mayores pH para precipitar la mayoría de los metales en forma de hidróxidos, es necesario la implementación de un proceso secundario de remoción de metales.

La adsorción de metales mediante la utilización de bioadsorbentes es una solución de bajo costo, simple y eficaz de remover bajas concentraciones de metales presentes en los RILes mineros [21, 42], por lo que sería un buen candidato para realizar este proceso secundario.

5. Utilización de bioadsorbentes para la remoción de metales

5.1. Fundamentos

La adsorción es un proceso de separación en la que ciertos componentes de una fase fluida (adsorbatos) se transfieren hacia la superficie de un sólido (adsorbente). Este proceso explota la capacidad especial de ciertos sólidos para hacer que sustancias específicas de una solución se concentren en la superficie de la misma. Dicha separación de compuestos puede ser implementada tanto en ambientes gaseosos como líquidos [43, 44].

Adsorción física (fisisorción)

La adsorción física involucra la atracción entre las moléculas del sólido y la sustancia adsorbida mediante de fuerzas intermoleculares (del tipo Van der Waals). Este fenómeno es reversible, permite que se genere la adsorción de multicapa, y la sustancia adsorbida no penetra dentro de la red cristalina ni se disuelve en ella, sino que permanece totalmente sobre la superficie. La adsorción física se caracteriza por tener una energía de activación baja y una entalpía de reacción de -20 [kJ/mol]. Adicionalmente el proceso es habitualmente rápido, poco selectivo y depende linealmente de la temperatura [43, 44].

Adsorción química (quemisorción)

La adsorción química involucra la interacción química entre el sólido y la sustancia adsorbida. La fuerza de la unión química puede variar considerablemente y puede suceder que no siempre se formen compuestos químicos, pero la fuerza de adhesión es generalmente mucho mayor que la observada en la adsorción física. Este proceso ocurre en ciertos sólidos y en determinados puntos de éste, y el lugar en donde se producen estas interacciones se denominan sitios activos [43, 44].

El calor liberado durante la quemisorción es relativamente grande con respecto a la fisisorción, parecido al calor de una reacción química, con una entalpía sobre -200 [kJ/mol]. El proceso frecuentemente es irreversible, por ende es difícil recuperar las moléculas adsorbidas mediante desorción. Además, es un proceso lento, selectivo, y tiene una dependencia exponencial con la temperatura (ecuación de Arrhenius) [34, 43]. Sólo se puede formar una monocapa de adsorbatos en la superficie del sólido, porque ésta se satura cuando se acaban los sitios activos con los cuales se pueden enlazar los adsorbatos.

Una misma sustancia, que en condiciones de baja temperatura, sufre esencialmente una adsorción física sobre un sólido, algunas veces exhibe quemisorción a temperaturas más elevadas. Además, hay veces en que estos fenómenos pueden ocurrir al mismo tiempo [43].

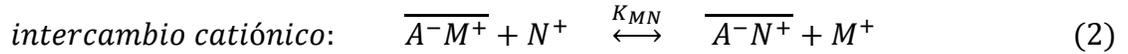
Este tipo de adsorción puede ocurrir por intercambios iónicos y/o formación de complejos ente los adsorbatos y los sitios activos del adsorbente.

Intercambio Iónico

Las operaciones de intercambio iónico son básicamente reacciones químicas de sustitución entre un electrolito en solución y un electrolito insoluble presente en un sólido, con el cual se pone en contacto la solución. Este mecanismo de reacción implica la transferencia de uno o más iones

de la fase fluida al sólido por intercambio o desplazamiento de iones de la misma carga, que se encuentran unidos por fuerzas electrostáticas a grupos funcionales superficiales [20, 43].

Existen dos tipos del intercambio iónico, el catiónico y el aniónico. En las Ecuaciones 2 y 3 se muestra cada mecanismo de reacción de cada tipo de intercambio.



donde la barra superior significa que las especies están en la fase sólida.

La eficiencia del proceso depende del equilibrio sólido-fluido y de la velocidad de transferencia de materia [43].

Formación de complejos

Los complejos son moléculas o asociaciones de elementos caracterizados por un átomo o ion metálico central rodeado por un conjunto de ligandos [45]. Un ligando es un ion o molécula que puede encontrarse en solución como libre o asociado. Normalmente los ligandos son aniones o moleculares polares que tienen al menos un par no compartido de electrones de valencia [44]. La **Figura 10** muestra algunos ejemplos de ligandos.

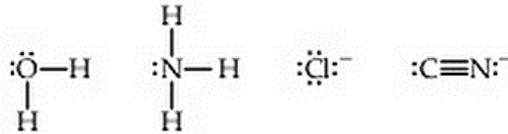
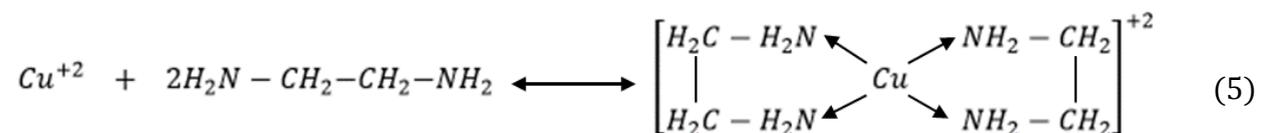
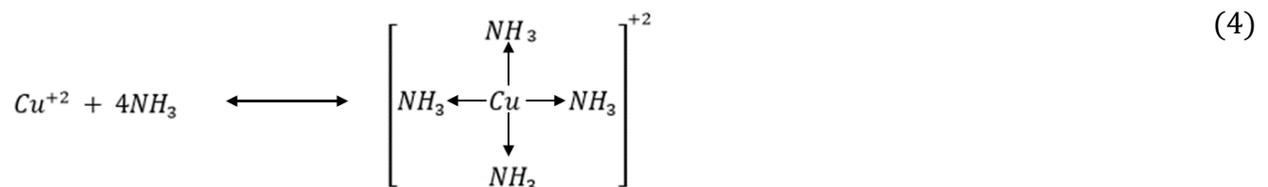


Figura 10: Ejemplos de ligandos [44]

El átomo del ligando enlazado directamente al metal se le denomina átomo donador. Cuando el ligando posee un solo átomo donador y por ende sólo puede hacer un enlace con el metal, se denomina *ligando monodentado*. Cuando el ligando posee dos o más átomos donadores capaces de coordinarse simultáneamente a un ion metálico, se denomina *ligando polidentado* o agentes quelantes. Las Ecuaciones 4 y 5 se muestran ejemplos de complejos formados por ligandos monodentados (amoniac) y polidentados (etilendiamina).



En general, los ligandos polidentados forman complejos más estables que los ligandos monodentados, ya que poseen constantes de formación mayores lo cual da cuenta de una mayor fuerza de enlace del ligando con el metal. Este fenómeno se le denomina *efecto quelante* y se explica por las diferencias de entropía en la reacciones de formación de complejos. Al formarse un complejo con ligando polidentados, aumenta el número de moléculas liberadas a la solución, por lo que aumenta la entropía del sistema. Si aumenta la entropía del sistema, disminuye la energía de Gibbs, por lo que las constantes de formación son mucho mayores [45], según la Ecuación 6.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -R \cdot T \cdot \ln(K_f) \quad (6)$$

donde G es la energía de Gibbs, H la entalpía, T la temperatura, S la entropía, y K_f es la constante de formación.

5.1.1. Cinética de adsorción

La cinética de la adsorción describe la velocidad de atrapamiento del adsorbato, lo cual controla el tiempo de residencia de éste en la interface sólido-disolución y además su conocimiento permite predecir la velocidad a la cual el contaminante se remueve del efluente tratado. Hasta la fecha se han planteado principalmente 5 modelos cinéticos para describir la adsorción en adsorbentes naturales.

Modelo de Pseudo primer orden (reacción de adsorción como mecanismo limitante)

Este modelo se ha aplicado a varios sistemas de adsorción, tales como cáscaras de cacahuate para la adsorción de Cr(VI), residuos de té y café para la adsorción de Cr(VI), Cd(II) y Al(III), carbón activado para CN-, tal y como lo reportan Ho y McKay (1999) [46]. La expresión matemática correspondiente a la cinética de primer orden reversible se basa en la suposición de que a cada ion metálico se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente, lo cual en términos de velocidad de reacción se expresa como la Ecuación 7.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_{R1} \cdot (q_e - q_t) \quad (7)$$

Integrando la Ecuación 7 y aplicando como condiciones de borde $t = 0$, $q_t = 0$ y $t = t$, $q_t = q_t$ se obtiene la Ecuación 8.

$$q_t = q_e \cdot (1 + e^{-K_{R1} \cdot t}) \quad (8)$$

donde q_t es la cantidad adsorbida en un tiempo t y se expresa en [mmol/g], q_e es la cantidad adsorbida en el equilibrio y también se expresa en [mmol/g], y K_{R1} es la constante cinética de pseudo primer orden y sus unidades son en [g/mmol/min].

Modelo de Pseudo segundo orden (reacción de adsorción como mecanismo limitante)

Este modelo fue desarrollado por Ho y McKay (1999) [46]. En él se supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos de la biomasa. A partir de esta fecha, muchas más investigaciones han reportado un mejor ajuste de los datos experimentales obtenidos a este modelo, con coeficientes de correlación superiores a los de los otros modelos ensayados [47-50]. En este caso, la ecuación de velocidad de la cinética de adsorción se expresa como la Ecuación 9.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_{R2} \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

donde K_{R2} es la constante cinética de pseudo segundo orden y se expresa en [g/mmol/min]. Integrando la Ecuación 9 y aplicando como condiciones de borde $t = 0, q_t = 0$ y $t = t, q_t = q_t$ se obtiene la Ecuación 10.

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{K_{R2} \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (10)$$

Modelo de Elovich (reacción de adsorción como mecanismo limitante)

Este modelo, de aplicación general en procesos de quimisorción, supone que los sitios activos del bioadsorbente son heterogéneos [51] y por ello exhiben diferentes energías de activación, basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea. Este modelo ha mostrado resultados satisfactorios en la identificación del mecanismo controlante en procesos de adsorción de un soluto en fase líquida a partir de un sólido adsorbente [51-53]. La expresión matemática que rige el comportamiento de este modelo es la Ecuación 11.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot e^{-(\beta \cdot q_t)} \quad (11)$$

donde α se expresa en [mmol/g/min] y representa la velocidad inicial de adsorción y β está relacionado con la superficie cubierta y la energía de activación por quimisorción y sus unidades son [mmol/g]. Integrando la ecuación y manteniendo constantes las condiciones de contorno descritas para el modelo anterior, se obtiene la Ecuación 12.

$$q_t = \frac{\ln(\alpha \cdot \beta)}{\beta} + \frac{\ln(t)}{\beta} \quad (12)$$

Modelo de difusión Intraparticular

La hipótesis sobre el mecanismo de difusión intraparticular en el interior de los poros de la partícula de adsorbente está basada en el transporte de soluto a través de la estructura interna de los poros de adsorbente y la difusión propiamente dicha en el sólido, lo que conlleva a que el adsorbente posea una estructura porosa homogénea. Weber y Morris [19] concluyeron que en un proceso controlado por la adsorción en los poros, la velocidad inicial es directamente proporcional a la concentración del soluto. La difusión intraparticular se caracteriza por la dependencia entre la adsorción específica y la raíz cuadrada del tiempo, siendo la pendiente la velocidad de difusión intraparticular. En base en lo anterior, la Ecuación 13 define la difusión intraparticular.

$$q_t = K_{difusivo} \cdot \sqrt{t} \quad (13)$$

donde $K_{difusivo}$ es la constante de velocidad de difusión intraparticular y sus unidades son [mmol/g/min^{1/2}].

Modelo de adsorción-difusión

Modelo que generaliza la ecuación de difusión de reacciones de segundo orden postulada por Waite (1957) [54], para procesos de adsorción sólido-líquido. El modelo supone que la difusión y la reacción son las etapas limitantes del proceso, por ende la cantidad de especies adsorbidas dependerá de estos dos mecanismos. Las modificaciones que posee este modelo con respecto al original, es que el coeficiente de difusión da cuenta de la difusión del adsorbato desde el seno del fluido hasta la interface y que enés de tomar en cuenta la concentración de dos reactivos se toma en cuenta la concentración del adsorbato y los sitios vacíos que tiene el adsorbente. La Ecuación 14 entrega una expresión matemática del comportamiento del modelo.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_{dif-rx} \cdot \left(1 + \frac{\tau^{\frac{1}{2}}}{t^{\frac{1}{2}}}\right) \cdot \left((1 - u_{eq}) \cdot \frac{q_t}{q_e}\right) \cdot (q_e - q_t) \quad (14)$$

$$\tau = \frac{r_o^2}{\pi \cdot D} \quad (15)$$

$$u_{eq} = 1 - \frac{C_{A,b}(e)}{C_{A,b}(0)} \quad (16)$$

donde $C_{A,b}(0)$ y $C_{A,b}(e)$ es la concentración del adsorbato en el seno de la solución en el inicio y en el equilibrio respectivamente, K_{dif-rx} es el coeficiente de adsorción cuando la etapa limitante es tanto la difusión como la reacción, r_o el radio de las partículas de adsorbente, y D el coeficiente de difusión.

Integrando la Ecuación 14 y aplicando como condiciones de borde $t = 0$, $q_t = 0$ y $t = t$, $q_t = q_t$ se obtiene la Ecuación 17.

$$q_t = q_e \cdot \frac{e^{\delta t + \omega t^{1/2}} - 1}{u_{eq} \cdot e^{\delta t + \omega t^{1/2}} - 1} \quad (17)$$

$$\delta = K_{dif-rx} \cdot C_{A,b}(0) \cdot (u_{eq} - 1) \quad (18)$$

$$\omega = 2 \cdot K_{dif-rx} \cdot C_{A,b}(0) \cdot \tau^{1/2} (u_{eq} - 1) \quad (19)$$

5.1.2. Termodinámica de la adsorción

La isoterma de adsorción es la relación de equilibrio entre la concentración de una especie soluble en la fase fluida y la concentración en las partículas de adsorbente a una temperatura determinada. Para líquidos la concentración de la especie se expresa habitualmente en unidades de masa, tales como partes por millón (ppm). La concentración de adsorbato sobre el sólido viene dada como masa adsorbida por unidad de masa de adsorbente original o volumen [55, 56].

La **Figura 11** se presenta algunas formas típicas de isotermas. La *isoterma lineal* pasa por el origen de las coordenadas y, la cantidad adsorbida es proporcional a la concentración en el fluido. Las isotermas que son convexas hacia arriba se denominan *favorables*, debido a que puede obtenerse una carga relativamente elevada del sólido para una baja concentración en el fluido. El caso límite de una isoterma muy favorable es *la adsorción irreversible*, donde la cantidad adsorbida es independiente de la disminución de concentración de adsorbatos hasta valores muy bajos. Una isoterma que es cóncava hacia arriba recibe el nombre de *desfavorable* debido a que se obtienen cargas del sólido relativamente bajas y a que conducen a largas zonas de transferencia de materia en el lecho [55]. Esta últimas se pueden modelar según Langmuir o Freundlich.

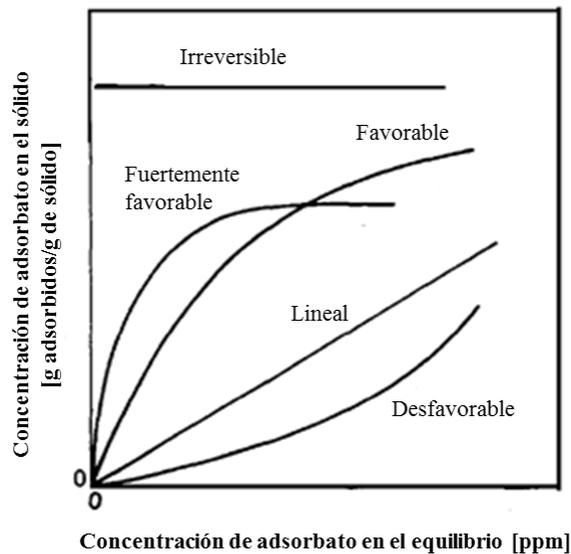


Figura 11: Diferentes tipos de isotermas [55]

5.2. Adsorbentes naturales o bioadsorbentes

Se han realizado muchos estudios sobre la utilización de adsorbentes naturales para el tratamiento de RILes [42]. Las ventajas que poseen estos bioadsorbentes por sobre las demás alternativas es que al ser subproductos agrícolas, generalmente son materiales de bajo costo, minimizan los lodos químicos generados con los procesos de precipitación, requieren poco control operacional, son materiales biodegradables, se puede reciclar su uso en procesos de descontaminación, poseen una alta eficiencia para remover metales [3] y a la vez permite la recuperación de metales que poseen un valor económico.

La **Tabla 6** compara la capacidad de remoción de distintos bioadsorbentes [21, 57].

Tabla 6: Capacidad de adsorción de distintos adsorbentes naturales.

Adsorbente	Capacidad de adsorción [mg metal/g adsorbente]					
	Cd ⁺²	Cr ⁺³	Cr ⁺⁶	Hg ⁺²	Pb ⁺²	Cu ⁺²
Corteza de árboles	32,00	19,45	--	400,00	182,00	115,00
Algodón	--	--	--	1.000,00	--	--
Arcillas	16,50	--	57,00	--	58,00	1,18
Biomasa muerta	28,00	--	--	--	116,00	67,35
Tierra de hoja	--	--	43,00	--	--	25,91
Lignina	--	--	--	150,00	1.587,00	17,53
Lana modificada	87,00	17,00	--	632,00	135,00	--
Musgo	46,65	--	--	--	--	--
Turba	5,06	76,00	43,90	16,20	230,00	19,56
Aserrín	--	--	16,05	--	--	31,34
Algas	215,00	--	--	--	344,00	4,15
Xantato	33,27	19,67	--	1,15	18,00	--
Zeolitas	--	--	0,65	--	155,40	--

Dentro de los adsorbentes naturales expuestos, la corteza de árboles es uno de los bioadsorbentes que tiene una buena capacidad remoción para los distintos metales pesados y es un recurso abundante en gran cantidad de países.

En Chile, la industria forestal es la segunda actividad económica más grande del país. Se generan alrededor de 1.292.583 [m³] de corteza al año y el 81% de estos residuos corresponde a la especie *Pinus Radiata D. Don*. Actualmente, el 66,7% de estos residuos se comercializa, el 26,4% se auto consume (se quema para generar energía), el 4,4% se regala y el 2,5% se acumula [58].

En consecuencia, en Chile hay abundancia de corteza de *Pinus radiata D. Don*, la cual podría ser utilizada como bioadsorbente de metales pesados presentes en RILes mineros.

6. Corteza de pino Insigne como bioadsorbente

6.1. Corteza de pino Insigne

6.1.1. Propiedades fisicoquímicas de la corteza de Pino

La corteza de pino está compuesta por 48,15% de carbón, 45,95% de oxígeno y 5,51 % de hidrógeno; posee una humedad del 6% y una densidad de 0,3 [g/cm³]; tiene un área específica de 0,56 [m²/g]; posee macro poros que miden en promedio 641 [Å]; su superficie posee un carácter ligeramente ácido, con un $pH_{PZC} = 4,5$ [47]; y su poder calorífico es de 9.500 [BTU/lb][3].

La estructura de la corteza se puede considerar como una serie de fibras interconectadas de gran flexibilidad que hacen posible que la estructura adquiera numerosas formas. La presencia de grupos funcionales como los grupos carboxilos y fenólicos, genera que ésta tenga una superficie heterogénea. Este material está constituido principalmente por compuestos orgánicos, especificados en la **Figura 12** [3].

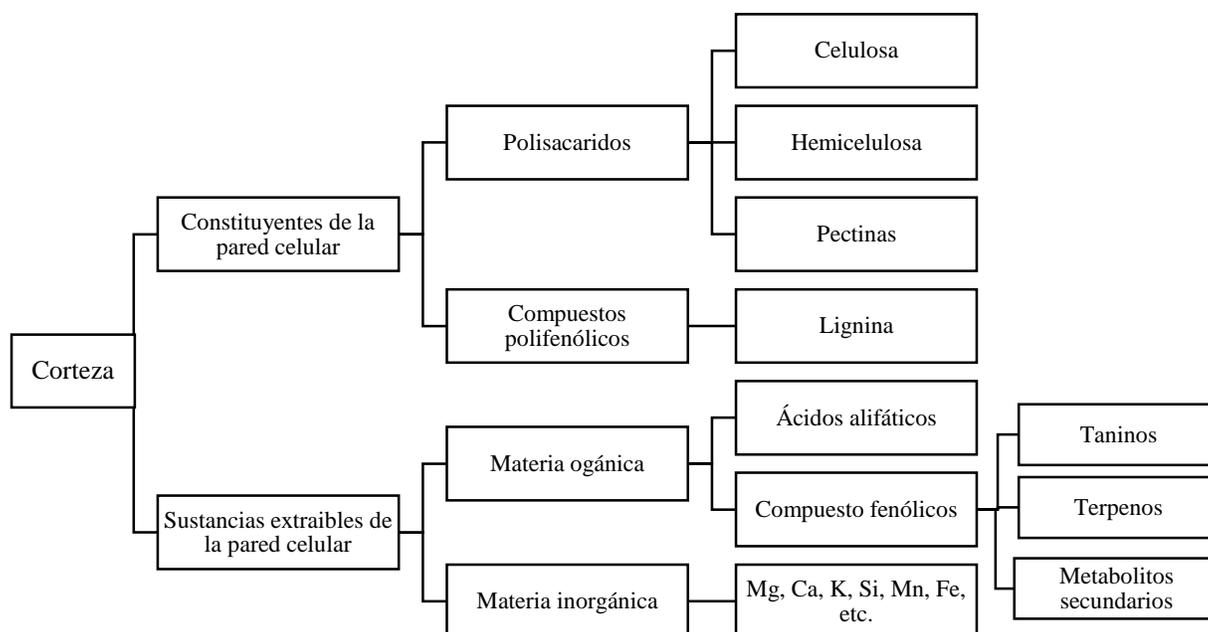


Figura 12: Composición genérica de la corteza de pino.

La distribución de estos compuestos en la corteza de Pino Radiata D. Don varía según la edad del árbol y el lugar en donde esté plantado. La **Tabla 7** muestra una distribución genérica de los compuestos presentes en la corteza de pino Insigne [59].

Tabla 7: Composición de la corteza de pino Insigne.

Tipo de Compuesto	Porcentaje de masa [%]
Compuestos polifenólicos (Lignina)	40-55
Polisacáridos (Celulosa, hemicelulosa y Pectina)	30-48
Materia inorgánica (Cenizas)	2-25
Materia orgánica extraíble de la pared celular	< 20

La lignina es un polímero con estructura aromática, cuya función principal es brindar fuerza estructural a la pared celular y sellar la conducción de agua desde las raíces hacia las hojas. Es una molécula apolar insoluble en agua, su peso molecular varía entre 2.000 y 15.000 [g/mol], posee gran resistencias a las reacciones químicas; y posee un área específica de 180 [m²/g] [42].

La celulosa es un polímero orgánico puro presente en la pared celular, compuesto por unidades de anhidroglucosa. Estas cadenas forman uniones intracelulares y extracelulares con los grupos OH mediante puentes de hidrógeno, formando una estructura cristalina. Es insoluble en la mayoría de los solventes, y posee una baja tendencia a la hidrólisis ácida y/o enzimática [42].

La hemicelulosa es un polisacárido compuesto por diferentes monosacáridos que posee una estructura amorfa. Su función es conectar las fibras de celulosa. Es parcialmente soluble dada su estructura amorfa, lo que permite que la corteza se hinche en presencia de agua y soluciones alcalinas. Además es más fácil de hidrolizar que los compuestos descritos anteriormente [42].

La **Figura 13** muestra cómo se distribuyen estos compuestos en la pared celular. Las fibras de celulosa están cubiertas por hemicelulosa, sustancia que permite conectar dichas fibras, y la lignina se distribuye de forma heterogénea entre las redes de hemicelulosa.

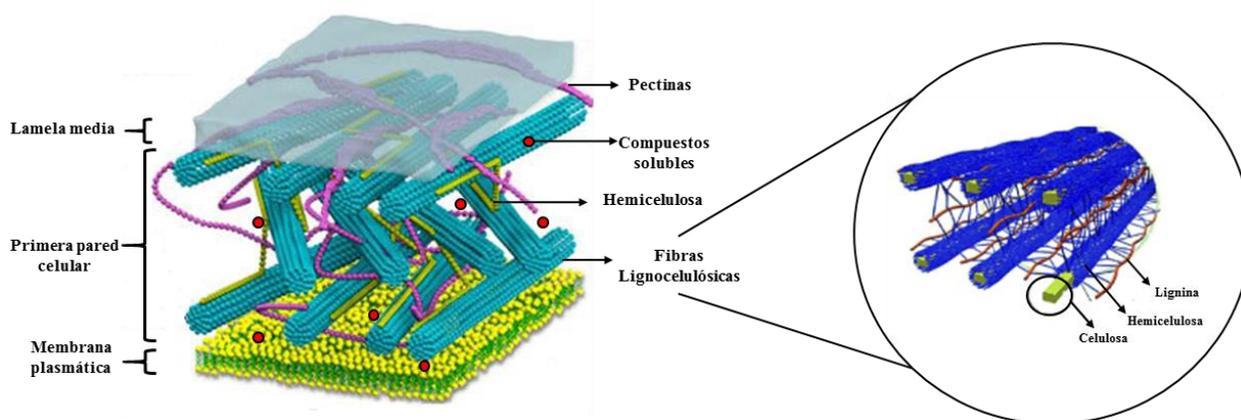


Figura 13: esquema de la pared celular de la corteza de pino.

En cuanto a la materia inorgánica presente en la corteza de pino, la **Tabla 8** muestra la composición elemental del sustrato en distintas zonas del mundo [60, 61].

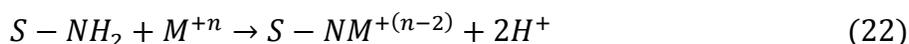
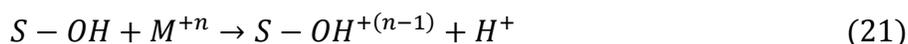
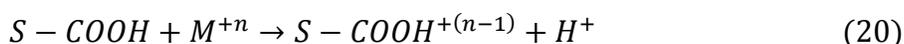
Tabla 8: Tabla comparativa de composición de distintas cortezas.

Elementos	Concentración de metales en corteza de pino silvestre de distintas zonas [mg metal/kg corteza]			
	Kokkola	Nagu	Ostrobotnia	Harjavalta
Cu	79,7	3,5	3,4	89,0
S	658,0	345,0	853,0	329,0
As	0,3	<0,5	<0,5	0,9
Pb	18,1	1,0	<0,5	9,1
Ag	-	1,0	-	-
Fe	456,0	33,0	162,0	147,0

Si bien la composición elemental de la corteza cambia dependiendo la zona en donde se encuentre, se observa que en el sustrato predomina la presencia de S y Fe. Además las concentraciones de cada metal poseen similares órdenes de magnitud.

6.1.2. La corteza de pino como sustrato en el proceso de absorción de metales

La adsorción de metales sobre corteza de pino se produce mediante adsorción física, adsorción química (intercambios iónicos y/o la quelación del metal con los grupos hidroxilos, carboxilos y aminas presentes en los compuestos polifenólicos y polisacáridos de la pared celular), microprecipitaciones y/o atrapamiento de iones en los inter e intracelulares y espacios de la estructura celular [42, 47]. Los grupos hidroxilos, carboxilos y aminas se encuentran principalmente en materiales lignocelulosos y actúan como sitios activos en el sustrato, ya que son capaces generar enlaces dativos con los metales pesados presentes en solución, liberando protones. Las Ecuaciones 20, 21 y 22 muestran el mecanismo de adsorción entre los grupos funcionales y el sustrato, con *S* como la superficie de la corteza [48].



Habitualmente las constantes de ionización de algunos de estos grupos funcionales siguen una estructura como se muestra en la **Figura 14**.

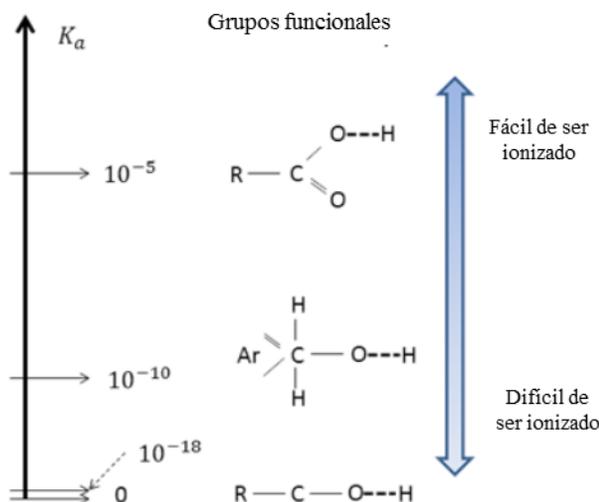


Figura 14: Esquema de algunos de los grupos orgánicos presentes en la corteza con sus respectivas constantes de acidez. C: carbón, O: oxígeno, H: hidrógeno, R: radical, Ar: estructura aromática [50].

Se espera entonces que la contribución de cada grupo funcional a la adsorción de metales divalentes esté en el orden: ácidos carboxílicos > fenoles > hidroxilos.

Por otro lado, la presencia de compuestos fenólicos solubles como taninos y terpenos aumentan la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y el carbón orgánico total (TOC). Esto produce que el proceso de absorción no sea totalmente limpio, ya que se generan efluentes que pueden ser dañinos para los ecosistemas acuáticos. Dado lo anterior, se han desarrollado y

patentado una serie de pretratamientos para extraer estos compuestos solubles y controlar la ruptura química de macromoléculas con el fin aumentar la capacidad de quelación de metales pesados.

El grado de humectación que de la corteza posee gran influencia en su capacidad de adsorción. La humectación de la corteza se produce cuando los solventes polares son atraídos por la matriz de sólido seco y posteriormente se generan puentes de hidrogeno entre el solvente y los grupos hidroxilos y/o carboxilos de la corteza [42]. Este fenómeno depende del tipo de solvente polar utilizado, su temperatura, la estructura celular del sustrato, es decir, su cristalinidad, composición, área superficial, grado de polimerización y orientación de las fibras [42, 62].

Cuando el solvente posee una mayor capacidad para generar puentes de hidrógeno, se espera que alcance un mayor grado de humectación en el equilibrio [62]. Además, entre más grandes sean las moléculas del solvente, disminuye la velocidad de humectación y el grado de humectación en el equilibrio ya que es más difícil que difundan grandes moléculas por las paredes celulares de la corteza [62].

Por otro lado, existe una dependencia lineal entre la velocidad de humectación y la temperatura. Con el aumento de la temperatura aumenta el grado de humectación en el equilibrio [63].

En cuanto a la influencia de las características del sustrato en la humectación, se tienen que a medida que aumenta el área superficial del sustrato aumenta la posibilidad de que en solvente se ponga en contacto con los grupos hidroxilos y carboxilos de la corteza y forme los puentes de hidrógeno [62]. Además, la presencia de celulosa y hemicelulosa en la pared celular de la corteza le brinda la capacidad de atraer y mantener moléculas de agua en un ambiente cercano (propiedad higroscópica), ya que el agua es capaz de permear la porción amorfa de la pared celular [42].

Finalmente, la remoción de los compuestos solubles en la pared celular también aumenta la humectación en el equilibrio ya que disminuye la energía de activación de la reacción. Esto da a entender que los compuestos solubles cumplen una función estructural en la pared celular o que el pretratamiento necesario para remover estos compuestos debilita la pared celular [63].

6.2. Proceso de adsorción de metales utilizando corteza de pino Insigne

6.2.1. Adsorción de metales

En el proceso de remoción de metales pesados, los RILes mineros deben entrar a un reactor para inducir el contacto entre la solución contaminada y la corteza de pino, con el fin de favorecer la adsorción de los metales pesados en los sitios activos de la corteza.

El proceso es espontáneo, exotérmico, y está regulado por el tamaño del ion metálico, su carga y la solubilidad del metal en el líquido. Mientras más pequeño es el radio iónico, aumenta la adsorción; mientras más soluble sea el metal, disminuye la quelación; y dependiendo de las cargas del metal y los ligandos se podrán o no formar los enlaces químicos y/o habrá intercambio iónico [48, 64].

La espontaneidad del proceso es inversamente proporcional a su temperatura [48], ya que a medida que aumenta la temperatura disminuye la adsorción química y aumenta la solubilidad de los metales o complejos en el RIL, lo cual promueve que no se formen complejos entre los agentes quelantes de la corteza y el metal.

La distribución de los metales en equilibrio tanto en fase líquida como en sólida se ajusta mejor a una isoterma de Langmuir [47-49, 65]. Cabe destacar que ésta isoterma asume una serie de idealidades que no siempre ocurren en el proceso.

La cinética de adsorción sigue un pseudo segundo orden [47-50], sin embargo hasta la fecha no se han ajustado cinéticas experimentales a modelos que incluyan las características difusivas del proceso.

En la formación de complejos entre los grupos funcionales de la corteza y cationes bivalentes como el cobre o cadmio, se liberan protones a la solución. Por cada mol de Cu^{+2} adsorbido, se generan 1,8 moles de H_3O^{+3} ; y por cada mol de Cd^{+2} adsorbido, se generan 2,2 moles de H_3O^{+3} [3, 66]. Su mecanismo de reacción está ilustrado en la **Figura 15**.

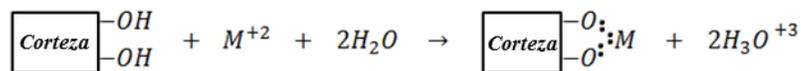


Figura 15: Mecanismo de quelatación de metales, con M como un metal divalente [3].

Habitualmente, la adsorción de metales divalentes está asociado a sitios de adsorción hidroxilados bidentados [3].

La capacidad de adsorción de la corteza pino es distinta para cada metal. Las condiciones óptimas de operación para cada metal serán específicas de acuerdo a la naturaleza del contaminante [64, 65]. El orden de capacidad de adsorción del sustrato es el siguiente.



En algunos casos, la presencia de dos o más metales produce efectos sinérgicos en la capacidad de adsorción de éstos [50]. En general, la capacidad de retención de los metales bivalentes varía entre 0,25-0,73 [mmol/g de corteza seca], y para los metales trivalentes es menos a 0,4 [mmol/g de corteza seca] [3].

Hasta la fecha, algunos autores han postulado que la adsorción en columnas empacadas es más eficiente que la adsorción en tanques agitados porque en las primeras se mantiene el gradiente de concentración del metal favoreciendo la difusión de éste a través de las fibras de la corteza, mientras que en el tanque agitado va disminuyendo la concentración del metal en solución con el transcurso del tiempo, por lo que disminuye la transferencia de masa en el proceso [47, 64]. Sin embargo, al utilizar la misma cantidad de corteza, el flujo de RIL tratado en las columnas es mucho menor al tratado en los tanques agitados. Además, para comparar ambos reactores los autores eligieron los parámetros operaciones de forma arbitraria, sin una previa optimización [3, 66], por lo que aún no se tiene clara certeza de que equipo optimiza el proceso.

6.2.2. Equipos utilizados en la Adsorción de metales

Equipos de adsorción

La adsorción es un proceso heterogéneo donde interactúa una fase sólida y una líquida. Dada esta característica, los reactores que pueden realizar este proceso de manera continua son las columnas de lecho empacado y los tanques agitados continuos.

Columna de lecho empacado (PB)

Los reactores de lecho fijo consisten en uno o más tubos empacados con partículas de catalizador que se operan en posición vertical. Las partículas catalíticas pueden variar de y forma: granulares, gránulos compactados, cilíndricas, esféricas, etc.

Este reactor se caracteriza por que todo elemento de fluido atraviesa el reactor sin mezclarse con otros elementos, y la composición es uniforme dentro de cada elemento de fluido. En consecuencia, el reactor posee perfiles de concentración axial o longitudinal pero no radial [67].

La **Figura 16** muestra una representación de una columna de lecho empacado, donde $F_{A,e}$ es el flujo molar de A a la entrada, $F_{A,s}$ es el flujo molar de A a la salida, W es la masa de catalizador, d_p es el diámetro equivalente del catalizador, dV y dW son los elementos diferenciales de masa de catalizador y volumen reactor, respectivamente.

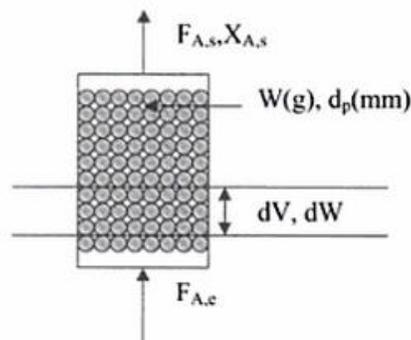


Figura 16: Representación de una columna de lecho empacado.

Como las condiciones del fluido no son uniformes en el reactor, se toma un elemento diferencial de volumen (dV) que contiene un diferencial de masa de catalizador (dW). En estado

estacionario el balance de masa en el reactor, aplicado a la sustancia A, está representado por la Ecuación 23.

$$0 = F_{A,e} - (F_{A,e} + dF_A) + dR_A = F_{A,e} \cdot dX_A + R_A \cdot dW \quad (23)$$

donde R_A es la velocidad de reacción y X_A es la conversión de A. Finalmente, la ecuación de diseño del reactor queda representada por la Ecuación 24.

$$\frac{W}{F_{A,e}} = \int_{X_{A,e}}^{X_{A,s}} \frac{dX_A}{-R_A} \quad (24)$$

Tanque agitado continuo (CSTR)

El reactor de tanque agitado continuo (CSTR) consta de un tanque con una agitación casi perfecta, en el que hay un flujo continuo de material reaccionante y desde el cual sale continuamente el material que ha reaccionado (material producido). La condición de agitación no es tan difícil de alcanzar siempre y cuando la fase líquida no sea demasiado viscosa. Si la mezcla del sistema es perfecta, la concentración y temperatura de cualquier punto del reactor son las mismas, y por tanto iguales a las de la corriente de salida [67].

Considerando que la corteza actúa como un catalizador, ya que sólo en los sitios activos se produce la adsorción, el funcionamiento del tanque agitado continuo se puede representar como la **Figura 17**.

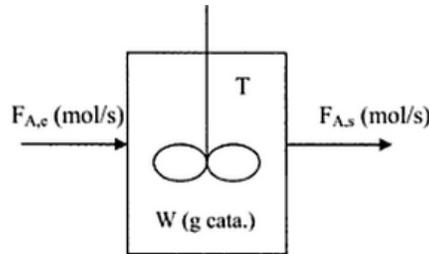


Figura 17: Representación de un tanque agitado continuo.

donde $F_{A,e}$ es el flujo molar de entrada, $F_{A,s}$ es el flujo molar de salida, W es la masa de catalizador y T la temperatura a la cual opera el reactor. En estado estacionario, el balance de masa en el reactor, aplicado a la sustancia A, está representado por la Ecuación 25.

$$0 = F_{A,e} - F_{A,s} + R_A \cdot W = F_{A,e} - F_{A,e} \cdot (1 - X_A) + R_A \cdot W \quad (25)$$

donde R_A es la velocidad de reacción y X_A es la conversión de A. Finalmente, la ecuación de diseño del reactor queda representada por la Ecuación 26.

$$W = \frac{F_{A,e} \cdot X_A}{-R_A} \quad (26)$$

Equipos accesorios a la adsorción

Si se utiliza un tanque agitado continuo para la adsorción, es necesario tener un proceso de separación sólido-líquido posterior a la adsorción de los metales para recuperar el RIL tratado. Dentro de las operaciones de separación sólido-líquido destacan la filtración, sedimentación, y flotación.

Filtración

El proceso de filtración es aquella operación de separación sólido fluido en la que la pulpa se pone en contacto con un material poroso (filtro), a través del cual se hace fluir el líquido, el que se extrae gracias a la presión fluidoestática mediante succión o presión dada por un dispositivo mecánico adecuado. En el caso de filtración sólido-líquido, el líquido separado se denomina filtrado, efluente, permeato o agua clara.

Sedimentación

La sedimentación es la operación unitaria que consiste en separar, por acción de la gravedad, un sólido finamente dividido de un líquido en el que está suspendido, obteniendo un líquido clarificado y un lodo más o menos espeso con elevado porcentaje de sólidos. Esta operación unitaria puede llevarse a cabo de forma continua o intermitente. La velocidad terminal de sedimentación está dada por la Ecuación 27.

$$V_T = \sqrt{\frac{4 \cdot g \cdot (\rho_s - \rho_f) \cdot d_p}{3 \cdot C_D \cdot \rho_f}} \quad (27)$$

donde g es la aceleración de gravedad, d_p el diámetro de partícula equivalente, C_D el coeficiente de arrastre, ρ_s y ρ_f la densidad del fluido y sólido, respectivamente.

Centrifugación

La centrifugación realmente no constituye una operación de separación por sí misma, sino que consiste en operaciones de sedimentación y de filtración, en el que la acción de la gravedad es acelerada y/o sustituida por la acción de la fuerza centrífuga en un eje rotatorio a gran velocidad. Así, puede distinguirse entre sedimentación con centrifugación (la más común) y filtración con centrifugación.

Flotación

La flotación corresponde a la separación de especies por diferencia de mojabilidad o hidrofobicidad. Para lograr la separación es necesario contar con un sistema que involucre tres fases (sólido, líquido, gas). La fase gaseosa esta principalmente constituida por aire (en algunos casos por otro gas), que se introduce y dispersa en forma de pequeñas burbujas. La fase líquida está constituida por agua con reactivos, y la fase sólida que está constituida por partículas de baja granulometría.

Para que exista la flotación, deben coexistir dos zonas: colección y espuma. La pulpa entra en contacto con la fase gaseosa (burbujas) en la zona de colección, lugar donde se produce la unión partícula-burbuja para minimizar el contacto de la partícula hidrofóbica con la fase líquida. Estos

agregados ascienden hasta llegar a una zona de espuma, la cual, producto de la adhesión selectiva en la zona de colección, contiene preferentemente partículas hidrofóbicas.

Los reactivos utilizados en la flotación son colectores, espumantes y modificadores. Los colectores tienen como función principal proporcionar propiedades hidrofóbicas a las superficies. Los espumantes se utilizan para generar una espuma estable y un tamaño de burbuja apropiado. Los modificadores crean condiciones favorables en la superficie de las partículas para el funcionamiento selectivo de los colectores.

Para evaluar la eficiencia de este proceso se estima la recuperación de sólidos y líquido en el proceso, según las Ecuaciones 28 y 29. Entre más cercano a 1 sea la recuperación de sólidos y más cercana a 0 sea la recuperación de líquido, el proceso es más eficiente porque indica que se separó todo el sólido del líquido y no se perdió líquido durante la flotación.

$$\text{Recuperación de sólidos: } \frac{\text{masa de sólidos flotada}}{\text{masa de sólidos alimentada}} \quad (28)$$

$$\text{Recuperación de líquido: } \frac{\text{masa de líquido flotada}}{\text{masa de líquido alimentada}} \quad (29)$$

El equipo comúnmente utilizado para esta labor son los filtros, sin embargo como la corteza es flexible y en presencia de agua se hincha, esta tiende a saturar los filtros por lo que estos equipos no son muy adecuados [62]. La sedimentación tampoco es apropiada para realizar este proceso porque la corteza posee una densidad baja, menor a la del agua, por ende según la Ecuación 27 su velocidad de sedimentación será baja. También se descartó la centrifugación porque es un proceso caro [68]. Dado lo anterior, se propone evaluar la eficiencia de la flotación como método de separación de corteza y RIL tratado.

6.2.3. Recuperación de metales adsorbidos

Para recuperar los metales pesados adsorbidos en la corteza, existen 3 procesos [66]:

La incineración del material

Proceso que se lleva a cabo en hornos, en el cual se quema la corteza en presencia de oxígeno en exceso para generar cenizas con el 80% del metal oxidado. El problema de este método es que es costoso y muy contaminante, ya que genera como subproductos gases tóxicos y material particulado.

La pirólisis de la corteza

Proceso en el cual se descompone la materia orgánica y todo tipo de materiales, a excepción de vidrio y metales, al aplicarle calor en ausencia de oxígeno y todo tipo de halógenos. Como resultado del proceso, se genera un sólido que contiene 14% del metal y un 85% de materia carbonífera. Si bien este proceso es menos contaminante que la incineración, no permite reutilizar el sustrato en el proceso de adsorción.

La elusión de la corteza

Proceso en el cual se extrae una sustancia adsorbida mediante lavados con ácidos. Esto genera un líquido concentrado con los metales pesados, que pueden pasar por los procesos convencionales para ser recuperados.

El proceso es capaz de recuperar el 99% de los metales adsorbidos y permite la reutilización de la corteza. La **Tabla 9** muestra un resumen de las recuperaciones de Cd y Cu utilizando distintos agentes lixiviantes según [3]. En base a esto, se puede notar que para tener una remoción del 100% de los metales es necesario utilizar HCl al 1N como agente lixiviante.

Tabla 9: Remoción de metales de la corteza mediante distintos agentes lixiviantes.

Agente lixiviante	% de remoción de Cd	% de remoción de Cu
H ₂ O	5	4
HCl 0,1 N	88	62
HCl 1 N	≈100	≈100

Además como se puede ver en el **Figura 18**, al reutilizar 10 veces la corteza, después de 5 ciclos de adsorción-elución se mantiene la capacidad de retención del sustrato en un 70% de la capacidad de retención inicial [66].

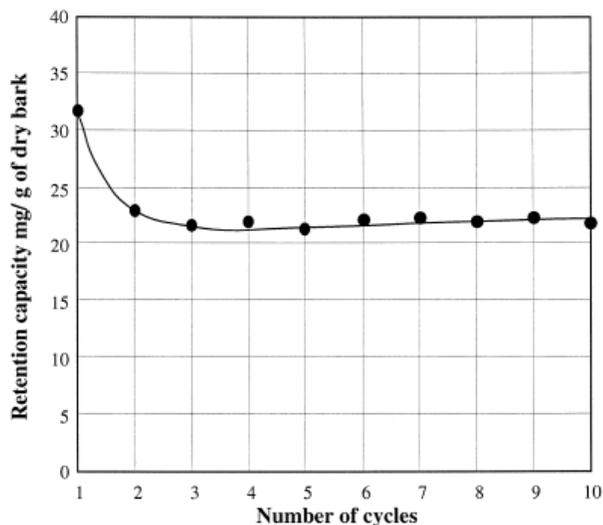


Figura 18: Ciclo de vida de la corteza de pino.

6.2.4. Variables operacionales del proceso

La eficiencia en la remoción de metales va a depender del pH de la solución a tratar, la concentración inicial de metales pesados en el RIL, la cantidad y el tamaño del adsorbente utilizado, el tiempo de residencia y los pretratamientos a los cuales se someta el bioadsorbente [3, 21].

pH

El pH del sistema afecta la carga superficial del adsorbente y la especiación de la solución. En el acoplamiento de los metales a la corteza, existe una competencia entre el metal y los protones presentes en la solución por activar los sitios. Dependiendo del pH superficial del sustrato se favorecerá una o la otra reacción. Por ejemplo si se tiene un pH muy ácido, la superficie del sustrato se cargará positivamente por la adición de protones a su estructura, lo que generará una posterior repulsión entre la superficie del sustrato y el metal. Por el contrario, si se tienen sistemas con pH básicos, los metales pueden precipitar y no adsorberse.

En base a la literatura, se determinó el pH óptimo al cual se adsorben una serie de metales, los cuales se ilustran en la **Tabla 10**. Cabe destacar que cuando se tienen mezclas de metales, se alcanza el óptimo a pH más altos [3].

Tabla 10: pH al cual se optimiza la adsorción de cada meta a 20-25 °C.

Cu⁺²	Cd⁺²	Pb⁺²	Cr⁺⁶	Cr⁺³	Fe⁺²	Fe⁺³	Hg⁺²	Ni⁺²	Referencias
4 - 6	8	3 - 5	4	4,5	4 - 5	4	4 -7	4 -7	[3, 47, 66]
4	6 - 7	5	-	-	-	-	-	-	[48]

Los pH óptimos mostrados en la **Tabla 10** son generalmente antes de que ocurra la hidrólisis del metal en la solución, para evitar asociar el efecto de la precipitación de hidróxidos metálicos a la adsorción.

Concentración inicial del metal pesado

La concentración inicial del metal contaminante va influir en la cantidad necesaria de corteza que se requiere en el proceso. En términos generales, a medida que aumenta la concentración inicial del metal, aumenta la adsorción de este en el sustrato. Esto se debe a que al haber más iones metálicos en el fluido aumenta el gradiente de concentración entre el seno del líquido y la superficie del sólido y, por ende, aumenta la cantidad de metales que se adsorben en los sitios activos de actividad secundaria [47, 64, 69]. Sin embargo si la concentración del metal pesados es muy alta, disminuye la adsorción porque no hay suficientes sitios activos capaces de adsorber dichos metales [47].

Densidad de pulpa

La densidad de pulpa es la cantidad adecuada de sustrato que se debe agregar al proceso por unidad de volumen de solución contaminante a ser tratada. Al aumentar la cantidad de corteza, aumenta la eficiencia de remoción de metales porque hay más sitios activos disponibles, pero disminuye la capacidad de remoción del material (q_m). En la práctica, si se utiliza mucha corteza, aumentan las probabilidades de generar taponamientos en columnas de adsorción y se puede tratar un menor flujo de RIL [47, 70].

Diversos autores postulan que la cantidad óptima de corteza a utilizar son 10 [g/l] para tratar concentraciones de 100 [mg/l] de metal [47, 50, 66].

Tamaño de bioadsorbente

Dependiendo de la granulometría de la corteza, se favorecerá o no la transferencia de masa del proceso. Si el tamaño de la corteza de pino se encuentra entre 1 [mm] y 0,6 [mm] aumenta la adsorción de metales, ya que aumenta la superficie expuesta de corteza, por ende aumenta la transferencia de masa del proceso [47]. Por otro lado, si la corteza posee una granulometría menor a 1 [mm], aumentan los taponamientos en las columnas de adsorción [69]. Además, es más difícil separar los sólidos del líquido en los procesos posteriores a la remoción de metales, y los gastos asociados a la disminución de tamaño aumentan [55].

Pretratamiento de la corteza

El pre-tratamiento de la corteza aumenta la velocidad de adsorción de los metales pesados pero a la vez disminuye la cantidad máxima que puede adsorber la corteza, limitando el tratamiento sólo a sistemas con densidades de pulpa sobre 10 [g/l] [50, 69].

Si la corteza es pre-tratada con solventes orgánicos como formaldehído, su capacidad de remoción puede aumentar hasta 1,2 veces [66]. En principio esto ocurre porque el formaldehído permite romper las macromoléculas, aumentando la cantidad de sitios activos expuestos y porque permiten extraer los taninos y terpenos que disminuyen la eficiencia de remoción de metales y producen un aumento de la DBO y TOC.

La **Tabla 11** muestran todos los pretratamientos aplicados tanto a las maderas como a su corteza para lograr dichos objetivos.

Tabla 11: Pretratamientos desarrollados para extracción de componentes solubles en la corteza y/o madera.

Adsorbentes	Químicos utilizados para modificar los sustratos.	Ref.
Corteza	• Formaldehído (HCHO) + un ácido (HCl, H ₂ SO ₄ , HNO ₃)	[71]
	• NH ₃ , Na ₂ S, (NH ₄) ₂ S	[72]
Madera	• NH ₃ , Na ₂ S, (NH ₄) ₂ S	[72]
	• NaOH + CS ₂ + H ₂ O ₂ + NaHSO ₃ + acroleína/tiosemicarbazida	[73]
	• Bases (NaOH, KOH, NH ₃ , HClO ₃ S)	[74]
Materiales lignocelulosos	• Ácidos (HCl, HNO ₃ , H ₂ SO ₄) o bases (NaOH)	[75]

Tiempo de residencia

En base a la literatura, el tiempo en el cual se alcanza el equilibrio en el proceso varía entre 1 y 3 [h] [48, 66, 69]. Durante este tiempo, en los primeros 5-10 [min] ocurre la mayor parte de la remoción de metales, como se observa en la **Figura 19**.

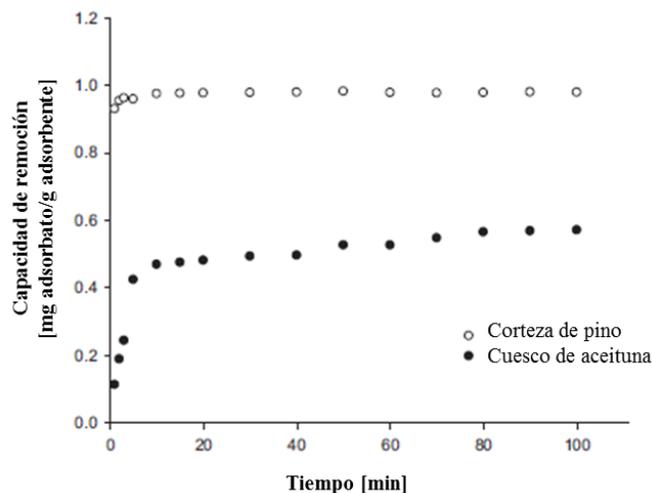


Figura 19: Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de cobre sobre corteza de pino y cuesco de aceituna, para una concentración inicial de 10 [mg/l], una densidad de pulpa de 10 [g/l], temperatura de 25°C, y un pH de 5 [47].

Distintos autores han optimizado las condiciones operacionales del proceso como pH, tiempo de residencia, temperatura, granulometría del adsorbente, pretratamiento de corteza, etc. Sin embargo, a la fecha no se ha investigado sobre las eficiencias del proceso a pH mayores a los cuales ocurre la hidrólisis del metal, ni cuáles son las densidades de pulpa óptimas para tratar bajas concentraciones de metales (< 1 [mg/l]).

Para determinar estos parámetros operacionales es necesario realizar experimentos con bajas concentraciones iniciales del metal. Para medir estas concentraciones existen una serie de análisis químicos.

7. Análisis químicos para determinar la concentración de metales

Una de las aplicaciones clásicas de la química ha sido la determinación de la composición elemental de compuestos sólidos, líquidos o gases. Las técnicas disponibles en la actualidad son complejas y en muchos casos automatizadas para lograr resultados rápidos y confiables. Para medir concentraciones menores a 50 [mg/l] destacan las siguientes técnicas.

Espectroscopia de Masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)

La espectroscopia de masas mide la relación masa/carga de los iones gaseosos. Los iones pueden tener carga positiva o negativa, y resulta normalmente trivial inferir la carga real de un ion y, por lo tanto, la masa de una especie.

La principal dificultad técnica es convertir la muestra, a menudo líquida o sólida, en iones gaseosos. El plasma de acoplamiento inductivo de argón es usado como una fuente muy eficaz de iones en su estado M^+ . Esta técnica permite determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica en un rango de 8 órdenes de magnitud [ng/l] – [mg/l] [45].

Espectrofotometría UV-visible

Análisis químico, que sirve para medir cuantitativamente las diferencias en la intensidad de los colores o bien registrar espectros UV-visible⁴ en soluciones, para conocer la naturaleza de la muestra o para indicar indirectamente la cantidad de la sustancia de interés que está presente en la muestra. Para realizar este análisis se requiere de un espectrofotómetro, equipo capaz de registrar la absorción de la radiación electromagnética que exhibe una molécula o material en las regiones del espectro visible y ultravioleta [45].

La absorbancia (A), para una longitud de onda se define según la Ecuación 29. Donde $I_{\lambda,0}$ es la intensidad del haz incidente en la muestra, e I_{λ} es la intensidad del haz emergente de la muestra.

$$A = \log \left(\frac{I_{\lambda,0}}{I_{\lambda}} \right) \quad (30)$$

En la práctica se realizan medidas relativas de absorbancia ya que lo que verdaderamente interesa conocer es la diferencia en intensidad transmitida cuando un haz luminoso atraviesa un blanco de disolvente puro (I_{λ}), con respecto a la intensidad transmitida cuando el haz pasa a través de la muestra real (I'_{λ}) [76], tal y como se ilustra en la **Figura 20**.

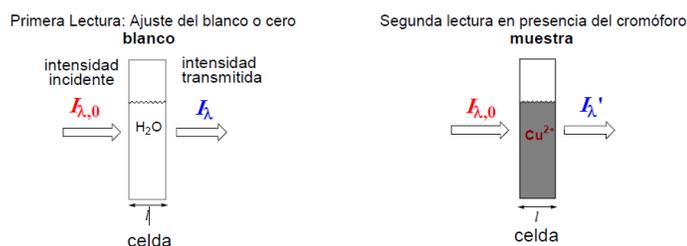


Figura 20: Esquema de la medición de una muestra con Cu^{2+} [76].

⁴ Espectros UV-visible: gráficos de absorbancia versus longitudes de onda en el espectro visible y ultravioleta.

La cantidad de luz absorbida por una muestra dependerá del número de moléculas cromóforas⁵ o interactuantes con energía incidente presentes en la muestra, y por consecuencia la concentración de estas moléculas, la longitud de onda del haz incidente, la longitud de la celda atravesada por la muestra, y el tipo de disolvente. La ley de Beer-Lambert relaciona linealmente la absorbancia a una cierta longitud de onda con la concentración de una especie en solución (Ecuación 31).

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot l \cdot C_B \quad (31)$$

donde A_{λ} es la absorbancia a una cierta longitud de onda, C_B es la concentración molar del cromóforo B, l es la longitud recorrida por el haz de luz en la muestra, y ε_{λ} es la absorptividad molar, propiedad característica de cada sustancia correspondiente a la cantidad de radiación que absorbe a una longitud de onda determinada por unidad de concentración, y se expresa en [l/mol/cm] [76].

Para aplicar la ley de Beer-Lambert es necesario seleccionar previamente una longitud de onda porque tanto A como ε varían con ella. La ley de Beer-Lambert indica que a una representación gráfica de absorbancia versus concentración le correspondería una línea recta, lo cual sólo tiene lugar para disoluciones diluidas. En casos contrarios, es necesario construir una recta que confirme que la ecuación de Beer-Lambert se cumple en el intervalo de concentraciones en el que se trabaja, midiendo la absorbancia de una serie de disoluciones de concentración perfectamente conocida [76].

Espectroscopia de absorción atómica (AAS)

Técnica capaz de detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos de la tabla periódica. Este método consiste en la medición de las especies atómicas por su absorción a una longitud de onda particular. La especie atómica se logra por atomización de la muestra. La técnica de atomización más usada es la de absorción atómica con llama, que nebuliza la muestra y luego la disemina en forma de aerosol dentro de una llama de aire acetileno u óxido nitroso-acetileno. Esta técnica es capaz de medir cobre en solución con concentraciones entre 5000 y 10 [mg/l] [45].

En este trabajo, se utilizará la espectrofotometría UV-visible para medir las concentraciones de cobre en solución. Se espera que la determinación de la concentración del metal en solución, aún a muy bajas concentraciones, sienta las bases de una eventual tecnología para el control del proceso de tratamiento de residuos líquidos a gran escala.

⁵ Moléculas cromóforas: moléculas causantes del color de una sustancia.

8. Conclusiones de la revisión bibliográfica

A partir de esta revisión bibliográfica se puede notar que la mayoría de los valores límites establecidos por la normativa chilena son similares a los internacionales, a excepción de la concentración de cobre, la cual posee límites muy superiores, por lo que se espera que en un futuro cercano disminuya el valor máximo permisible de dicha concentración en soluciones de descarte. Dado lo anterior, se quiere desarrollar un diseño conceptual de un proceso de remoción de cobre de los RILes industriales.

La neutralización entre pH 6 y 8 no es necesariamente capaz de remover todos los metales en solución, ya que algunos hidróxidos y sulfuros metálicos se forman a valores de pH mayores. Adicionalmente, es importante indicar que la presencia de iones complejantes promueve la formación de complejos con el metal que se desea remover, aumentando su solubilidad en el sistema. Dado el creciente interés en el uso de soluciones de reciclaje de altas fuerza iónicas y, particularmente, en el uso de agua de mar, se estudiará el impacto de la presencia de cloro en el sistema acuoso cobre-sulfato. Se espera que la presencia de iones cloruro promueva la formación de complejos cobre-cloro solubles aumentando la concentración de iones cobre en solución.

En estas condiciones, todo indica que será necesario implementar un proceso secundario de remoción que permita cumplir con la norma legal establecida. La adsorción utilizando corteza de pino es un buen candidato para realizar este proceso secundario porque es una operación unitaria de bajo costo operacional, simple y eficaz en la remoción de metales, aún presentes en bajas concentraciones. La **Figura 21** muestra un diagrama de bloques del proceso.

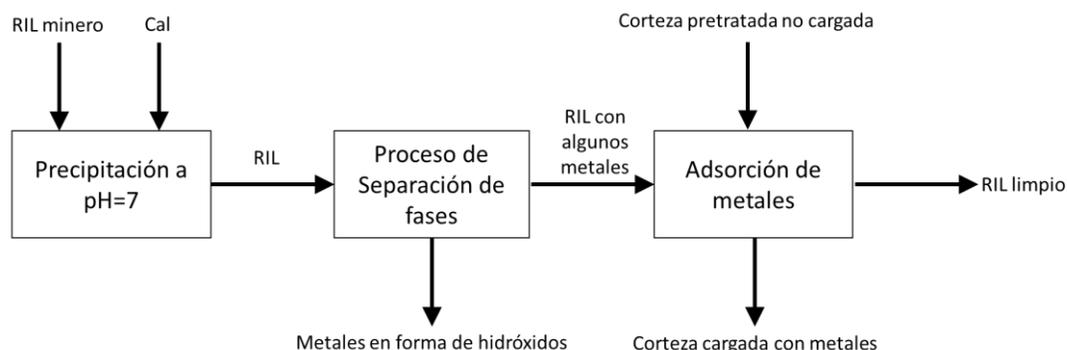


Figura 21: Diagrama de bloques de tratamiento de RILes

Los experimentos de adsorción con corteza de pino se han realizado tanto en columnas como tanques agitados, pero en dichos experimentos no se han optimizado las condiciones operacionales para cada reactor con el fin de determinar cuál de los equipos provee una mejor eficiencia de remoción, ni tampoco se han desarrollado estrategias globales que permitan luego manejar tanto la solución como sólidos presentes en el sistema. Adicionalmente, no existe información disponible sobre las eficiencias del proceso a pH mayores a los cuales ocurre la hidrólisis del metal, ni cuáles son las densidades de pulpa óptimas para tratar bajas concentraciones de metales (< 1 [mg/l]).

Por esta razón en el siguiente trabajo se quiere desarrollar un diseño conceptual de un proceso industrial capaz de adsorber los metales pesados provenientes de la neutralización, utilizando corteza de pino Insigne, que permita maximizar la eficiencia en el uso del material y la capacidad de tratamiento de la solución contaminada.

Materiales y metodología

1. Materiales y equipamiento

1.1. Reactivos

1. Solución 3 [M] ácido sulfúrico (H_2SO_4) [77].
2. Cloruro de sodio ($NaCl$) en polvo 100% de pureza [78].
3. Sulfato de cobre pentahidratado ($CuSO_4 \cdot H_2O$) en polvo 99% de pureza [79].
4. Solución 0,1 [M] hidróxido de sodio ($NaOH$) [80].
5. Espumante matfroth 355, marca Mathiesen.
6. Corteza de pino Insigne (*Pinus Radiata D. Don*) con tamaño de partícula bajo 1 mm de diámetro.

Nota: En Anexo A se encuentran la ficha de seguridad del espumante, y para los demás reactivos se referencia el link de las fichas de seguridad.

1.2. Equipamiento menor

7. Plato magnético marca Ikar Combimag.
8. Bomba peristáltica marca TACMINA modelo Neptune 295 Dekalb Pike.
9. Bomba centrífuga marca Iwaki modelo MD-6-2306501.
10. Calefactor marca Polyscience modelo Sous Vide.
11. pHmetro marca Ezodo modelo PL-600.
12. pHmetro marca Corning modelo 320.
13. Termocupla marca Veto modelo CHY 502.
14. Agitador mecánico marca Remi Lab Stirred.
15. Balanza de 4 decimales marca Precisa modelo XB220A.
16. Balanza de 2 decimales marca Precisa modelo 1620C.
17. Centrifuga de mesón marca Heraeus Sepatech modelo Biofuge.
18. Máquina Multimixer marca Thomas modelo TH-9010V.
19. Horno marca Memmert.

1.3. Equipamiento mayor

Espectrofotómetro marca Jenway modelo 6705

Un espectrofotómetro se compone de 5 elementos principales (**Figura 22**).

- Una fuente de luz, que generalmente es una lámpara de Wolframio que emite radiación en longitudes de onda de 150 [nm] hasta 1100 [nm].
- Un monocromador que selecciona un haz de luz con una longitud de onda determinada. Esto se consigue mediante el uso de rejillas de difracción y filtros para descomponer la luz de la lámpara.

- Una celda porta muestras de materiales transparentes como plásticos y/o cuarzo. Cabe destacar que en el presente trabajo se utilizaron sólo porta muestras de cuarzo lo que asegura la buena calidad de resultados, particularmente en el rango ultravioleta, UV.
- Un detector que mide la intensidad del haz transmitido. Generalmente se trata de una celda fotoeléctrica que traduce la señal en intensidad de corriente o diferencia de potencial.
- Un contador o una pantalla de visualización.

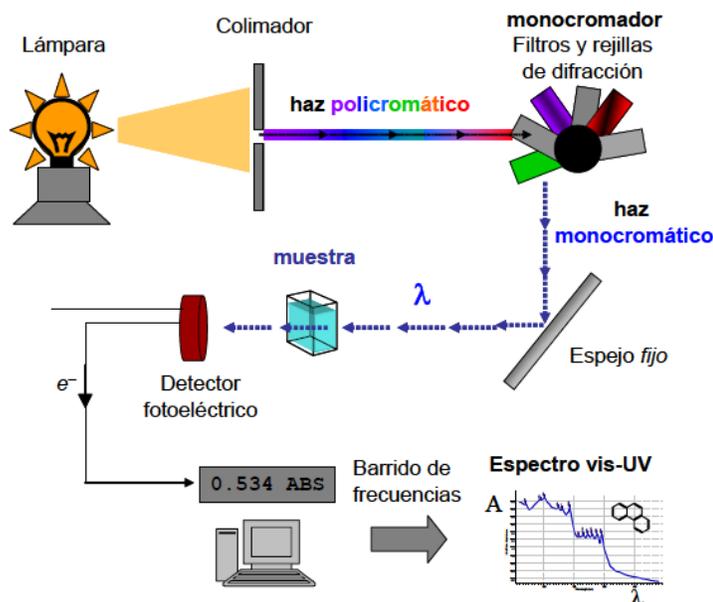


Figura 22: Espectrofotómetro UV-visible

El equipo utilizado en este trabajo es un espectrofotómetro en el rango del UV-visible que ofrece una amplia variedad de funciones como mediciones fotométricas, mediciones de espectros UV-visible, mediciones de cinéticas de reacciones y mediciones en varias longitudes de onda en forma simultánea. La **Tabla 12** muestra las especificaciones técnicas del equipo utilizado.

Tabla 12: Especificaciones técnicas del espectrofotómetro 6705.

Fuente de luz	Xenon
Anchura de banda espectral	4 [nm]
Rango de longitud de onda	190-110 [nm]
Resolución de longitud de onda	0,1 [nm]
Precisión de la longitud de onda	±1,0 [nm]
Reproducibilidad de la longitud de onda	±0,2 [nm]
Rangos fotométricos	-0,300 - 3.000 A
Resolución fotométrica	0,001 A
Precisión fotométrica	±0,005 a 1 A
Estabilidad fotométrica	< 0,001 A por hora
Velocidad de escaneo	1500 [nm/min] con intervalos de 0,1 [nm]
Rango de cuantificación	-99999 a +99999

2. Protocolos Experimentales

2.1. Caracterización del RIL sintético (sistemas de cobre-cloro-sulfato)

Se construyeron curvas de calibración para la concentración de cobre en el RIL sintético con el fin de poder obtener una relación entre la absorbancia y concentración, y así poder estimar la concentración de cobre en solución de los futuros experimentos.

Además, para ver cómo influía la presencia de iones cloruros en los espectros UV-visible, se realizaron curvas de calibración con diferentes concentraciones de ion cloruro, todas a pH entre 3,1 y 3,2 para evitar la precipitación del metal.

2.1.1. Preparación de solución ácida con distintas concentraciones de cloro

Propósito: Producir un diluyente de cobre con distintas concentraciones de cloro a pH 3,0.

1. Llenar un vaso precipitado de 5 [l] con agua destilada.
2. Agitar la solución y medir constantemente su pH.
3. Adicionar volúmenes de una solución 3 [M] de ácido sulfúrico (H_2SO_4) hasta obtener un pH 3,0.
4. Mezclar 1[l] de agua ácida con distintas masas de $NaCl$ (al 100% de pureza) para generar soluciones con concentraciones igual a 0, 10, 20, y 31,9 [mg Cl/l]. La **Tabla 13** se muestra las masas de $NaCl$ necesarias para obtener dichas concentraciones.

Tabla 13: Masas de NaCl necesarias para producir las soluciones con distintas concentraciones de ion cloruro.

Concentración de cloruro en el agua ácida [mg Cl/l]	Masa de NaCl [mg]
31,9	52,6
20,0	33,0
10,0	16,5

2.1.2. Preparación de soluciones con distintas concentraciones de cobre

Propósito: Producir muestras con distintas concentraciones de cobre para construir la curva de calibración.

1. Masar 3,929 [g] de sulfato de cobre pentahidratado ($CuSO_4 \cdot H_2O$).
2. Disolver el $CuSO_4 \cdot H_2O$ con solución ácida de 0 [mg Cl/l].
3. Aforar la solución a 1[l] con solución ácida de 0 [mg Cl/l].
4. Homogenizar y almacenar la solución.
5. A partir de la solución de 1.000 [mg Cu/l] y la solución ácida de 31,9 [mg Cl/l], preparar soluciones con concentraciones de 100, 50, 20, 10, 5, 3, 2 y 1 [mg Cu/l]. La **Tabla 14** muestra la solución madre de cobre, el matraz de aforo y la pipeta que se requiere para realizar cada solución.
6. Repetir el procedimiento diluyendo la solución madre con agua ácida a 20, 10 y 0 [mg Cl/l].

Tabla 14: Medidas experimentales necesarias para producir la soluciones con distintas concentraciones de cobre.

Concentración de la solución deseada [mg Cu/l]	Solución madre [mg Cu/l]	Matraz utilizado [ml]	Pipeta utilizada [ml]
100	1.000	100	10
50	1.000	100	5
20	100	50	10
10	100	50	5
5	100	100	5
3	100	100	3
2	10	50	10
1	10	50	5

2.1.3. Protocolo de uso de espectrofotómetro para la construcción de curvas de calibración

Propósito: Obtener una función que relacione la absorbancia con la concentración de cobre para poder estimar la concentración de cobre en sistemas de cobre-sulfato-cloro mediante un espectrofotómetro UV-visible.

1. Preparar o comprar soluciones con distintas concentraciones de la especie que se quiere medir. Estas concentraciones deben ser conocidas.
2. Obtener el espectro de absorción de las distintas soluciones haciendo un barrido entre 190 y 800 [nm] en el espectrofotómetro. Si se obtienen absorbancias negativas es probable que haya presencia de sólidos en la solución, por ende se recomienda que las soluciones estén a pH menores a la hidrólisis de la especie para evitar precipitaciones.
3. Graficar los espectros y seleccionar las longitudes de onda bajo las cuales se forman peaks.
4. Para las longitudes de onda seleccionadas, construir gráficos de absorbancia versus concentración para encontrar una función que relacione estos dos parámetros. Una vez conocida esta función se pueden medir concentraciones de la especie requerida en sistemas similares.

2.2. Cinética de precipitación de hidróxido de cobre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) y redisolución de éstos al adicionar cloruro de sodio (NaCl) al sistema.

Para estudiar el funcionamiento de los procesos actuales de neutralización y conocer si al llegar al estado estacionario el residuo líquido cumplía con la norma D.S. N°90, se realizó en el laboratorio una precipitación de hidróxido de cobre a pH 6, 7 y 8 durante 150 [min] en un tanque agitado. Se utilizaron dichos pH porque las normas establecen que los RILes de descartes deben estar a dichos valores.

Luego de la precipitación, se le agregó 31,9 [mg Cl/l] a la solución para ver si el ion cloruro podía complejar el cobre presente en forma de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y promover la redisolución y estabilización del metal en solución.

2.2.1. Protocolo de separación de especies hidroxiladas de cobre precipitadas de la solución

Propósito: Conocer que método de separación permite retirar de forma más eficiente los hidróxidos de cobre en solución, para medir concentraciones de cobre en solución.

1. Mesar 0,185 [g] de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).
2. Disolver el $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en agua destilada.
3. Aforar la solución a 1[l] con agua destilada.
4. Homogenizar la solución.
5. Ajustar el pH de la solución a 7,0 agregando volúmenes de solución 0,1 [M] de NaOH , para generar una solución con precipitado (S1).
6. Esperar 15 [min] para que precipite el hidróxido de cobre.
7. Centrifugar 20 [ml] la solución con precipitado (S1) en una centrifuga de mesón durante 25 [min] a 800 [rpm] y almacenar el sobrenadante (S2).
8. Filtrar 500 [ml] de la solución con precipitado (S1) utilizando papel filtro Whatman N°42 y almacenar el sobrenadante (S3).
9. Filtrar con papel filtro Whatman N°42 una submuestra de 50 [ml] de S3 y almacenar el sobrenadante (S4).
10. Centrifugar una submuestra de 50 [ml] de S3 en una centrifuga de mesón durante 25 [min] a 800 [rpm] y almacenar el sobrenadante (S5).
11. Medir con el espectrofotómetro las concentraciones de cobre presentes en S1, S2, S3, S4 y S5 para determinar el proceso que mejor remueve los hidróxidos de cobre.

2.2.2. Cinética de precipitación y dilución.

Propósito: Evaluar el funcionamiento de la neutralización de RILes y el efecto que tiene la adición de iones cloruro sobre la neutralización.

1. Mesar 0,369 [g] de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).
2. Disolver el $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en agua destilada.
3. Llevar la solución a un volumen de 2 [l] con agua destilada, utilizando un matraz de aforo.
4. Homogenizar la solución.
5. Ajustar la solución a un pH 6,0 adicionando volúmenes de solución 0,1 [M] de NaOH y mantener dicho pH durante todo el experimento.
6. Medir el pH y el cobre total en solución a los 0, 10, 30, 50, 70, 90, 120 y 150 [min] para estudiar el comportamiento de la precipitación de hidróxidos de cobre en el tiempo. Para

esto se extraen muestras de 10 [ml] con una jeringa al nivel en el cual se encuentra el pHmetro, se filtra dos veces el contenido de cada muestra con un papel filtro Whatman N°42 y se mide el sobrenadante en el espectrofotómetro.

7. Después de 2,5 [h] de reacción, agregar 0,053 [g] de *NaCl* para obtener una concentración de 31,9 [mg Cl/l].
8. Medir el pH y cobre total en solución a los 150, 170, 190, 210, 240, 270 [min] para estudiar el comportamiento de la dilución de hidróxidos de cobre.
9. Repetir el protocolo experimental ajustando el pH a 7 y 8.

2.3. Caracterización de la corteza

La corteza de pino insigne se pretrató y se le realizó un análisis Qemscan, técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB), para conocer su composición y la distribución de sus elementos. Además, se le realizó un análisis químico mediante espectroscopia de fluorescencia de rayos X, para conocer la concentración de cobre y hierro presente en el sustrato y así poder corroborar los resultados obtenidos con el Qemscan.

2.3.1. Pretratamiento de la corteza de pino *D. Don Radiata*.

Propósito: Remover los compuestos solubles presentes en la corteza para que el sustrato en contacto con líquidos no libere taninos y terpenos que disminuyen la eficiencia de remoción de metales y producen un aumento de la DBO y TOC.

1. Moler la corteza con una máquina Multimixer.
2. Tamizar de forma manual la corteza, entre los tamices #18 y #30 ASTM (aberturas de 1,0 y 0,6 mm).
3. Mezclar 500 [g] de corteza con 4 [l] de agua destilada durante 1,5 [h] en un tanque agitado a 70°C y 700 [rpm].
4. Filtrar la muestra con papel filtro Advancec N°1.
5. Repetir el pretratamiento hasta que el sobrenadante sea incoloro.
6. Secar la muestra durante 3 días a 30°C en un horno.
7. Homogenizar la muestra antes de ocuparla en los experimentos.

2.4. Experimentos de adsorción en Columna

Se realizaron experimentos sobre la fluidodinámica del reactor de 88,4 [cm³] con distintas relaciones volumétricas de corteza-cuarzo para conocer bajo que masa de corteza la bomba podía trabajar y cuál era el flujo máximo que podía tratar cada empaque.

Además, para determinar la masa de corteza que optimiza la remoción de cobre de un litro de RIL sintético y la utilización eficiente del sustrato en una columna con reciclo completo, se realizaron cinéticas de remoción del metal a 25°C con diferentes relaciones de corteza-cuarzo en una columna con recirculación completa del RIL durante 2,5 [h].

2.4.1. Determinación del flujo máximo de solución para cada relación corteza-cuarzo

Propósito: Conocer bajo que masa de corteza la bomba podía trabajar y cuál era el flujo máximo que podía tratar cada empaque.

1. La **Figura 23** muestra el montaje experimental utilizado en experimentos fluidodinámicos para diferentes mezclas corteza-cuarzo.
2. Instalar una malla de plástico en el fondo y en la superficie superior de la columna para evitar que la corteza sea arrastrada con el flujo del agua y para dispersar el flujo de entrada de manera homogénea.
3. Empacar la columna con diferentes razones de corteza-cuarzo. La **Tabla 15** muestra los diferentes porcentajes volumétricos de corteza-cuarzo, y sus respectivas masas.
4. Mezclar ambos materiales de manera homogénea y vaciar el contenido en la columna.
5. Compactar el material para evitar canalizaciones ejerciendo una presión de 7.727 [Pa].
6. Variar el flujo de la bomba peristáltica hasta encontrar un máximo flujo de agua que evite que se produzcan inundaciones en la columna.
7. Para cada relación corteza-cuarzo, realizar experimentos en triplicado para descartar la existencia de canalizaciones en el empaque.
8. Repetir el procedimiento para las distintas relaciones volumétricas de corteza-cuarzo.



Figura 23: Montaje para la determinación del flujo para cada relación corteza-cuarzo. 1) Columna de vidrio con un diámetro de 2,5 [cm] y una altura de 18,0 [cm], 2) Bomba peristáltica, 3) Vaso precipitado de 2 [l].

Tabla 15: Masas correspondientes a los porcentajes volumétricos

Porcentaje volumétrico [%]	Masa de Corteza [g]	Masa de Cuarzo [g]
10	2,06	9,13
20	4,12	18,26
30	6,19	27,39
40	8,25	36,52
50	10,31	45,65
60	12,37	54,78
70	14,43	63,91
80	16,49	73,04
90	18,56	82,17
100	20,62	91,30

2.4.2. Preparación de solución contaminada

Propósito: Producir un RIL sintético a pH 7 sin sólidos, similar a la solución final obtenida en los experimentos de neutralización, para ocuparlo en los experimentos cinéticos.

1. Mesar 0,369 [g] de sulfato de cobre pentahidratado ($CuSO_4 \cdot H_2O$) al 99% de pureza.
2. Mesar 0,105 [g] de cloruro de sodio ($NaCl$) al 100% de pureza.
3. Disolver el $CuSO_4 \cdot H_2O$ y $NaCl$ en agua destilada.
4. Aforar la solución a 2[l] con agua destilada.
5. Homogenizar la solución.
6. Repetir el procedimiento para generar 4 [l] de solución.
7. Ajustar la solución a un pH 7,0 adicionando un volúmenes solución 1 [M] de $NaOH$.
8. Filtrar dos veces la solución con papel filtro Whatman N°42, para remover el hidróxido de cobre formado.

2.4.3. Cinética de adsorción en columna con reciclo completo

Propósito: Determinar la masa de corteza que optimiza la remoción de cobre de un litro de RIL sintético y la utilización eficiente del sustrato.

1. La **Figura 24** presenta el montaje experimental utilizado en experimentos de adsorción en columna con reciclo completo.
2. En el fondo y principio de la columna, instalar una malla de plástico para evitar que la corteza sea arrastrada con el flujo del agua y para dispersar el líquido de manera homogénea.
3. Mesar 6,19 [g] de corteza y 63,91 [g] de cuarzo (30/70 [% v/v]).
4. Mezclar ambos materiales de manera homogénea y vaciar el contenido en la columna.
5. Compactar el material para evitar canalizaciones ejerciendo una presión de 7.727 [Pa].
6. Calentar el agua de la chaqueta a 25°C con el calefactor.
7. Hacer pasar agua destilada por la columna hasta que el flujo de salida sea incoloro visualmente, con el fin de remover los taninos que quedaron después del pretratamiento.

8. Volver a pasar agua destilada por la columna hasta juntar 300 [ml] y almacenarla.
9. Separadamente, llenar el vaso precipitado con la solución contaminada y agitar la solución.
10. Ajustar el pH de la solución a 7,0 agregando un volumen de solución al 0,1 [M] de *NaOH*.
11. Encender la bomba peristáltica y ajustar el flujo para que no se inunde la columna, pero se pueda tratar el mayor flujo posible.
12. Medir el pH y temperatura de la solución durante todo el experimento, con el fin de mantener el pH en 7,00 y la temperatura en 25°C.
13. Extraer muestras de 10 [ml] del vaso precipitado, con una jeringa al nivel en el cual se encuentra el pHmetro a los 0, 5, 15, 30, 60, 90, 120, 150 [min].
14. Medir el cobre total presente en las muestras con el espectrofotómetro UV-visible para conocer la cinética del proceso.
15. Recuperar la corteza utilizada y secarla durante 3 días en un horno a 30 °C.
16. Analizar la corteza cargada con la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) para conocer la distribución espacial del cobre adsorbido, ver que otro metal se podría estar adsorbiendo o desorbiendo del sustrato y confirmar los resultados de concentración de cobre en solución.
17. Repetir el procedimiento para las siguientes relaciones de corteza-cuarzo: 50/50 [% v/v] y 70/30 [% v/v].

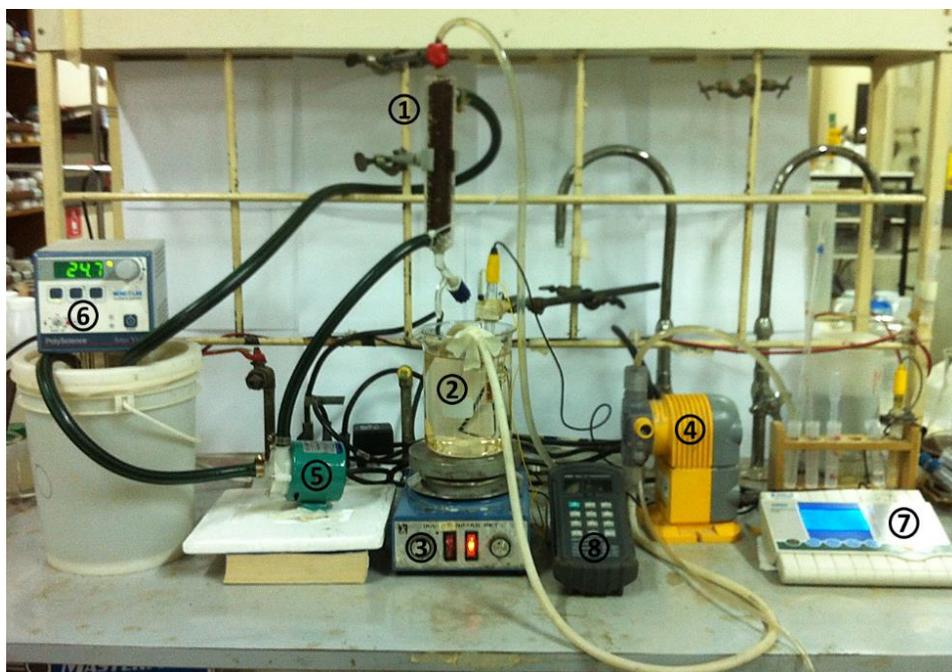


Figura 24: Montaje para la cinética de adsorción de la columna. (1) Columna de vidrio con un diámetro de 2,5 [cm] y una altura de 18,0 [cm], (2) Vaso precipitado de 1 [l], (3) Plato magnético, (4) Bomba peristáltica, (5) Bomba centrífuga, (6) Calefactor, (7) pHmetro, (8) Termocupla.

2.4.4. Curva de calibración espectrofométrica del experimento.

Propósito: Durante los experimentos cinéticos los RILes tratados se tiñeron levemente de amarillo, lo cual dio cuenta de que aun habían taninos en la corteza pretratada que contaminaron la solución y cambiaron las formas de los espectros UV-visibles. Por esta razón no se usaron las curvas de calibración propuestas para sistemas cobre-sulfato-cloro y se buscó otra relación de absorbancia-concentración.

1. Masar tres muestras de 0,013 [g] de *NaCl*.
2. Mezclar las muestras de *NaCl* en 250 [ml] de agua destilada y taninos, almacenada de los experimentos cinéticos en columna, para producir tres diluyentes.
3. A partir de la solución de 1.000 [mg de Cu/l] y los diluyentes, producir soluciones con concentraciones de 10, 5, 1, 0,5 y 0,1 [mg Cu/l] para cada diluyente. La **Tabla 16** muestra la solución madre de cobre, el matraz de aforo y la pipeta que se requiere para realizar cada solución.
4. Obtener la relación entre absorbancia y la concentración mediante espectrofotómetro.

Tabla 16: Medidas experimentales necesarias para producir la soluciones con distintas concentraciones de cobre.

Concentración de la solución deseada [mg Cu/l]	Solución madre [mg Cu/l]	Matraz utilizado [ml]	Pipeta utilizada [ml]
100	1.000	50	5
10	100	50	5
5	10	10	5
1	10	50	5
0,5	1	10	5
0,1	1	10	1

2.5. Experimentos en Tanques agitados

Para determinar la masa de corteza que optimiza la remoción de cobre de un litro de RIL sintético y la utilización eficiente del sustrato en un tanque agitado, se realizaron cinéticas de remoción del metal a 25°C con diferentes relaciones de corteza-cuarzo en una columna con recirculación completa del RIL durante 2,5 [h].

Además, se realizaron flotaciones de corteza con 0, 1 y 2 [ml] de espumante 355 con y sin una ayuda mecánica para remover la corteza flotada por el rebose, con el fin de conocer la eficacia de la flotación de corteza como método de separación de fases.

2.5.1. Cinética de adsorción en tanque agitado

Propósito: Determinar la masa de corteza que optimiza la remoción de cobre de un litro de RIL sintético y la utilización eficiente del sustrato.

1. La **Figura 25** presenta el montaje experimental utilizado en experimentos de adsorción en tanque agitado.
2. Llevar la solución a 25°C con el calefactor.
3. Homogenizar la solución con un agitador mecánico a 500 [rpm].
4. Ajustar el pH de la solución a 7,0 volúmenes de solución 0,1 [M] de *NaOH*.
5. Masar 6,19 [g] de corteza e introducirla a la solución.
6. Medir el pH y temperatura de la solución durante todo el experimento, con el fin de mantener el pH en 7,0 y la temperatura en 25°C.

7. Extraer muestras de 10 [ml] del vaso precipitado, con una pipeta graduada al nivel en el cual se encuentra el pHmetro a los 0, 5, 15, 30, 60, 90, 120, 150 [min].
8. Filtrar la solución final con un papel filtro Advantec N°1, y secar la corteza durante 3 días en un horno.
9. Medir el cobre total presente en las muestras con el espectrofotómetro, para estudiar la cinética del proceso.
10. Repetir el procedimiento con 10,31 [g] de corteza y 14,43 [g] de corteza.

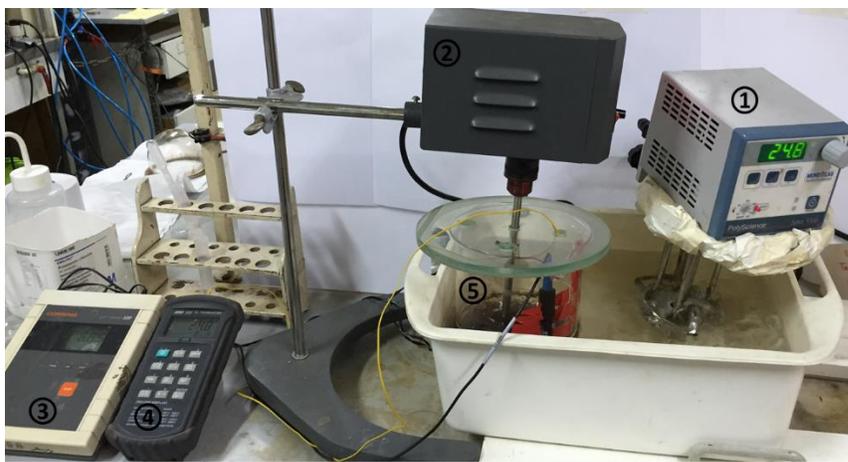


Figura 25: Montaje para la cinética de adsorción del tanque agitado. (1) Calefactor, (2) Agitador mecánico (3) pHmetro, (4) Termocupla (5) Vaso precipitado de 2 [l].

2.5.2. Curva de calibración espectrofométrica del experimento.

Propósito: Durante los experimentos cinéticos los RILs tratados se tiñeron levemente de amarillo, lo cual dio cuenta de que aun habían taninos en la corteza pretratada que contaminaron la solución y cambiaron las formas de los espectros UV-visibles. Por esta razón no se usaron las curvas de calibración propuestas para sistemas cobre-sulfato-cloro y se buscó otra relación de absorbancia-concentración.

1. Mezclar 1 [l] de agua destilada y 6,19 [g] de corteza durante 1[h].
2. Filtrar la solución con papel filtro Advantec N°1 y almacenar el sobrenadante.
3. Repetir el procedimiento con 10,31 [g] de corteza y 14,43 [g] de corteza.
4. Masar tres muestras de 0,013 [g] de *NaCl*.
5. Mezclar cada muestra de *NaCl* con 250 [ml] de las soluciones almacenadas anteriormente.
6. A partir de la solución de 1.000 [mg Cu/l] y los diluyentes, preparar soluciones con concentraciones de 10, 5, 1, 0,5 y 0,1 [mg Cu/l] para cada diluyente. La **Tabla 16** muestra la solución madre, el matraz de aforo y la pipeta que se requiere para realizar cada solución.
7. Obtener la relación entre la absorbancia y la concentración mediante un espectrofotómetro.

2.5.3. Flotación de corteza para separar la corteza del líquido

Propósito: Evaluar la eficiencia de la flotación como método para separar la corteza del RIL tratado, y conocer bajo qué condiciones operacionales se optimiza el proceso.

1. Con la técnica de la probeta invertida, definir la abertura de la válvula de nitrógeno para generar un flujo de 23,7 [cm³/s]. La **Figura 26** muestra cómo se realiza este experimento.
2. La **Figura 27** muestra el montaje experimental utilizado.
3. Preparar una solución con 245 [ml] de agua destilada y 5 [ml] de espumante 355.
4. Masar 10,31 [g] de corteza e introducirla al reactor
5. Abrir la válvula de nitrógeno hasta alcanzar el flujo de aire pre-establecido y monitorear la flotación de la corteza.
6. Filtrar la corteza y agua flotada con un papel filtro Advantec N°1.
7. Medir el volumen del sobrenadante con una probeta de 250 [ml].
8. Secar durante 3 días la corteza filtrada en un horno a 30°C. Posteriormente masar la corteza.
9. Filtrar el contenido del reactor con un papel filtro Advantec N°1.
10. Medir la concentración de espumante en el sobrenadante con el espectrofotómetro, para conocer la cantidad de espumante que queda en la solución.
11. Repetir el procedimiento para mezclas de 1[ml] de espumante y 249 [ml] de agua destilada, y para 250 [ml] de agua destilada pura.



Figura 26: Montaje experimental de la probeta invertida.

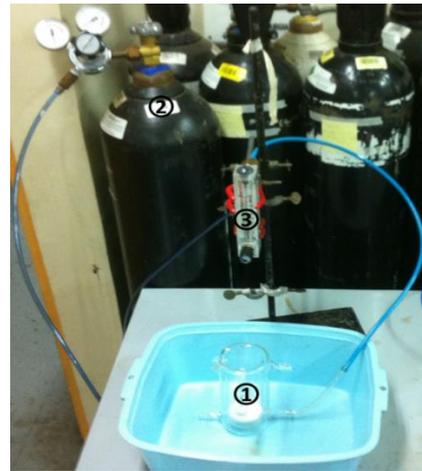


Figura 27: Montaje para la flotación de corteza. (1) Reactor de 5,5 [cm] de diámetro y 14 [cm] de largo, con fritas en el fondo número 4, (2) Tanque agitado, (3) Rotámetro.

Resultados y Discusiones

1. Caracterización de la solución contaminada y del material adsorbente

1.1. Solución contaminada

1.1.1. Composición del RIL sintético

Para preparar un RIL sintético se consideró una composición tipo de un relave minero expuesto en Anexo A, **Tabla 46**. De todos los constituyentes presentes en la tabla se decidió trabajar con los siguientes iones:

- i. Metal de caso de estudio: cobre (Cu^{+2})
- ii. Agentes acomplejantes del metal: sulfatos (SO_4^{-2}) y cloruros (Cl^{-})

La **Tabla 17** muestra la composición del RIL sintético utilizada. Cabe destacar que como la mayor parte de los metales presentes en el RIL sintético son divalentes, se espera que en el proceso de adsorción se comporten de manera similar al caso del cobre.

Tabla 17: Composición del RIL sintético utilizado.

Especie	Concentración [mg/l]
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0,1847
$NaCl$	0,0526

1.1.2. Especiación del RIL sintético

Para caracterizar el RIL sintético, se graficó la especiación del cobre con el software *ChemEQL*. Para esto se utilizó el modelo de Debye Hückel, porque al calcular la fuerza iónica del sistema a distintos pH, la mayoría de los valores eran menores a 0,005 [M] (Anexo B, **Tabla 49**). Además, se consideró una constante de Debye Hückel (\bar{A}) igual a 0,5 porque el sistema se mantendría a 25°C.

$$\text{Fuerza Iónica (Ic): } Ic = 0,5 \cdot \sum_s C_s \cdot (z_s)^2 \quad (32)$$

donde s son las especies presentes en el sistema, C_s son las concentraciones de cada especies y z_s el número de carga de cada especie.

$$\text{Coeficiente actividad Debye Hückel } (\gamma): \log(\gamma) = -\bar{A} \cdot |z_-, z_+| \cdot \sqrt{Ic} \quad (33)$$

donde \bar{A} es la constante de Debye Hückel, z_- el número de carga negativo de cada especie, z_+ el número de carga positivo de cada especie, e Ic la fuerza iónica del sistema.

La especiación de cobre se estudió entre pH 1,0 y 13,0 y se muestra en las **Figuras 28 y 29**.

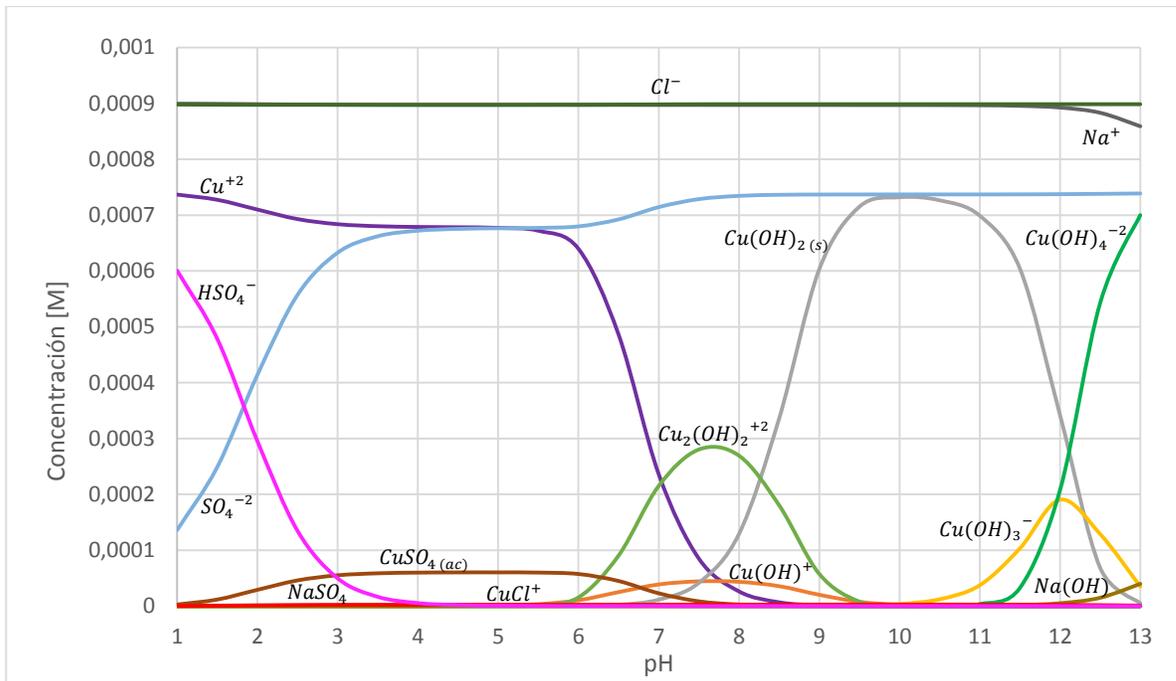


Figura 28: Especiación de todas las especies del sistema según el modelo de Debye Hückel.

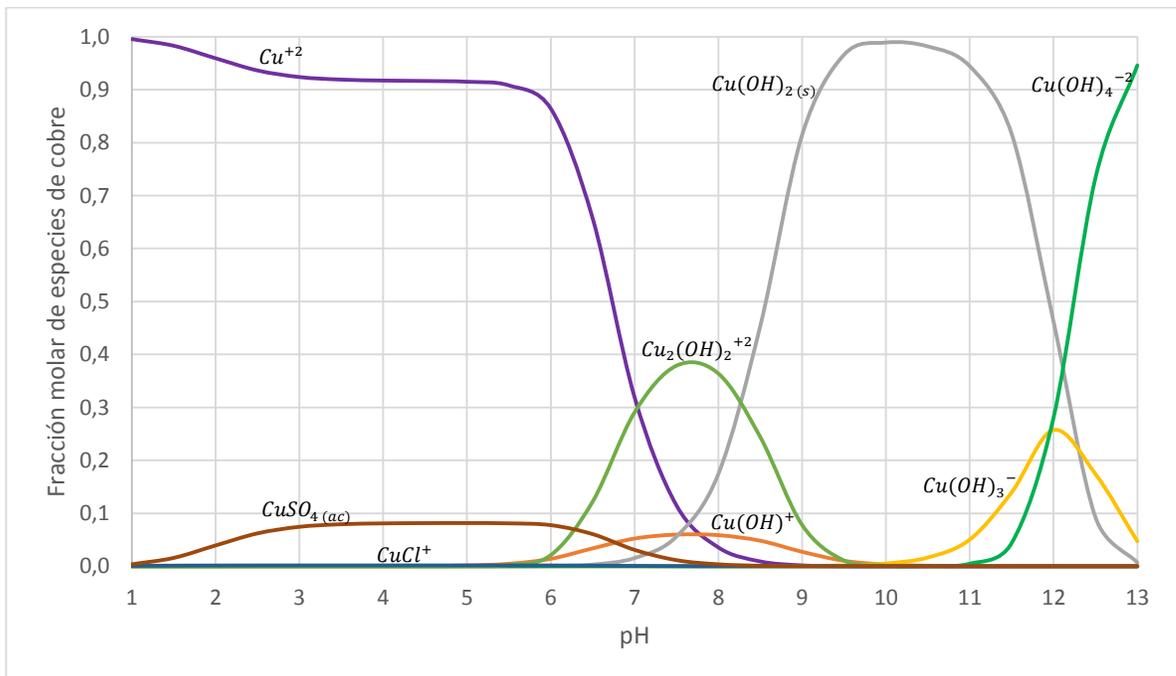


Figura 29: Especiación del cobre según el modelo de Debye Hückel.

La **Figura 29** indica que a medida que aumenta en pH de la solución se forman los hidróxidos de cobre y disminuye el Cu^{+2} libre presente en el sistema. Entre pH 10 y 10,5 más del 98% del cobre precipita, alcanzando concentraciones de 0,94 [mg Cu/l] en RIL, lo que cumple con

la norma actual de descarte (Anexo A, **Tabla 44**). Los hidróxidos que se forman en el RIL sintético coinciden con los expuestos por Zouboulis, Kydros y Matis (1992), sin embargo no poseen la misma distribución de especies porque el sistema analizado por estos autores no poseía iones cloruros.

Adicionalmente, la **Figura 28** muestra que el sodio es prácticamente inerte en el sistema, ya que no interactúa con el cobre y su concentración se mantiene constante en casi todo el rango de pH. Algo similar sucede con el cloro, que si bien es capaz de complejar el cobre en forma de $CuCl^+$, la variación de su concentración como ion libre es casi imperceptible a distintos pH. Esto concuerda con la revisión bibliográfica [27], que expone que a concentraciones de ion cloruro menores a 35,5 [g/l] el único complejo cobre-cloruro que se forma es $CuCl^+$, y éste es menos estable que los complejos cobre-sulfato y cobre hidróxido.

Si al sistema se le hubieran agregado el doble de la concentración de cloro, la cantidad de $CuCl^+$ en el sistema aumentaría 98% promedio, sin afectar en gran medida la generación de $Cu(OH)_2$, como se muestra en la **Tabla 18**. Sin embargo si la concentración de cloro aumentara 5 veces, se vería un aumento del 384% de $CuCl^+$ en el sistema y un impacto mayor en la disminución del $Cu(OH)_2$ precipitado.

Tabla 18: Fracciones molares de $CuCl^+$ y $Cu(OH)_2$ a diferentes concentraciones del ion cloruro.

pH	Fracción molar con 159,5 [mg Cl/l]		Fracción molar con 63,8 [mg Cl/l]		Fracción molar con 31,9 [mg Cl/l]	
	$CuCl^+$	$Cu(OH)_2$	$CuCl^+$	$Cu(OH)_2$	$CuCl^+$	$Cu(OH)_2$
1,0	$3,81 \cdot 10^{-3}$	$2,13 \cdot 10^{-14}$	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$2,17 \cdot 10^{-14}$	$7,78 \cdot 10^{-4}$	$2,18 \cdot 10^{-14}$
2,0	$6,79 \cdot 10^{-3}$	$3,80 \cdot 10^{-12}$	$2,81 \cdot 10^{-3}$	$3,93 \cdot 10^{-12}$	$1,42 \cdot 10^{-3}$	$3,98 \cdot 10^{-12}$
3,0	$7,33 \cdot 10^{-3}$	$4,10 \cdot 10^{-10}$	$3,06 \cdot 10^{-3}$	$4,28 \cdot 10^{-10}$	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$4,35 \cdot 10^{-10}$
4,0	$7,38 \cdot 10^{-3}$	$4,13 \cdot 10^{-8}$	$3,08 \cdot 10^{-3}$	$4,31 \cdot 10^{-8}$	$1,56 \cdot 10^{-3}$	$4,38 \cdot 10^{-8}$
5,0	$7,37 \cdot 10^{-3}$	$4,13 \cdot 10^{-6}$	$3,08 \cdot 10^{-3}$	$4,31 \cdot 10^{-6}$	$1,56 \cdot 10^{-3}$	$4,38 \cdot 10^{-6}$
6,0	$6,99 \cdot 10^{-3}$	$3,91 \cdot 10^{-4}$	$2,91 \cdot 10^{-3}$	$4,08 \cdot 10^{-4}$	$1,48 \cdot 10^{-3}$	$4,14 \cdot 10^{-4}$
7,0	$2,67 \cdot 10^{-3}$	$1,49 \cdot 10^{-2}$	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$1,53 \cdot 10^{-2}$	$5,54 \cdot 10^{-4}$	$1,55 \cdot 10^{-2}$
8,0	$3,03 \cdot 10^{-4}$	$1,69 \cdot 10^{-1}$	$1,24 \cdot 10^{-4}$	$1,73 \cdot 10^{-1}$	$6,24 \cdot 10^{-5}$	$1,74 \cdot 10^{-1}$
9,0	$1,44 \cdot 10^{-5}$	$8,06 \cdot 10^{-1}$	$5,81 \cdot 10^{-6}$	$8,13 \cdot 10^{-1}$	$2,91 \cdot 10^{-6}$	$8,15 \cdot 10^{-1}$
10,0	$1,77 \cdot 10^{-7}$	$9,89 \cdot 10^{-1}$	$7,07 \cdot 10^{-8}$	$9,89 \cdot 10^{-1}$	$3,54 \cdot 10^{-8}$	$9,89 \cdot 10^{-1}$
11,0	$1,69 \cdot 10^{-9}$	$9,43 \cdot 10^{-1}$	$6,75 \cdot 10^{-10}$	$9,44 \cdot 10^{-1}$	$3,38 \cdot 10^{-10}$	$9,44 \cdot 10^{-1}$
12,0	$8,14 \cdot 10^{-12}$	$4,55 \cdot 10^{-1}$	$3,29 \cdot 10^{-12}$	$4,60 \cdot 10^{-1}$	$1,65 \cdot 10^{-12}$	$4,62 \cdot 10^{-1}$
13,0	$1,22 \cdot 10^{-15}$	$6,80 \cdot 10^{-3}$	$4,92 \cdot 10^{-16}$	$6,89 \cdot 10^{-3}$	$2,47 \cdot 10^{-16}$	$6,92 \cdot 10^{-3}$

Como era esperable hay una relación inversamente proporcional entre la cantidad de cloro presente en el sistema y la cantidad de $Cu(OH)_2$ precipitado, ya que al aumentar el cloro en solución se generan más especies solubles. Este hecho se debe tener en cuenta en los procesos de precipitación actual, ya que un aumento en la concentración de los agentes acomplejantes en el sistema promueve la estabilidad de metales en solución y puede provocar que el proceso de precipitado no alcance la norma.

En cuanto a los sulfatos presentes en el sistema, se puede ver que a medida que el pH aumenta el sulfato ácido (HSO_4^-) cambia a sulfato (SO_4^{-2}), específicamente entre pH 1,0 y 3,0. Además, el $CuSO_4(ac)$ solo está presente entre los pH 1,5 y 7,5 lo que confirma la baja estabilidad de los complejos cobre-sulfato a altos pH [28]. Esto da cuenta que ion sulfato no interfiere en demasía con los procesos de precipitación, ya que sobre pH 7,5 este compuesto es prácticamente inerte.

1.1.3. Construcción de curvas de calibración para sistemas cobre-sulfato-cloro

La **Figura 30** muestra los espectros UV-vis obtenidos para diferentes concentraciones de cobre y cloruro de sodio en sistemas de cobre-sulfato-cloro a pH 3,0. Si bien los espectros UV-visible se realizaron entre 190 y 850 [nm], a partir de los 300 [nm] no se encontraron peaks relevantes.

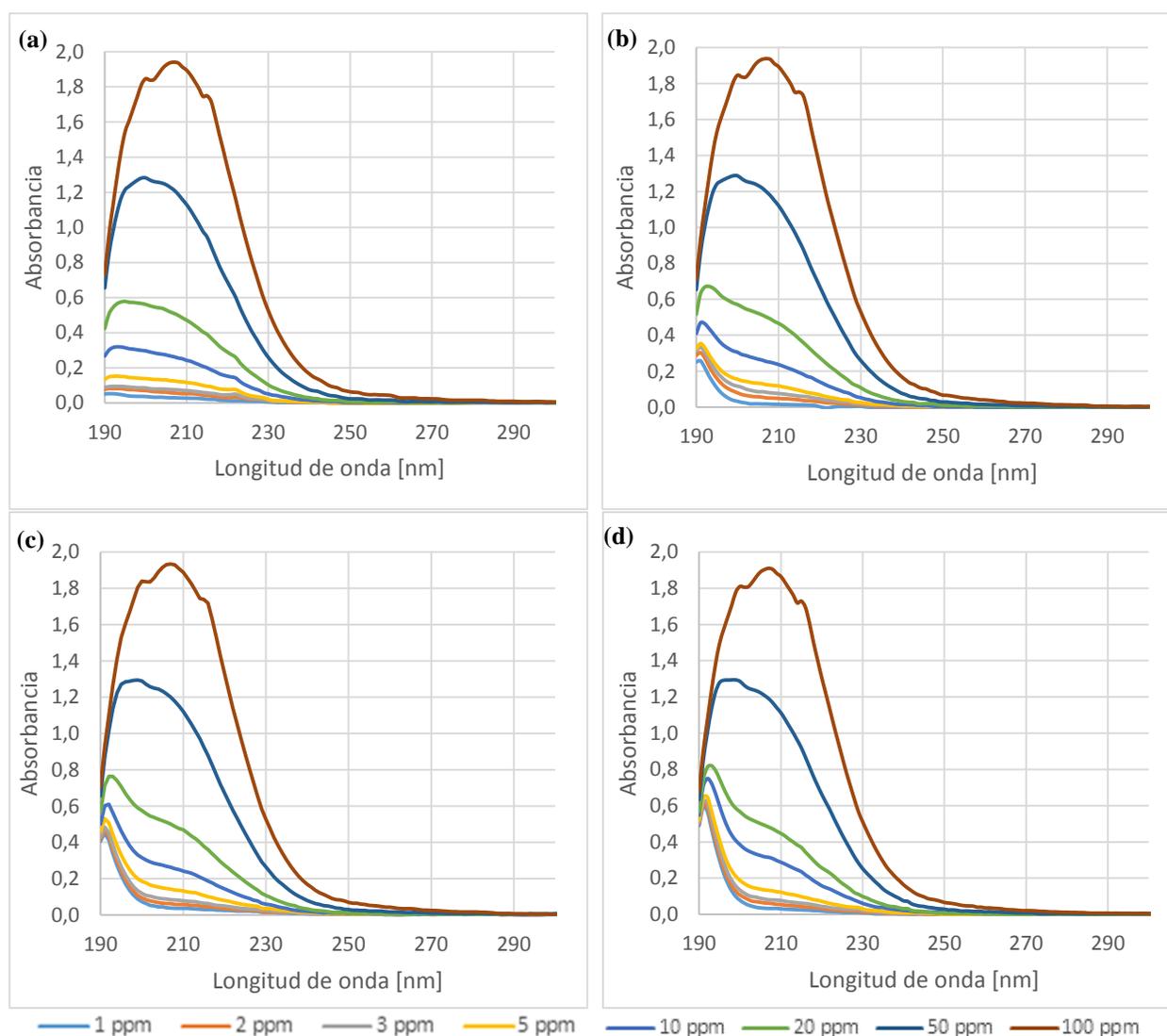


Figura 30: Espectros UV- visibles de curvas de calibración. (a) a partir de diluyentes con 0,0 [mg Cl/l]. (b) a partir de diluyentes con 10,0 [mg Cl/l]. (c) a partir de diluyentes con 20,0 [mg Cl/l]. (d) a partir de diluyentes con 31,9 [mg Cl/l].

La presencia de cobre y sulfato en solución, sin la adición de iones cloruro, a pH alrededor de 3.0 genera un peak ancho asimétrico de al menos 4 bandas entre 190 y 260 [nm] aproximadamente. El límite derecho del peak aumenta con la concentración de sulfato de cobre. La introducción de iones cloruros genera 2 peaks, uno angosto a alrededor de 192 [nm] y otro ancho ubicado en 208 [nm] como se muestra en la **Figura 31**. Este último peak aparece de manera secundaria por lo que se puede asociar con complejos de mayor orden con respecto a cloruro. Una vez que todos los complejos de cloro se han formado, el exceso de cobre genera complejos con sulfato que enmascara la interacción con cloro.

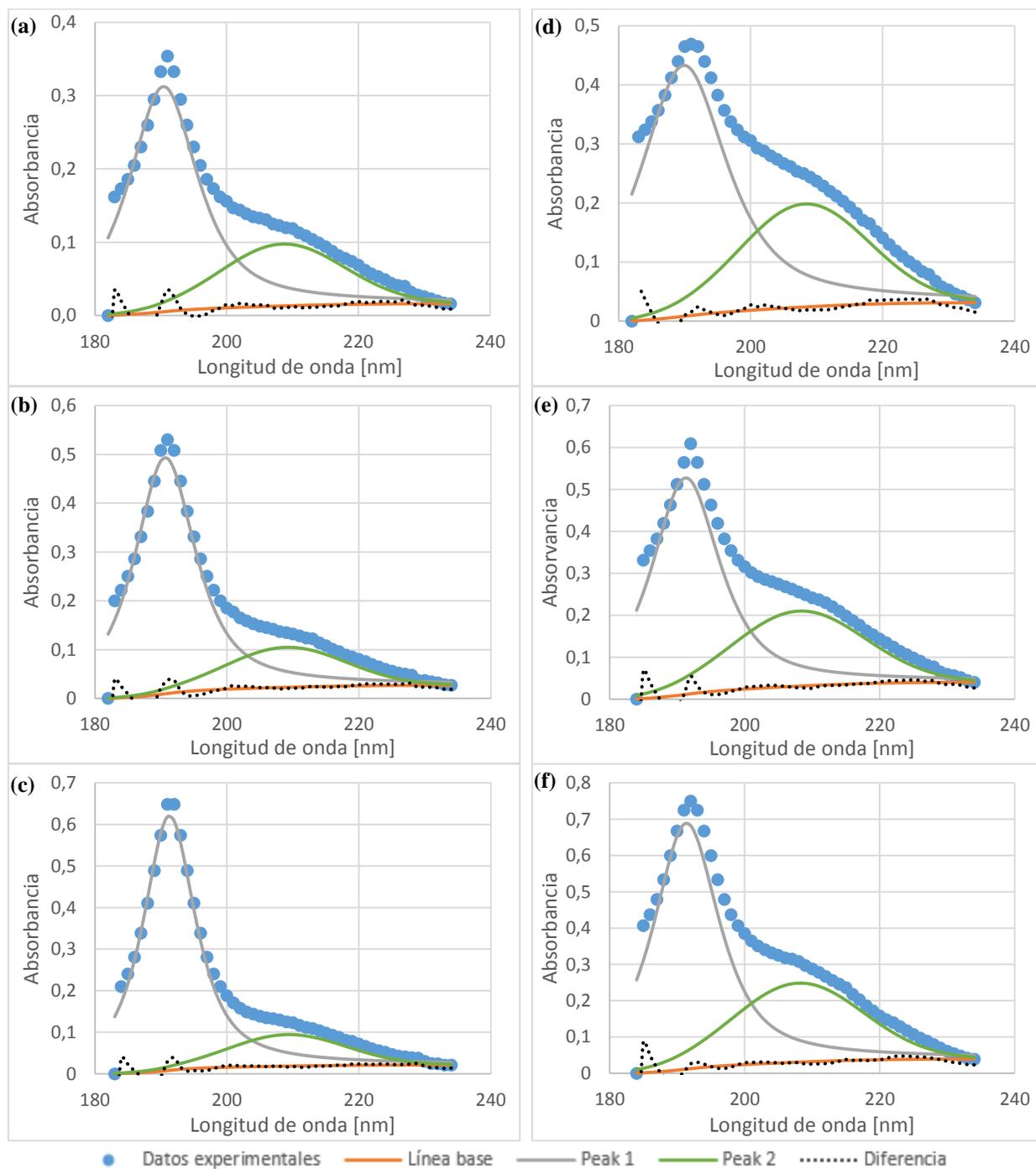


Figura 31: Deconvoluciones de espectros UV-visibles para curvas de calibración. (a) 5ppm Cu, 10 ppm Cl. (b) 5ppm Cu, 20 ppm Cl. (c) 5ppm Cu y 31,9 ppm Cl. (d) 10ppm Cu y 10 ppm Cl. (e) 10ppm Cu y 20 ppm Cl. (f) 10ppm Cu y 31,9 ppm Cl.

En Anexo C, **Tabla 56** se encuentran los datos específicos (posición, área, área relativa, etc.) asociados a cada peak.

En términos generales, a medida que aumenta la concentración de iones cloruro, para una concentración de cobre fija, las posiciones de los peaks a 192 [nm] y 208 [nm] se corren levemente a la derecha (redshift). Particularmente, el peak a 192 [nm] se vuelve más angosto y aumenta su intensidad para concentraciones menores a 20 [mg Cu/l]. El hecho de que el peak se haya vuelto más angosto e intenso da cuenta de que las interacciones del ion cobre con el medio son más específicas, es decir, que el ion cúprico tiende a interactuar con una menor cantidad de especies, en este caso, preferencialmente con iones cloruro. En cuanto al desplazamiento del peak hacia la derecha, esto se debe a la formación de nuevas transiciones electrónicas en el sistema.

En términos prácticos, para poder encontrar la relación entre absorbancia y concentración del metal en solución (en lo posible determinar la zona donde ambas variables se relacionan linealmente mediante la ley de Beer-Lambert) se graficó la absorbancia versus concentración en todas las longitudes de onda entre 190 y 240. Se obtuvo que para el sistema con 0 [mg Cl/l] la ley de Beer Lambert se cumple para $\lambda=219$ [nm], rango característico de especies sulfatadas-hidroxiladas de cobre, mientras que para el sistema con la máxima concentración de ion cloruro evaluada (31,9 [mg Cl/l]) la ley se obtiene a $\lambda=233$ [nm], longitud de onda predominantemente influenciada por la concentración de especies sulfatadas-hidroxiladas de cobre (el peak secundario de especies cobre-cloruro termina en longitudes de onda alrededor de ese valor).

La **Figura 32** muestra las curvas de absorbancia versus concentración seleccionadas. Para el sistema con iones cloruros, la curva se dividió en dos partes, una lineal que relaciona absorbancia con concentración desde los 50 ppm a los 20 ppm, y una polinómica de segundo grado que relaciona ambas variables desde los 20 ppm a 1 ppm. Esto se hizo para obtener un mejor ajuste de las curvas con las líneas de tendencia.

Cabe destacar que todos los ajustes de las curvas con las líneas de tendencia obtuvieron un R^2 muy cercano a 1, lo que da cuenta de la bondad de las funciones propuestas para ajustar los datos experimentales.

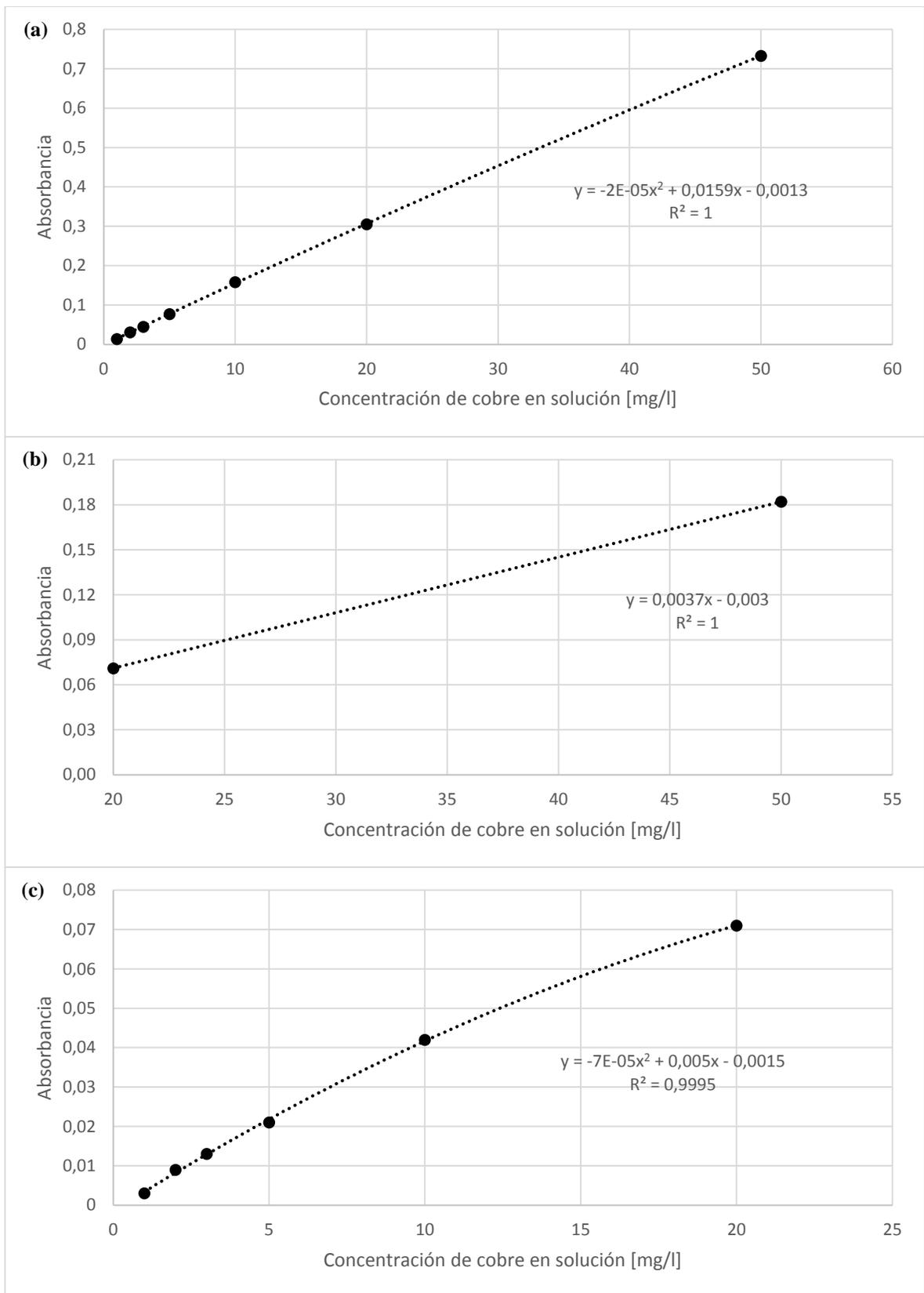


Figura 32: Relación entre absorbancia y concentración. (a) soluciones con 0,0 [mg Cl/l], en $\lambda=219$. (b) soluciones con 31,9 [mg Cl/l] y concentración > 20 [mg Cu/l], en $\lambda=233$. (c) soluciones con 31,9 [mg Cl/l] y concentración < 20 [mg Cu/l], en $\lambda=233$.

1.2. Corteza de pino Insigne

La **Figura 33** muestra el mapa elemental y la mineralogía asociada a la corteza pretratada.

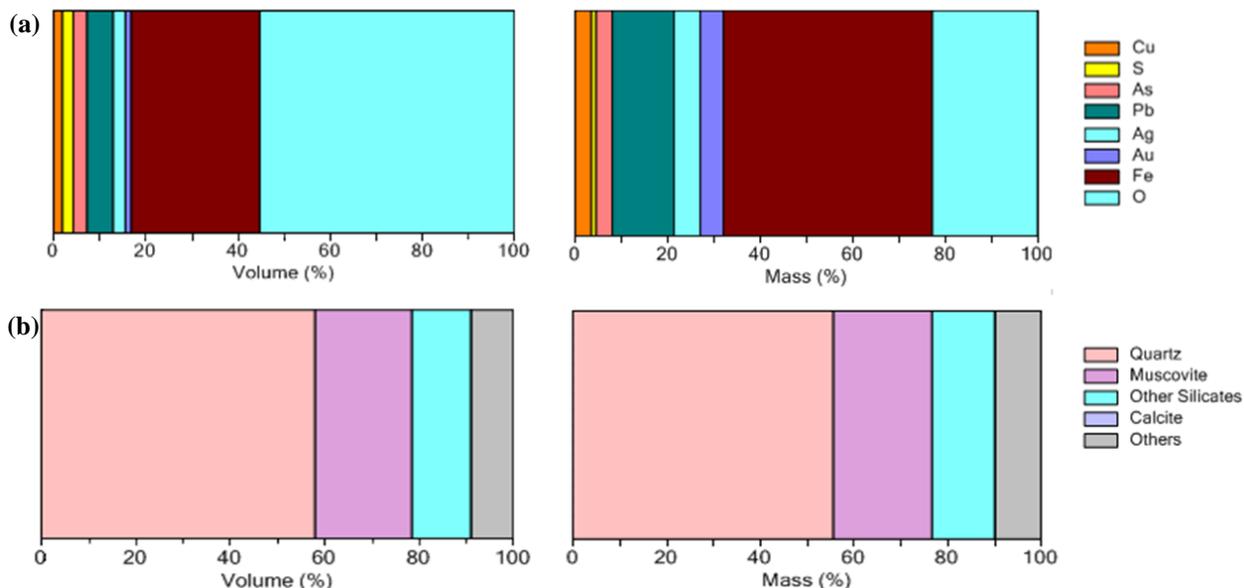


Figura 33: Mapa elemental (a) y mineralogía (b) de la corteza pretratada mediante análisis Qemscan.

Se observa que el oxígeno y el hierro son los elementos más predominantes (en volumen) en la corteza. Se esperaba que ambos elementos estuvieran en mayor proporción ya que forma parte de las macromoléculas que componen la corteza. El oxígeno está presente en los polisacáridos (celulosa, hemicelulosa y pectinas) y compuestos polifenólicos (lignina), mientras que el hierro, probablemente, se encuentra como especies hidroxiladas del metal.

Los resultados de análisis químico mediante fluorescencia de rayos X para cobre y hierro se presentan en la **Tabla 19**.

Tabla 19: Resultados de espectroscopia de fluorescencia de rayos X realizada a la corteza pretratada.

Elementos	Concentración [mg metal/g corteza seca]
Cu	0,04
Fe	4,30

De esta forma se confirma la significativa presencia de hierro y cobre en el bioadsorbente. A partir de los datos del Qemscan y del análisis químico se estimó la masa y porcentaje en peso de cada elemento presente en el sustrato (**Tabla 20**).

En términos globales, los resultados indican que la corteza utilizada está compuesta por un 99,9% de elementos orgánicos y 0,1% de elementos inorgánicos. Este hecho es favorable para los procesos de adsorción porque al haber pocos metales presentes en el sólido, se reducen las posibilidades de contaminación de aguas por desorción de metales y se confirma la gran presencia de grupos funcionales orgánicos que se utilizarán como vía para intercambio iónico y otros mecanismos.

Tabla 20: Balance de masa a partir de los datos entregados por el análisis Qemscan.

Elementos	Masa [%]	Masa [mg metal/kg corteza seca]
Cu	0,004	40,0
S	0,001	11,5
As	0,004	40,4
Pb	0,015	152,5
Ag	0,007	65,1
Au	0,006	57,3
Fe	0,052	517,1

Al comparar el mapa elemental de la corteza utilizada y los descritos por la bibliografía [60, 61] se observan similares órdenes de magnitud, a excepción de Plomo (Pb) y Arsénico (As), cuyas concentraciones obtenidas fueron mayores.

Los resultados de estructuras químicas indican que la corteza posee una estructura similar al cuarzo, moscovita y otros silicatos, lo que confirma la presencia de estructuras del tipo R-COOH donde R pueden o no ser estructuras aromáticas.

La **Figura 34** muestra la distribución de elementos en la superficie de la corteza. Las imágenes demuestran que la corteza posee una composición superficial bastante heterogénea y por ende se espera que haya zonas preferentes de adsorción.

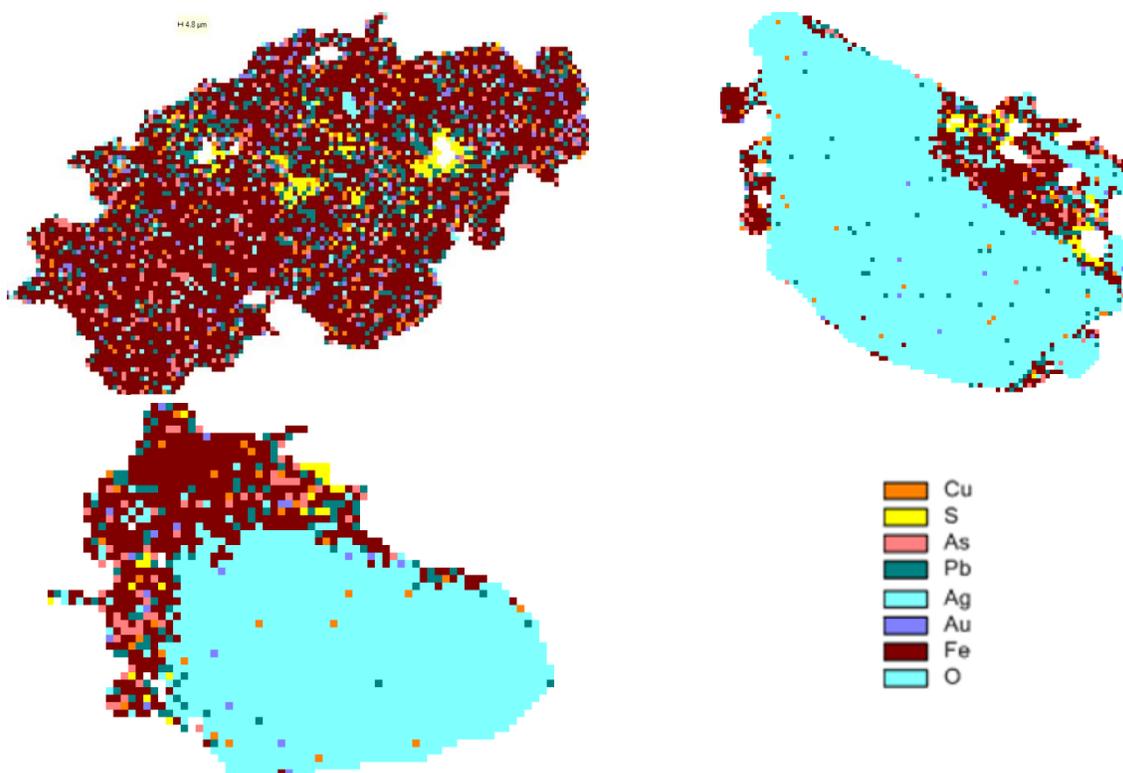


Figura 34: Imágenes de los distintos planos de la superficie de la corteza no cargada.

2. Precipitación y estabilización de los iones cobre en solución

Para estudiar el funcionamiento de los procesos actuales de neutralización y conocer si al llegar al estado estacionario el residuo líquido cumple con la norma D.S. N°90, se realizó una precipitación de hidróxido de cobre a pH 6, 7 y 8 durante 150 [min]. Pasada la precipitación, se le agregó 31,9 [mg Cl/l] a la solución para ver si el ion cloruro podía complejar el cobre presente en forma de $Cu(OH)_2$ y promover la redisolución y estabilización del metal en solución.

Los espectros UV-visible sólo se realizaron entre 190 y 300 [nm] porque según las curvas de calibración, a partir de los 400 [nm] no hay peaks relevantes y los gráficos que relacionan la absorbancia con la concentración se encuentran en las longitudes de onda 219 [nm] y 233 [nm]. La **Figura 35** muestra los espectros obtenidos para cada pH.

Las curvas del espectro (**a.1**) poseen forma similar a las curvas de calibración de soluciones de sulfato de cobre sin la adición de sal clorurada, y el peak de referencia se mantiene en la misma longitud de onda ($\lambda=192$ [nm]). Por lo tanto para relacionar la absorbancia con la concentración cobre se utilizó la longitud de onda propuesta en la sección anterior ($\lambda=219$ [nm]).

Las curvas del espectro (**a.2**) se asimilan a las de calibración con alta concentración de cloruro (31,9 [mg de Cl/l]), pero el peak está ligeramente desplazado a la derecha (redshift), en $\lambda=194$ [nm]. Probablemente, dicha semejanza se debe a que a pH 6 el cobre esta principalmente en forma de Cu^{+2} y $CuSO_4(ac)$, al igual que en las curvas de calibración. En consecuencia, se utilizó la longitud de onda 233[nm].

El peak de las curvas de absorción a pH 7 y 8 (**b.1, b.2, c.1, c.2**) se mantiene en 192 [nm] pero es más angosto. Esto se puede deber a que a pH mayor a 7 aumentan los hidróxidos de cobre presentes en este sistema, por lo que la curva debiera diferir de la curva de calibración. Para transformar las absorbancias a concentraciones se utilizaron las curvas de calibración pero a una longitud de onda de 192 [nm] para la precipitación y de 221 [nm] para la disolución. En Anexo C, **Figura 62** se encuentran las relaciones de absorbancia y concentración a dichas longitudes de onda.

Al analizar los espectros en sus peaks correspondientes, se observa que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de cobre en solución. Esto concuerda con la teoría, ya que en los procesos de precipitación a medida que transcurre el tiempo se van formando una mayor cantidad de hidróxidos de cobre sólidos.

En la **Figura 35 (b.1)**, la curva de adsorción a los 50 [min] puede ser considerado como un punto fuera de la curva, pues no sigue la tendencia de disminución de cobre en solución.

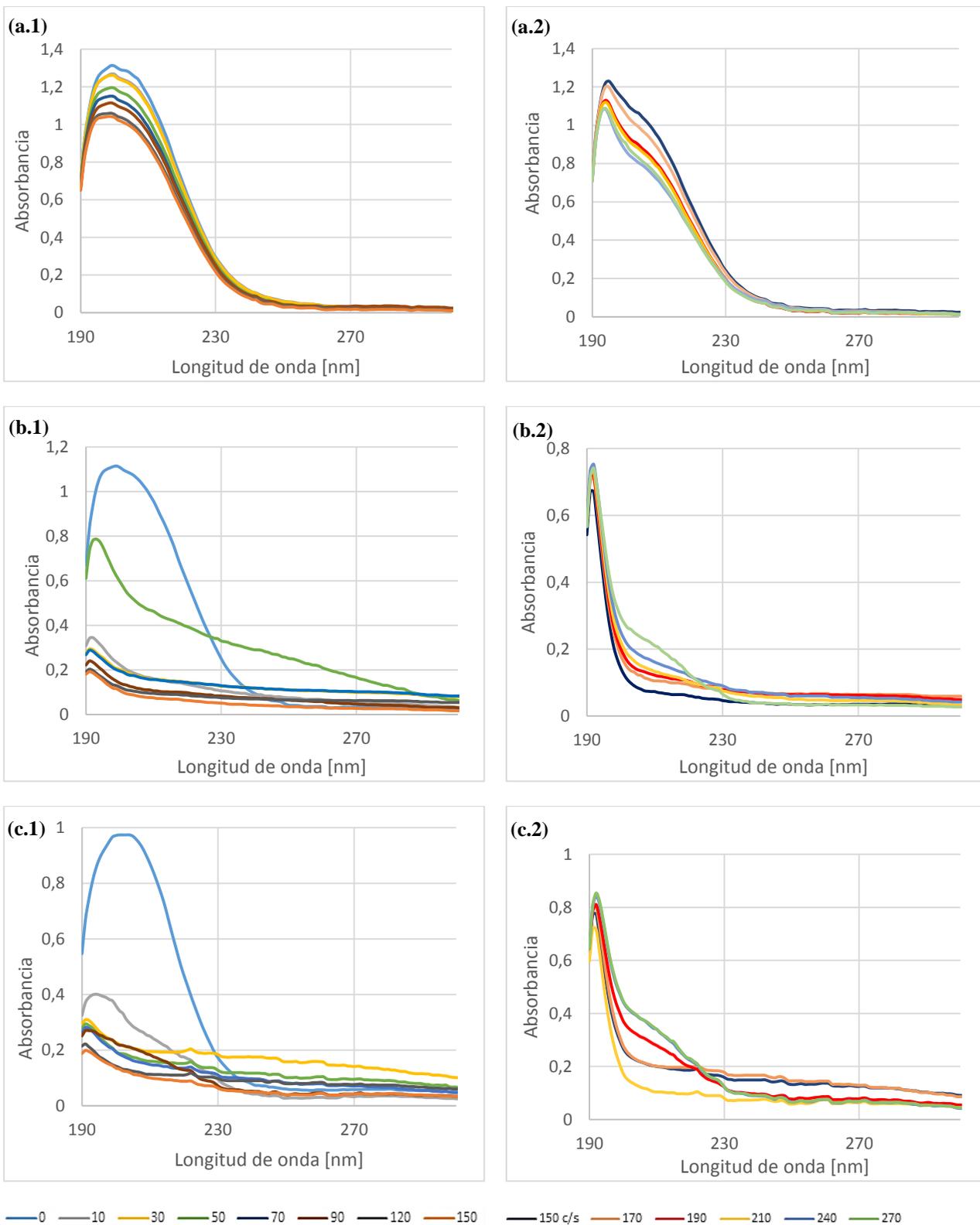


Figura 35: Espectro UV-visible de precipitación y estabilización de 47 [mg Cu/l] en solución. (a.1) Precipitación a pH 6. (a.2) Estabilización de cobre en solución al agregarle 31,9 [mg Cl/l] a pH 6. (b.1) Precipitación a pH 7. (b.2) Estabilización de cobre en solución al agregarle 31,9 [mg Cl/l] a pH 7. (c.1) Precipitación a pH 8. (c.2) Estabilización de cobre en solución al agregarle 31,9 [mg Cl/l] a pH 8.

Luego de transformar los espectros UV-visible en concentraciones de cobre en solución, estimadas mediante espectrofotometría, se compararon con análisis de absorción atómica de algunas muestras para confirmar los valores de concentración de cobre. Se observó un error de 4,9% entre las estimaciones del espectrofotómetro y los análisis químicos. Los gráficos de paridad entre ambas concentraciones de cobre son presentados en Anexo C, **Figura 63**. Las cinéticas precipitación-disolución se presentan en la **Figura 36**.

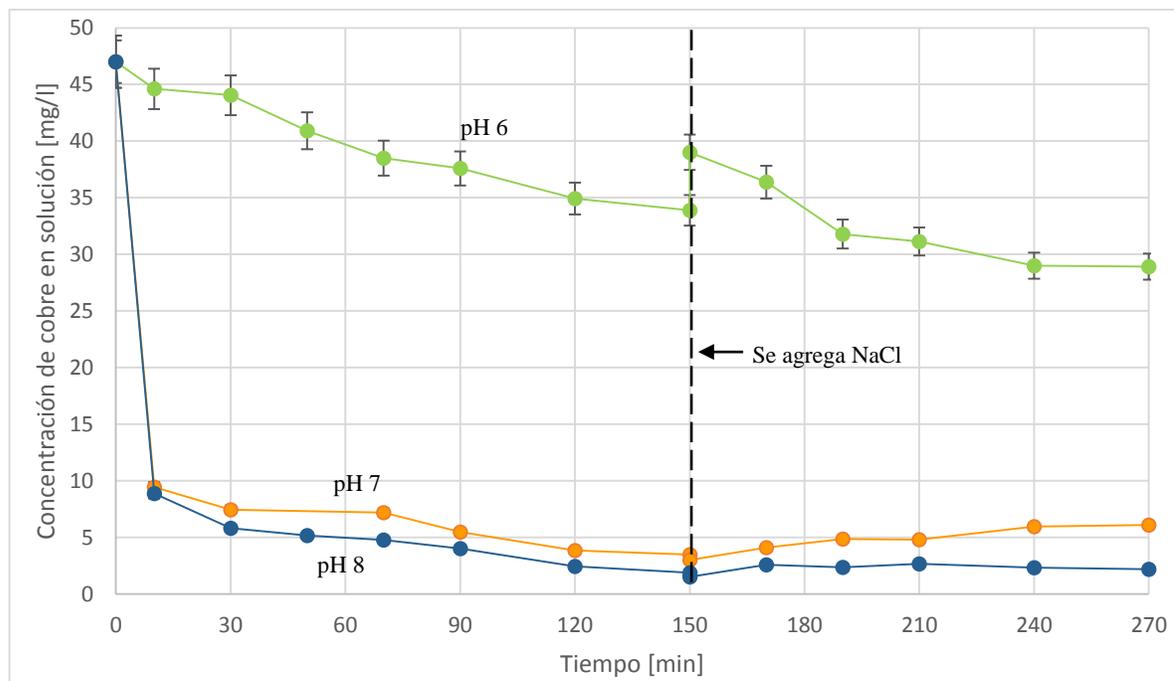


Figura 36: Comparación de las cinéticas a distintos pH.

La **Figura 36** muestra que durante el proceso de precipitación, la concentración de cobre en solución disminuye hasta las 2,5 [h] para todos los pH. A mayores pH las pendientes de las curvas son más pronunciadas y se obtienen menores concentraciones finales. Esto se condice con los cálculos de solubilidad y con el gráfico de especiación de cobre, ya que a pH cercano a 9-11 aumenta la producción de $Cu(OH)_2 (s)$.

La **Tabla 22** muestra las concentraciones experimentales (C_{real}) que se alcanzaron a los 150 [min] de precipitación, y las concentraciones de cobre críticas para cada sistema ($C_{teórica}$). Dichas concentraciones se calcularon mediante el producto de solubilidad ($Kps = 4,8 \cdot 10^{-20}$) y los coeficientes de actividad para cada especie, a distintos pH (**Tabla 21**).

Tabla 21: Coeficientes de actividad para la precipitación a distintos pH.

Coefficiente de actividad	pH 6	pH 7	pH 8
$\gamma_{Cu^{+2}}$	0,947	0,946	0,945
γ_{OH^-}	0,973	0,973	0,972

Tabla 22: Tabla comparativa entre concentraciones experimentales y teóricas para cada pH.

pH	$C_{\text{real final}}$ [mg Cu/l]	$C_{\text{teórica}}$ [mg Cu/l]
pH 6	33,900	34,022
pH 7	3,500	0,342
pH 8	1,900	0,003

Al comparar las concentraciones finales de cobre experimentales y teóricas se observa que para todos los pH $C_{\text{real final}} > C_{\text{teórica}}$. Esto se puede deber a que:

- A las 2,5 [h] no se alcanza realmente el estado de equilibrio. En especial a pH 6, en el que la curva de precipitación entre los 120 [min] y 150 [min] posee una pendiente negativa mayor. Lo anterior concuerda con la teoría [81] de que en procesos de precipitación forzada de sales o especies iónicas en soluciones puras, el proceso es lento pues depende de la velocidad de nucleación de núcleos a medida que transcurre el tiempo.
- La formación de otras especies de cobre hidroxiladas como $\text{Cu}(\text{OH})_2^{+2}$ y $\text{Cu}(\text{OH})^+$ que permanecen en solución aumentan la concentración máxima de saturación.

Como se esperaba, al adicionar cloruro de sodio al sistema a los 150 [min], la cinética de precipitación a pH 6 muestra un aumento en la concentración de cobre desde 33,8 [mg/l] hasta 39,0 [mg/l] para luego continuar con el proceso de precipitación hasta alcanzar una concentración de 28,8 [mg/l] a las 4,5 [h]. Esto se explica porque al agregar la sal clorurada al sistema acuoso, ésta produce una perturbación en la solución que varía la constantes del equilibrio del sistema, lo que permite la redisolución del 58,5% del cobre mediante el complejamiento de éste con el ion cloruro en forma de CuCl^+ . Luego, el sistema evoluciona de tal forma de anular dicha perturbación como consecuencia de la naturaleza dinámica del equilibrio químico, y continúa con su proceso de precipitación de cobre en forma de hidróxidos hasta alcanzar los 28,9 [mg Cu/l].

El hecho de que la concentración de cobre en solución a los 270 [min] es menor a la teórica se puede deber a errores experimentales en el ajuste de pH, ya que desde los 240 [min] se alcanzaron valores de pH levemente superiores a 6 que pudieron disminuir la concentración de cobre en solución. En Anexo C, **Tabla 57** se presenta la variación de pH durante el experimento.

Al adicionar cloruro de sodio a la solución a pH 7, disminuye instantáneamente la concentración de cobre en solución hasta 3,0 [mg/l] para luego aumentar hasta alcanzar 6,1 [mg/l]. Lo mismo ocurre a pH 8, donde la concentración de cobre en solución disminuye instantáneamente hasta 1,5 [mg/l] para luego aumentar hasta alcanzar 2,2 [mg/l].

La disminución instantánea del cobre en solución al agregarle la sal clorurada se puede deber a errores de medición. En cuanto al aumento paulatino del cobre en solución a medida que avanza el tiempo, se debe principalmente al complejamiento del metal con el cloro, lo que genera la re-disolución de éste. El hecho de que a pH 8 la presencia de cloro tenga una menor influencia en la precipitación de $\text{Cu}(\text{OH})_2(s)$ que a pH 7, coincide con la formación de CuCl^+ expuesta en los gráficos de especiación, ya que a mayores pH se forma menor cantidad de este complejo y se prioriza la formación de hidróxido de cobre.

Específicamente, a pH 7, con la adición de la sal clorurada la concentración de cobre aumentó en un 5,6%, lo que puede ser considerado leve pues representa un 6,0% del material ya precipitado.

Adicionalmente la **Figura 36** muestra que en sistemas con ion cloruro, ninguna de las cinéticas alcanza concentraciones de cobre menores a 1 [mg/l]. Esto demuestra que la neutralización a dicho pH no es suficiente para cumplir con las normas ambientales o se requiere de mayores tiempos de reacción. Para solucionar este problema pero no cambiar en su totalidad las plantas de tratamiento actuales, se propone realizar una precipitación a pH 7, para luego remover los metales restantes en reactores provistos de corteza de pino que permitan adsorberlo.

Las ventajas que conlleva aplicar este proceso son: un ahorro en los insumos de la precipitación actual (floculantes y agentes neutralizantes); que todo el $Cu(OH)_2(s)$ que no alcanzó a precipitar puede ser removido en el proceso de adsorción de metales; y que a pH 7 se espera obtener mejores recuperaciones que las reportadas por la literatura a pH más bajos.

En la industria el proceso de adsorción se puede realizar en diversos tipos de reactores. Para optimizar éste proceso se espera encontrar el reactor que permita obtener mejores recuperaciones, sea de fácil uso y tenga bajos costos operaciones. Es por esto que en las siguientes secciones se compararán las eficiencias de una columna empacada versus la de un tanque agitado continuo y, las implicancias que puede traer implementar cada reactor en planta.

3. Adsorción de metales en una columna de lecho empacado o en un tanque agitado continuo

El proceso de adsorción puede realizarse tanto en un tanque agitado continuo (CSTR) como en una columna de lecho empacado (PB). Si ambos sistemas se implementaran a escala industrial, los diagramas de bloques del proceso de limpieza de RILes serán como las **Figuras 37 y 38**.

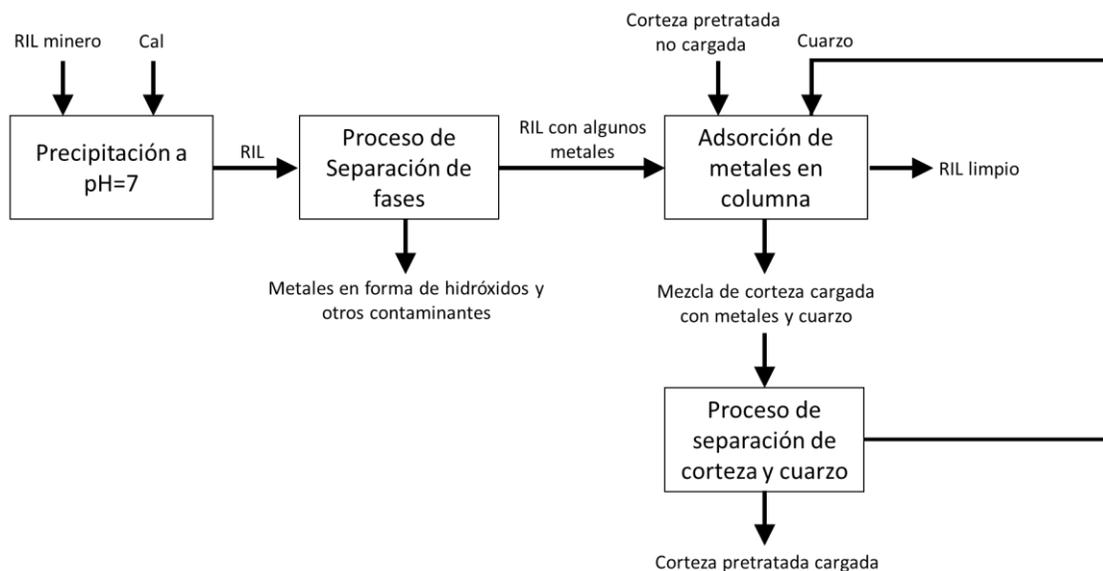


Figura 37: Diagrama de bloques para proceso de remoción de metales en columna.

Cuando la adsorción de metales pesados se realiza en columnas de lecho empacado, el RIL fluye continuamente por el reactor pero la corteza permanece en el equipo hasta que se saturan los sitios activos para la adsorción de especies contaminantes y/o el proceso disminuya su eficiencia. La fluidodinámica del RIL en el equipo depende del empaque que se implemente en la columna, y es función de la granulometría del empaque como del material (o mezcla de materiales) utilizado.

Se propone rellenar la columna con una mezcla de corteza y cuarzo. Dada la hidrofiliidad del cuarzo y su baja reactividad, se espera que asegure el avance del líquido a través de la columna, no contribuya significativamente a la fuerza iónica de la solución producto de procesos disolución y desorción, y disminuya la caída de presión a lo largo del lecho. A lo anterior se añade el hecho de que el cuarzo tiene un bajo costo, por lo que se puede utilizar a escala industrial.

En cuanto a la separación de corteza-cuarzo, se proponen utilizar harneros vibratorios si la corteza posee un tamaño diferente al cuarzo y la operación se realiza en medio seco. Si por el contrario, la corteza posee un tamaño similar al cuarzo, se recomienda utilizar métodos de concentración gravitacional porque separaran las partículas en base a la diferencia de sus densidades. Estos procesos generalmente se realizan en medios húmedos y el equipo a utilizar dependerá de la capacidad de tratamiento que se requiera y la diferencia de densidades de las especies.

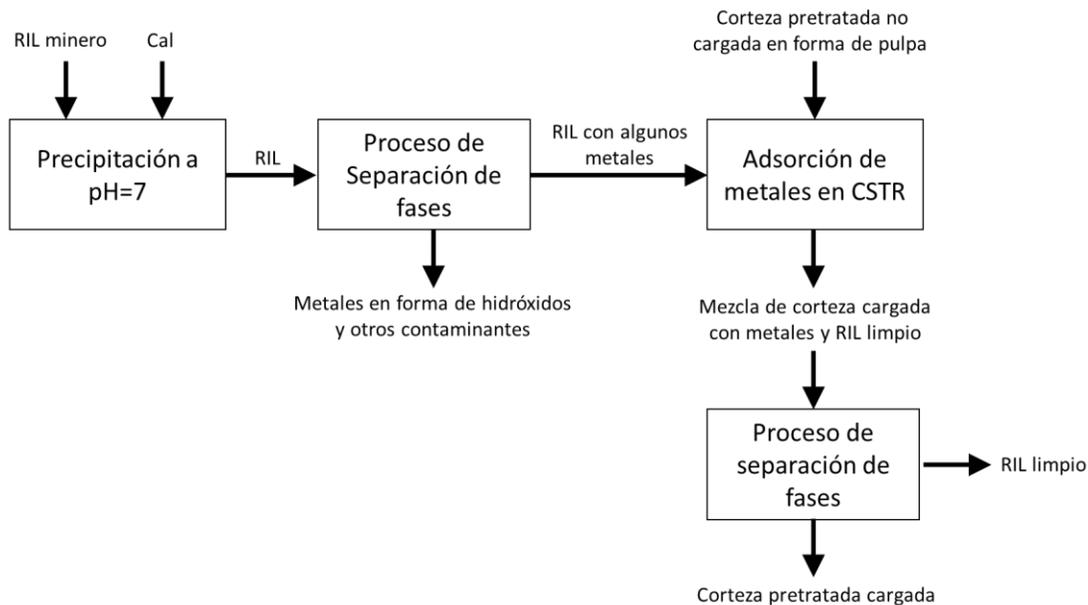


Figura 38: Diagrama de bloques para proceso de remoción de metales en CSTR.

Al utilizar el tanque agitado continuo en el proceso de adsorción, tanto el RIL como la corteza de pino Insigne deben ser alimentados constantemente al reactor. Además, se requiere de una posterior separación de la corteza con la solución libre de metales para cumplir con las normas ambientales establecidas. El equipo comúnmente utilizado para esta labor son los filtros, sin embargo como la corteza es flexible y en presencia de agua se hincha, esta tiende a saturar los filtros por lo que estos equipos no son muy adecuados [62].

Por esta razón se buscó otra alternativa para separar la corteza de la solución, como lo es flotar la corteza. Este es un proceso continuo y evita los taponeos que se generan en los filtros. Dado lo anterior, en la siguiente sección se evalúa la eficiencia de la flotación como método de separación de corteza-RIL tratado.

3.1. Flotación de corteza

Para conocer la eficacia de este proceso y bajo qué concentración de espumante se optimiza la operación, se realizaron flotaciones de corteza con 0, 1 y 2 [ml] de espumante 355 con y sin una ayuda mecánica para remover la corteza flotada por el rebose. Cabe mencionar que la flotación se realizó durante 3 [min], porque después de este tiempo la masa de corteza flotada era baja, y en todos los experimentos se utilizó un flujo de aire de 24 [ml/s], una masa inicial de corteza de 2,58 [g] y 250 [ml] de solución. La concentración máxima de espumante utilizada fue 8,96 [g/l], porque es concordante con las concentraciones habitualmente utilizadas en el procesamiento de minerales y busca evitar contaminar más allá de la práctica habitual las aguas de proceso.

A partir de los resultados obtenidos (Anexo C, **Tablas 59 y 60**) se realizaron balances de masa tanto globales como por especie (agua y corteza) para corroborar los resultados. Como lo errores asociados a cada balance fueron menor al 5% se validaron los resultados (Anexo B, **Tablas 50 y 51**). Luego, se calcularon los porcentajes promedios de masa de corteza y líquido recuperado, y los resultados se presentan en la **Tabla 23**.

Tabla 23: Porcentaje promedio de corteza y líquido flotado en experimentos con y sin sistema mecánico para empujar la corteza flotada

Recuperación de corteza y agua		Sin remoción mecánica de corteza	Con remoción mecánica de corteza
Recuperación de corteza	0 [ml] de espumante	20%	33%
	1 [ml] de espumante	26%	65%
	2 [ml] de espumante	39%	82%
Recuperación de agua	0 [ml] de espumante	32%	23%
	1 [ml] de espumante	28%	19%
	2 [ml] de espumante	24%	9%

La **Tabla 23** indica que a medida que aumenta la concentración de espumante agregada en la flotación, mejora la recuperación de corteza y disminuye la recuperación de agua. Esto da cuenta de la importancia del espumante en el proceso, ya que como estabiliza las burbujas generadas, permiten arrastrar una mayor masa de corteza hacia la superficie.

Si se comparan los experimentos con y sin un sistema mecánico para remover la corteza flotada, el primero es capaz de remover un mayor porcentaje del sólido y entre más espumante esté presente en el sistema, mayor es la diferencia en la remoción. En cuanto a la recuperación de agua, en sistemas con remoción mecánica de la corteza se observó que se perdía menos solución que en ausencia de este sistema.

Como el objetivo del proceso global es descontaminar los RILes generados en las faenas mineras, la flotación no puede volver a contaminar los RILes limpios. Por ende es de suma importancia que se elimine el espumante agregado o que se alcance un poder espumógeno⁶ menor a 5 [mm] según DS N°90 [6].

Por esta razón se obtuvieron las concentraciones de espumante en las soluciones iniciales y finales de cada flotación para ver cuánto espumante quedaba en el RIL tratado después de realizada la operación. Para lograr aquello se midieron los espectros UV-visible de cada solución, luego a todas las curvas de solución final se les restó la influencia de los compuestos solubles disueltos, se realizó una curva de calibración y se identificó un comportamiento del tipo Beer-Lambert a una longitud de onda de 195 [nm]. Finalmente, se convirtieron los datos de absorbancia en concentración. En Anexo C, **Figura 65** se encuentran los espectros obtenidos, y las concentraciones de espumantes resultantes se muestran en la **Tabla 24**.

Tabla 24: Concentración de espumantes en soluciones iniciales y flotadas con remoción mecánica.

Soluciones	Concentración de espumante promedio [g/l]	Error
Solución inicial con 0 [ml] de espumante	0,00	0,00
Solución inicial con 1 [ml] de espumante	4,48	0,00
Solución inicial con 2 [ml] de espumante	8,96	0,00
Solución final con 0 [ml] de espumante	0,00	0,00
Solución final con 1 [ml] de espumante	0,22	0,09
Solución final con 2 [ml] de espumante	0,17	0,07

⁶ Poder espumógeno: capacidad de una solución de generar espuma.

A partir de la **Tabla 24** se puede ver que, a nivel de laboratorio, después de la flotación la solución remanente en el reactor posee concentraciones de espumante mucho menores a las iniciales y que al filtrar este líquido no se producía espuma, por ende es de esperar que bajo las concentraciones trabajadas se cumpla con la norma.

Al comparar las concentraciones de espumantes obtenidas en cada experimento, se observa que independiente de la concentración de espumante utilizada inicialmente, en L2 se obtienen concentraciones similares (entre 0,12 [g/l] a 0,28 [g/l]). Esto se debe a que a medida que la corteza va flotando, va disminuyendo el espumante en solución.

En base a lo discutido, la condición operacional que optimizan el proceso de flotación es agregarle una concentración de 8,96 [g/l] de espumante al proceso.

Dado lo anterior, la flotación es un buen sistema para separar la corteza de los RILes limpios, sin embargo es necesario agregar un segundo proceso de separación para remover la totalidad de la corteza en solución. En este segundo proceso se podría utilizar un filtro ya que el porcentaje de sólidos disminuye drásticamente después de realizada la flotación y por ende es menos probable que se produzcan taponamientos en los filtros, y de esta manera se garantizaría que la solución esté libre de corteza.

3.2. Fluidodinámica de los reactores en la adsorción

3.2.1. Columna

El flujo máximo que puede pasar por una columna de lecho empacado y la máxima capacidad de adsorción va a depender de las características del empaque. La **Figura 39** muestra los resultados de flujo máximo y máxima adsorción de metales divalentes versus la relación volumétrica corteza-cuarzo utilizada en el empaque.

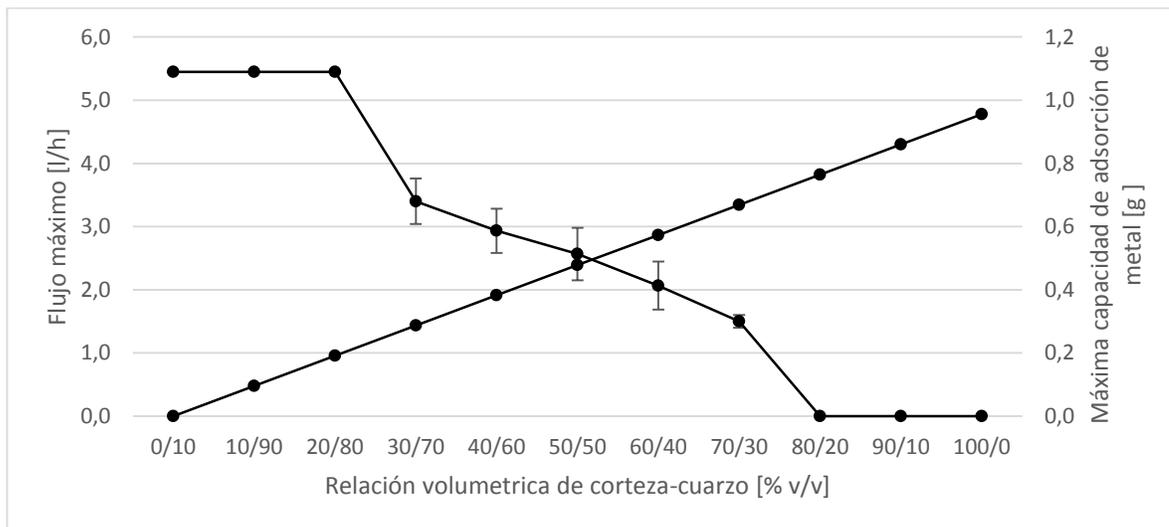


Figura 39: Flujo máximo que puede atravesar por la columna y máxima capacidad de adsorción con diferentes razones de empacamiento corteza-cuarzo.

A medida que aumenta la cantidad de corteza en el reactor, disminuye el flujo máximo que éste puede tratar. Esto es coherente con lo esperado, porque a medida que aumenta la cantidad de corteza, el empaque es menos permeable por ende se generan problemas de flujos y eventuales inundaciones.

Para porcentajes volumétricos de corteza-cuarzo menores a 30/70 [% v/v] el flujo máximo fue el entregado por la bomba, ya que el empaque era capaz de tratar mayores flujos. Por ende, para los flujos que provee la bomba se puede trabajar con una de masa de corteza entre 6,19 [g] a 14,43 [g].

El coeficiente de variación tuvo valores entre 19% a 1%. Su alta variación se debe a que a pesar de realizar el mismo protocolo de medición de las masas de cuarzo y corteza, mezcla y compactación, siempre cambiará la distribución espacial del empaque.

Cabe destacar que en todas las cinéticas, en un comienzo se requería un mayor flujo de RIL para mojar la corteza en la columna y llenar los espacios con la solución, para luego ir disminuyendo el flujo con el fin de evitar las inundaciones.

En cuanto a la máxima capacidad de adsorción, se puede ver que es directamente proporcional a la masa de corteza que contenga el reactor. De esta forma, el empaque que optimiza la capacidad de tratamiento y la capacidad de adsorción en cuando se tiene una relación corteza-cuarzo de 50/50 [% v/v].

3.2.2. Tanque agitado

El flujo máximo que puede pasar por un tanque agitado continuo con nivel de líquido constante depende de los materiales utilizados en la construcción del reactor, las cañerías y accesorios, del sistema de agitación utilizado, la caída de presión, la densidad del fluido, el diámetro y largo de las cañerías, las singularidades presentes (válvulas, codos, expansiones/compresiones de tuberías, etc.) y la diferencia de altura a la cual se encuentran la entrada y salida.

Para conocer cuál era el máximo flujo que podía tratar un reactor con el mismo volumen que la columna empacada utilizada anteriormente, se supuso que:

- El largo del reactor es 1,4 veces su diámetro con respecto al volumen efectivo.
- El largo de las cañerías es pequeño por ende la pérdida de carga por fricción es despreciable.
- El volumen efectivo del reactor es un 80% del volumen total.

Finalmente en base a balances de masas y la ecuación de Bernoulli (Anexo B) se determinó la siguiente relación entre diámetro de la cañería y el flujo máximo de solución que podía entrar al reactor (**Figura 40**).

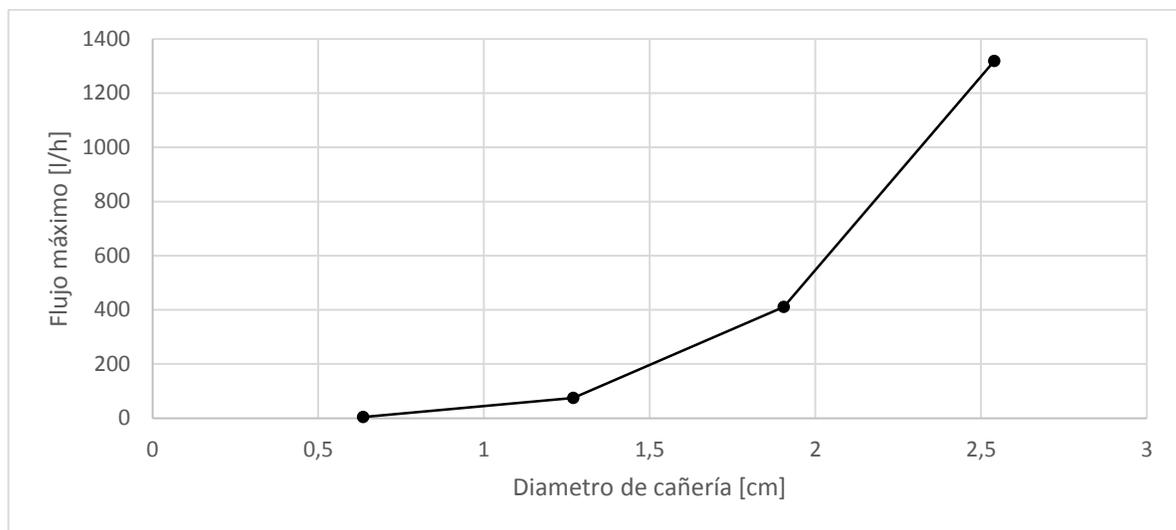


Figura 40: Flujo máximo de CSTR con distintos diámetros de cañería.

La **Figura 40** indica que a medida que aumenta el diámetro de cañerías aumenta el flujo máximo, en una relación potencial. En general las tuberías pueden soportar una velocidad máxima de 3 [m/s] [82] y la máxima velocidad alcanzada fue de 0,7 [m/s].

El flujo máximo alcanzado en el CSTR es mucho mayor que el de la columna, sin embargo la bomba con la que se trabajó permitía alcanzar flujos de hasta 5,45[l/h]. De todas formas utilizando dicha bomba, el CSTR es capaz de tratar más flujo que la columna para relaciones de corteza-cuarzo mayores a 20/80 [% v/v].

A medida que aumenta la masa de corteza en el reactor, aumenta la densidad del fluido, lo que se traduce en un aumento en la pérdida de carga por fricción. Sin embargo esta variación en la pérdida de carga es despreciable.

4. Proceso de adsorción con los distintos reactores en sistema batch

Para determinar la masa de corteza que de optimiza la remoción de cobre, se realizaron cinéticas experimentales con distintas masas de corteza en una columna con recirculación completa del RIL y un tanque agitado, durante 2,5 [h]. Los espectros UV-visible resultantes para la columna se encuentran en Anexo C, **Figuras 66 y 67**, y para el tanque agitado se encuentran en Anexo C, **Figuras 68 y 69**.

Es importante mencionar que la formación de $Cu(OH)_2(s)$ fue baja, y si es que hubo, el compuesto se quedó atrapado entre las fibras de corteza, porque en ningún momento se filtraron las muestras del experimento, y los espectros UV-visible resultantes no mostraron presencia de sólidos (absorbancias negativas u otro).

4.1. Evaluación del pretratamiento y obtención de curvas de calibración

Durante los experimentos cinéticos se disolvieron compuestos solubles de la corteza y cambiaron las formas de los espectros UV-visibles. Por esta razón no se usaron las funciones obtenidas a partir de las curvas de calibración propuestas en el capítulo de caracterización de la solución sintética y se buscó otra relación de absorbancia-concentración

Para obtener las concentraciones de Cu (II) en el tiempo, se encontró una función en $\lambda=270$ [nm] que relacionaba las absorbancias y las concentraciones de cobre de algunas muestras obtenidas por análisis ICPM (**Figura 41**).

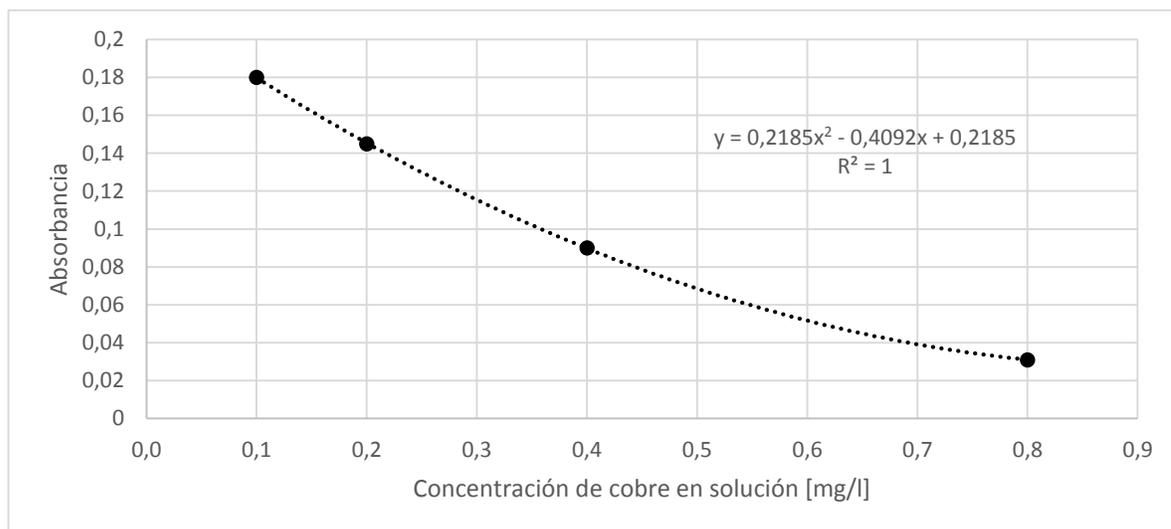


Figura 41: Relación entre absorbancia y concentración de Cu (II) en solución según ICPM, en $\lambda=270$.

Se determinó que el porcentaje másico de compuestos solubles disueltos durante los experimentos cinéticos fluctuaban entre 8% a 10%, y a medida que aumenta la cantidad de corteza en el sistema aumenta dicho porcentaje. En Anexo B, **Tabla 52** se encuentran los balances y resultados.

Dado lo anterior, es recomendable utilizar otros pretratamientos para la corteza como un lavado ácido o el uso de formalina, los cuales se encuentran detallados en Anexo A, ya que con el tratamiento actual no se remueven por completo los taninos y otras especies solubles presentes en la corteza original y se ocupan grandes volúmenes de agua destilada.

4.2. Cinética de remoción de cobre (II) usando una columna de lecho empacado

4.2.1. Evaluación del proceso analizando las concentraciones del metal en el fluido

Después de convertir las absorbancias a concentraciones de cobre en solución, se obtuvieron las cinéticas de remoción del metal, que se muestran en la **Figura 42**.

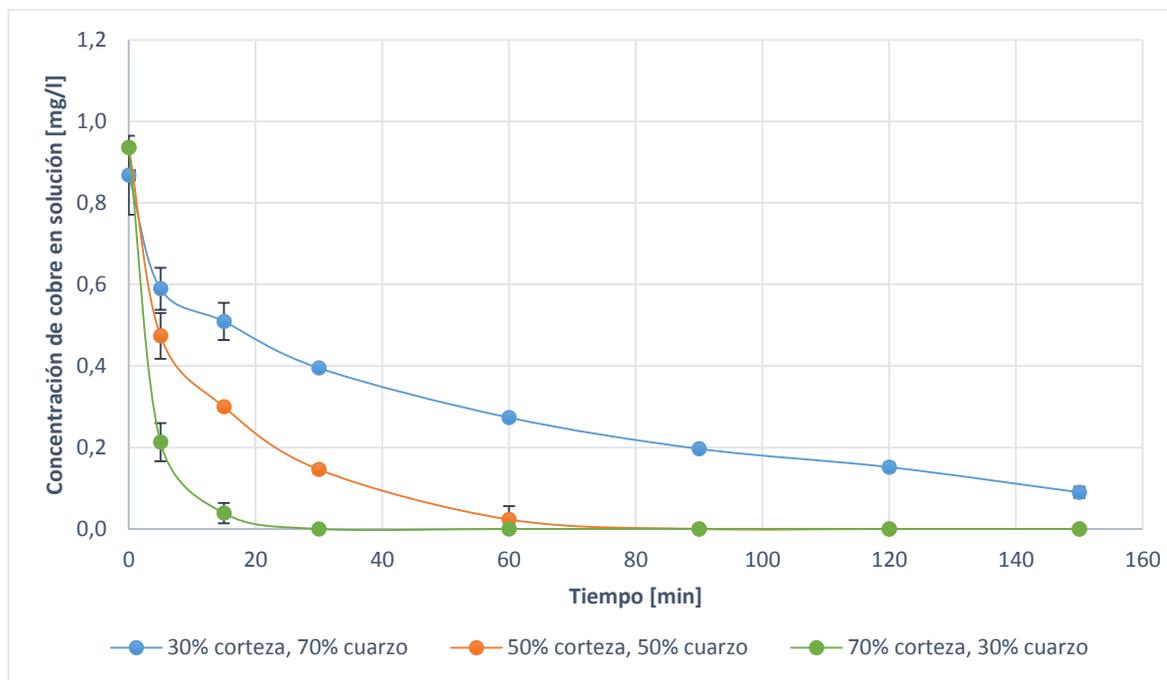


Figura 42: Cinética de adsorción en columna con distintos porcentajes volumétricos de corteza - cuarzo.

La **Figura 42** indica que pasadas las 2,5 [h] de reacción se alcanzaron concentraciones de cobre menores a 0,1 [mg/l], lo cual da cuenta de la efectividad que tiene la corteza para remover el Cu (II) en solución. Además, en términos generales, se aprecia una buena reproducibilidad de los resultados, con coeficientes de variación entre 11% y 0%.

Con una relación volumétrica de 30% corteza y 70% cuarzo el RIL disminuyó su concentración de cobre hasta 0,8 [mg/l], y no se llegó al estado de pseudo-equilibrio⁷ luego de 2,5 [h] de reacción. El mayor error se produjo en el minuto 0, y se puede atribuir a un error experimental ya que el pH inicial de la prueba 2 fue de 7,35 versus 7,02 de la prueba 1 (Anexo C, **Tabla 62**). Esto podría significar que en la prueba 2 hubo precipitación de hidróxido de cobre por un aumento de pH.

Con una relación volumétrica de 50% corteza y 50% cuarzo, la solución contaminada disminuyó su concentración de cobre de 0,94 [mg/l] a 0 [mg/l], llegando al mismo estado de pseudo-equilibrio en ambos experimentos. Las diferencias observadas en las repeticiones probablemente se deben a que en la prueba 1 se alcanzó un flujo máximo menor que en la prueba 2 (Anexo C, **Tabla 63**), por lo que el fluido tenía más probabilidad de encontrar un sitio activo en la corteza y así remover una mayor cantidad de cobre.

⁷ Estado de pseudo-equilibrio: estado de equilibrio cuando la concentración de uno de los reactantes es cero.

Con una relación volumétrica de 70% corteza y 30% cuarzo, el cobre en solución disminuyó de 0,94 [mg/l] a 0 [mg/l] en 30 [min]. Si bien en ambas pruebas se llegó a pseudo-equilibrio a los 30 [min], la segunda prueba removió más metal en los primeros minutos que la segunda. Esto se le puede atribuir a que en la prueba 2 se trabajó con flujos menores (Anexo C, **Tabla 64**).

En base a lo sucedido en las últimas dos cinéticas se puede ver que cuando se trabaja a un menor flujo, se obtienen mejores recuperaciones porque hay más contacto entre el fluido y la corteza, y porque hay menos presión en el empaque por lo que disminuyen las canalizaciones, pero disminuye la capacidad de tratamiento del equipo.

Para comparar de mejor manera los empaques utilizados en los experimentos anteriores, se presentan los volúmenes de hidróxido de sodio al 0,1 [M] utilizados y se estimó el porcentaje de cobre removido y la capacidad de remoción del sustrato con las ecuaciones 34 y 35.

$$\text{Porcentaje de cobre removido} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 \quad (34)$$

$$\text{Capacidad de remoción del sustrato} = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{\text{Masa de corteza}} \quad (35)$$

con C_i como la concentración de cobre inicial en solución, C_f como la concentración de cobre final en solución, y V como el volumen de la solución.

Tabla 25: Volumen de NaOH al 0,1 [M] utilizado en los experimentos en columna.

Relación volumétrica de corteza-cuarzo	Volumen de NaOH [ml]	
	Prueba 1	Prueba 2
30% corteza, 70% cuarzo	5,7	6,0
50% corteza, 50% cuarzo	6,5	6,3
70% corteza, 30% cuarzo	7,0	7,5

Tabla 26: Porcentaje de cobre removido y eficiencia de la corteza en los experimentos en columna.

Relación volumétrica de corteza-cuarzo	Porcentaje de cobre removido [%]		Capacidad de remoción del sustrato [mg/g]	
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 1	Prueba 2
30% corteza, 70% cuarzo	88	91	0,11	0,14
50% corteza, 50% cuarzo	100	100	0,09	0,09
70% corteza, 30% cuarzo	100	100	0,06	0,06

Al comparar las cinéticas entre sí, se observa que a medida que aumenta la masa de corteza en la columna se remueven más rápido el cobre presente en el RIL. Esto se debe a que como en este sistema hay más corteza y entra un menor flujo de solución contaminada es más probable que los metales presentes en el RIL se adsorban porque hay más contacto de éstos con el sustrato. Las desventajas de aumentar la masa de corteza en el sistema son:

- Es necesario agregar mayor masa de corteza y *NaOH* al sistema, lo que incrementa los costos del proceso.
- El uso de corteza no es eficiente ya que se obtienen menores masas de metal por gramo de corteza, por ende si no se pretende recuperar el metal de la corteza, no sólo se gasta más corteza en el proceso sino que también se generan más residuos.

Para conocer bajo qué condiciones de empaque el proceso es económicamente más rentable, se hizo un flujo de caja simplificado de los costos asociados a cada experimento. La **Tabla 27** muestra los resultados. En Anexo A, **Tablas 47 y 48** se encuentran los consumos de cada ítem y sus precios.

Tabla 27: Costos operacionales de remover metales pesados con corteza de pino en una columna, a escala de laboratorio.

Items	Costos operacionales [CPL\$]		
	30/70 [% v/v]	50/50 [% v/v]	70/30 [% v/v]
Corteza	8	13	18
NaOH	2	2	3
Cuarzo	15	11	7
Energía agitación mecánica	0	0	0
Energía agitación magnética	3	1	0
Energía pHmetro	1	0	0
Energía bomba peristáltica	3	1	0
Energía bomba centrifuga	1	0	0
Energía calefactor	19	6	3
Suma de costo	50	35	32

La relación volumétrica de 50% corteza 50% cuarzo optimiza el proceso ya que si bien es \$3 más costosa que 70% de corteza-30% de cuarzo, genera una menor cantidad de residuos sólidos, lo cual implica menores dificultades técnicas y costos operacionales no contabilizados.

4.2.2. Evaluación del proceso analizando las concentraciones del metal en la corteza

La **Figura 43** muestra el mapa elemental y la mineralogía asociada de la corteza cargada en porcentaje másico y volumétrico para un experimento en columna con un empaque de 30/70 [% v/v].

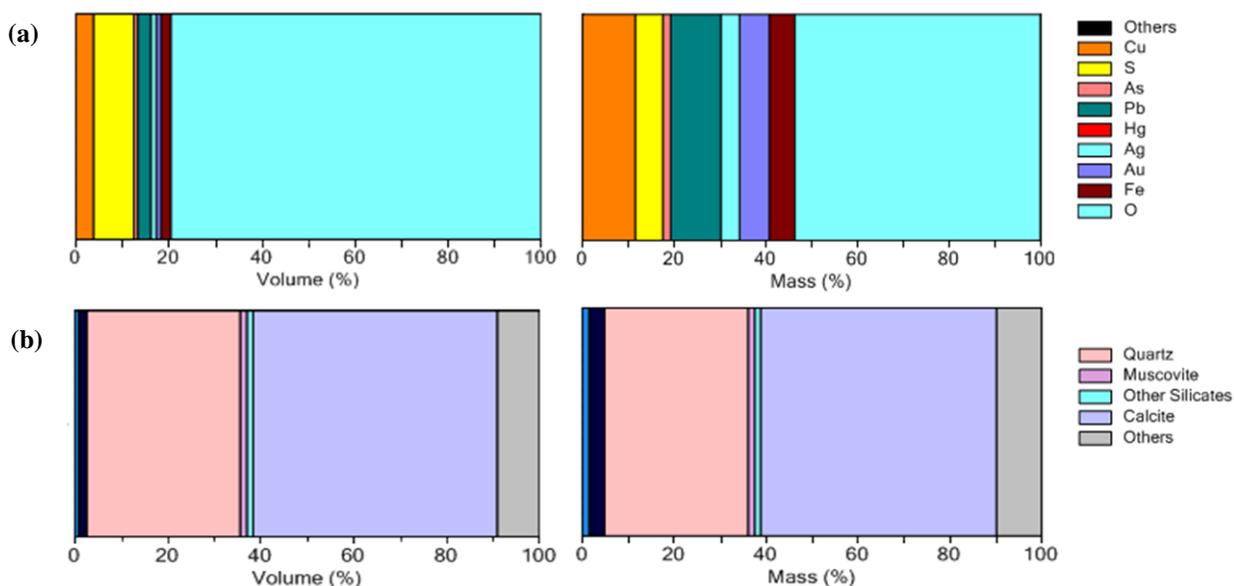


Figura 43: Mapa elemental (a) y mineralógico (b) de la corteza pretratada cargada mediante análisis Qemscan.

A partir de estos datos se estimó la masa de metal que debió ser adsorbida y/o desorbida durante el proceso. La **Tabla 28** muestra los resultados de microscopía electrónica de barrido con EDX. Los datos que están en negativo en dicha tabla dan cuenta de que el metal fue desorbido.

Tabla 28: Masa de metales adsorbidos y desorbidos en la corteza después de tratado en RIL.

Elementos	Masa [%]	Masa [mg metal/kg corteza seca]	Masa adsorbido/desorbido [mg]
Cu	0,013	132,3	0,571
S	0,007	68,8	0,355
As	0,002	19,8	-0,128
Pb	0,013	125,4	-0,167
Ag	0,000	46,4	-0,116
Au	0,005	75,1	0,110
Fe	0,008	63,4	-2,808

Al comparar la corteza cargada con la no cargada se puede ver que no solo se disuelve los compuestos solubles durante el proceso de remoción del cobre, sino que también Fe, Ag, Pb y As. Esto es negativo, ya que lo que busca este proceso no es solo remover el cobre del RIL, sino que también todos los metales presentes. La desorción de estos metales se puede deber a que el proceso es selectivo a la adsorción de cobre bajo las condiciones operacionales a las cuales se trabajó o que el análisis.

La **Tabla 28** indica que se adsorbió 0,571 [mg] de cobre lo cual no concuerda con los análisis del cobre en solución, que exponen que se adsorbió 0,94 [mg]. Una explicación a este fenómeno es que parte del cobre adsorbido no estuviera expuesto a la superficie.

La **Figura 44** muestra la distribución de elementos en la superficie de la corteza. Se observa que el cobre tiende a adsorberse preferentemente en sectores ricos en oxígenos y en sectores con presencia de fierro y azufre. Que el cobre se adsorba en sectores ricos en oxígeno ayuda a corroborar que la adsorción ocurre en los grupos hidroxilos y carboxilos.

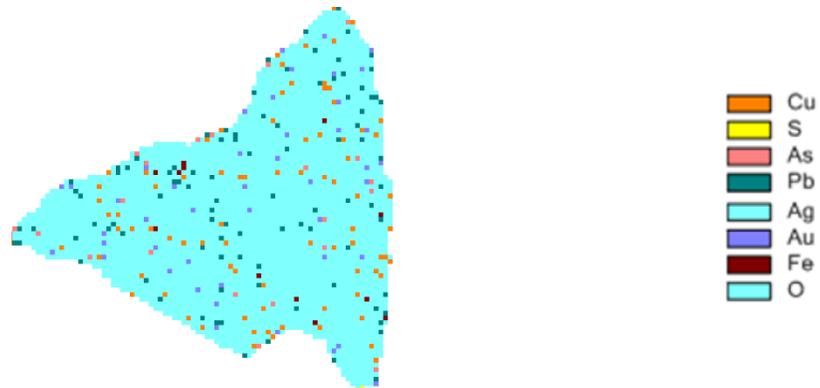


Figura 44: Imágenes de los distintos planos de la superficie de la corteza cargada.

4.3. Cinética de remoción de cobre (II) usando un tanque agitado

La **Figura 45** muestra las cinéticas de adsorción de cobre obtenidos en experimentos con tanque agitado con diferentes porcentajes de sólidos. Además, en Anexo C, **Tablas 66-68** se presenta las masas de corteza utilizadas, los pH y temperaturas de cada muestra experimental.

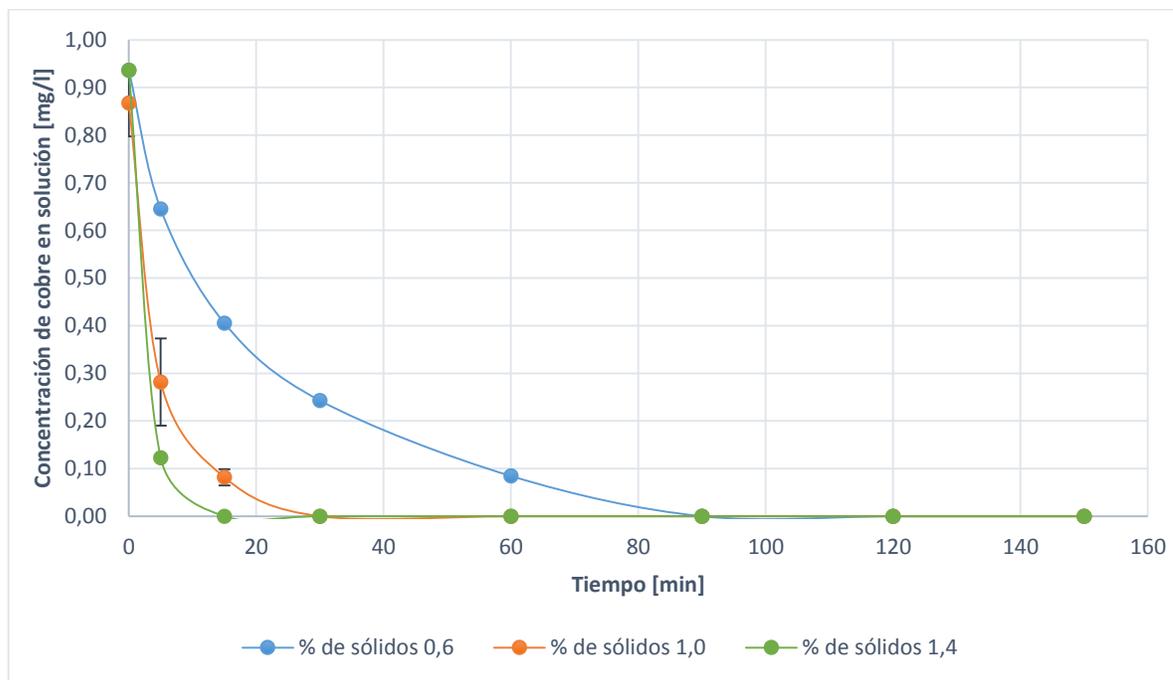


Figura 45: Cinética de adsorción en tanque agitado con distintas masas de corteza.

Para comparar de mejor forma las cinéticas obtenidas se calcularon el porcentaje de cobre removido en cada sistema y la capacidad de remoción del sustrato.

Tabla 29: Volumen de NaOH al 0,1 [M] utilizado en los experimentos en tanque agitado.

Porcentaje de sólidos en el reactor	Volumen de NaOH [ml]	
	Prueba 1	Prueba 2
Cp=0,6%	9,2	7,5
Cp=1,0%	13,0	10,9
Cp=1,4%	18,1	17,8

Tabla 30: Porcentaje de cobre removido y eficiencia de la corteza en los experimentos en tanque agitado.

Porcentaje de sólidos en el reactor	Porcentaje de cobre removido [%]		Capacidad de remoción del sustrato [mg/g]	
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 1	Prueba 2
Cp=0,6%	100	100	0,15	0,15
Cp=1,0%	100	100	0,09	0,09
Cp=1,4%	100	100	0,06	0,06

La **Figura 45** indica que luego de 2,5 [h] de reacción se alcanzaron concentraciones de cobre en solución de alrededor de 0 [mg/l], lo que ratifica la capacidad de la corteza para remover el cobre presente en el RIL, ya que tanto para los experimentos en columnas como en tanque agitado se alcanzan concentraciones de cobre en solución realmente bajas ($\leq 0,1$ [mg/l]).

Con un porcentaje de sólidos de 0,6%, el RIL disminuyó su concentración de cobre de 0,94 hasta los 0 [mg/l], llegando al estado de pseudo equilibrio a las 1,5 [h] de reacción. Con un porcentaje de sólidos de 1,0%, en ambos experimentos la solución contaminada disminuyó su concentración de cobre a 0 [mg/l], llegando al estado estacionario a los 30 [min]. Con un porcentaje de sólidos de 1,4%, en ambas pruebas el cobre en solución disminuyó de 0,94 [mg/l] a 0 [mg/l] en 15 [min], y las formas de la curva cinéticas son iguales.

En términos generales, se aprecia una buena reproducibilidad de los resultados, con coeficientes de variación entre 32% y 0%. Si bien la mayoría de los errores fueron bajos, a los 5 [min] del experimento con un porcentaje de sólidos de 1,0% se generó el mayor coeficiente de variación, el cual se puede atribuir a un error experimental ya que el pH inicial de la prueba 1 fue de 7,01 versus los 7,37 de la prueba 2 (Anexo C, **Tabla 67**). Esto puede significar que en la prueba 2 pudo haber precipitación de hidróxido de cobre por un aumento de pH, lo que explica que los primeros puntos de la cinética sean menores.

La **Figura 45** indica además que a medida que aumenta la masa de corteza en el reactor se remueve más rápido el cobre presente en el RIL. Esto se debe a que cuando en el sistema hay más corteza, hay más contacto entre el metal y el sustrato, por ende es más probable que éstos se adsorban. Sin embargo, mientras más corteza se le agrega al reactor, el uso del sustrato es más ineficiente ya que se obtienen menores masas de metal por gramo de corteza, se generan más residuos, y es necesario agregar mayor volumen de *NaOH* al sistema, lo que incrementa los costos del proceso. La **Tabla 31** muestra una evaluación económica de cada experimento a escala de laboratorio.

Tabla 31: Costos operacionales de remover metales con corteza de pino en un tanque agitado, a escala de laboratorio.

Items	Costos operacionales [CPL\$]		
	% sólidos de 0,6	% sólidos de 1,0	% sólidos de 1,4
Corteza	8	13	18
NaOH	3	5	7
Cuarzo	0	0	0
Energía agitación mecánica	9	3	2
Energía agitación magnética	0	0	0
Energía pHmetro	0	0	0
Energía bomba peristáltica	0	0	0
Energía bomba centrifuga	0	0	0
Energía calefactor	9	3	2
Suma de costo	30	24	28

Usando la **Figura 45** y la **Tabla 31** se determinó que con un porcentaje de sólidos de 1,0% se optimiza el proceso de remoción de cobre ya que es económicamente más rentable que las otras alternativas y es capaz de remover todo el cobre presente en el sistema en sólo 30 [min].

4.4. Comparación de cinéticas de columna con reciclo completo y tanque agitado

La **Figura 46** muestra un gráfico comparativo de las cinéticas experimentales de una columna de lecho empacado con reciclo completo y un tanque agitado con diferentes masas de corteza.

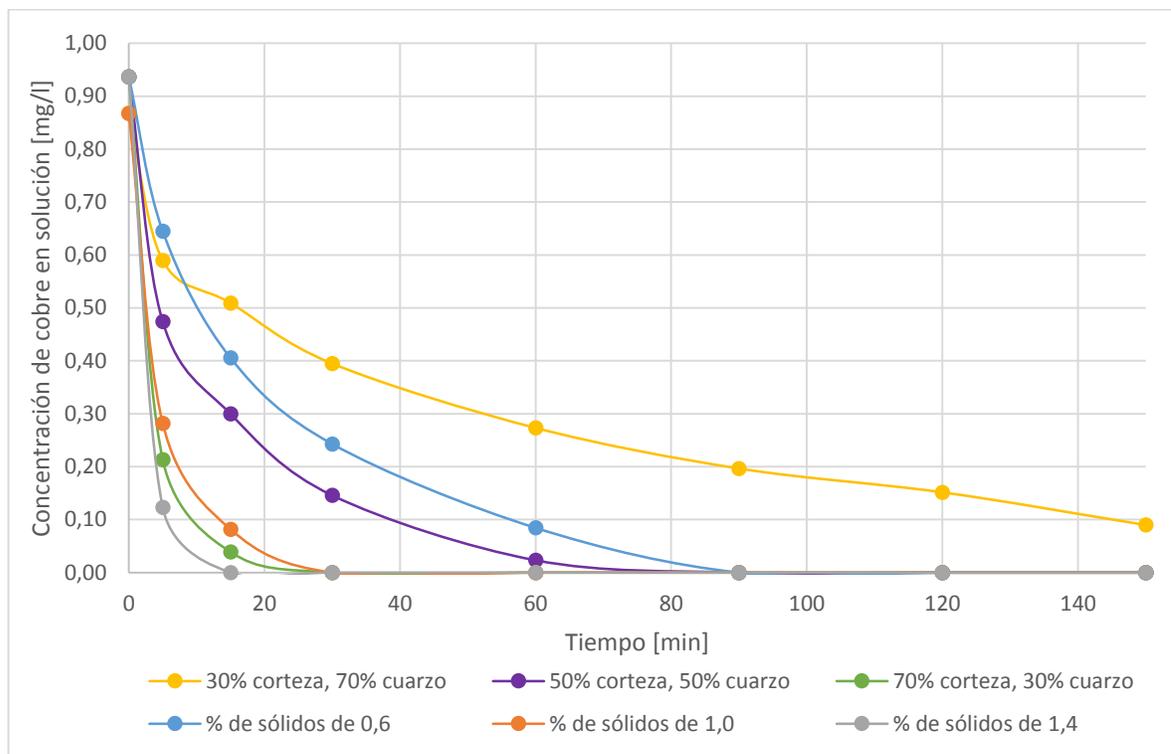


Figura 46: Comparación entre cinéticas experimentales de una columna con reciclo y tanque agitado con 6,19 [g] de corteza, 10,31 [g] de corteza y 14,43 [g] de corteza.

Al analizar ambas pruebas se puede ver que para idéntica masa de corteza, se remueve todo el cobre más rápido en un tanque agitado que en una columna. Además, se observa que a medida que aumenta la masa de corteza en ambos reactores, las diferencias en la remoción del metal entre los equipos son cada vez menores, y se observa que durante los primeros 5 [min] no difieren en demasía las remociones de cada reactor.

Probablemente durante los experimentos de columna existen mayores problemas en la difusión de ion cúprico desde el seno de la solución a la superficie externa de la corteza debido a la generación de canalizaciones en el lecho empacado. De esta manera, el RIL pasa preferentemente por dichos canales, y los sitios activos disponibles en el sistema son principalmente los que están cercanos a estas canalizaciones. En cambio, en el tanque agitado existe una constante agitación, lo que promueve la convección del sistema y por ende el ion cúprico estaba en permanente contacto con la superficie externa de la corteza. Esto explica que en general el tanque agitado haya removido más rápidamente los contaminantes que la columna, y que las remociones durante los primeros 5 [min] eran similares entre ambos reactores porque al principio los sitios activos cercanos a la canalizaciones estaban desocupados.

A medida que aumenta la masa de sustrato en los reactores disminuyen las diferencias de remoción, porque mientras más corteza hay en la columna disminuye la posibilidad de que se generen canalizaciones.

De las secciones anteriores se determinó que con una relación volumétrica de 50% corteza y 50% cuarzo se optimizaba la remoción de metales en la columna, y con un porcentaje de sólidos de 1,0% se optimizaba el proceso en tanque agitado. Comparando ambos experimentos observa que a pesar de que ambas configuraciones tenían la misma masa de corteza y trabajaban a la misma temperatura, el tanque agitado obtuvo cinéticas más rápidas para tratar un mismo volumen de RIL y los costos operacionales a escala de laboratorio eran bastante menores que los de la columna. Sin embargo, se debe tener en cuenta que este análisis económico sólo tomaba en cuenta el proceso de adsorción de metales y no los costos asociados a separar la corteza del RIL limpio que requiere el tanque agitado.

5. Modelo de cinética de adsorción de metales pesados sobre corteza de pino Insigne

El bioadsorbente utilizado en este trabajo es complejo pues tiene componentes solubles e insolubles. Dentro de los componentes insolubles hay estructuras moleculares del tipo -C-H que han sido sometidas a procesos oxidativos, generando sitios hidroxilados, fenólicos, carboxilados, etc., todos ellos presentes en una estructura macroscópica del tipo fibrilar.

Considerando que, en este caso, el adsorbente (corteza de pino Insigne) tiene como característica principal el estar compuesta por fibras, se propone un modelo de adsorción basado en su comportamiento cuando es sumergido en soluciones acuosas. Una vez que el material es puesto sobre agua se observa que un porcentaje de ésta es inmediatamente transferido al sistema acuoso mientras otra fracción no menor se queda en la superficie del líquido, sin humectarse por completo. Esto se puede explicar por la naturaleza hidrofóbica que tienen algunas estructuras orgánicas presentes en la pared celular de la corteza. Luego de un proceso de agitación suave, toda la corteza se transfiere a la fase acuosa, y las fibras se expanden incorporando un volumen de agua entre ellas. Se espera que las fibras, mediante enlaces de hidrógeno, fijen las moléculas de agua generando una zona cuasi-estanca o de corteza hidratada, diferente a la zona externa donde el movimiento de líquido estará dado por fuerzas convectivas. En base a lo anterior, el mecanismo de adsorción se compone de 3 etapas:

1. **Difusión Externa:** difusión del ion cúprico (Cu^{+2}) hacia la superficie exterior de la corteza. Esto ocurre en la zona en el cual el RIL está en contacto con las fibras de corteza (zona 1), pero se mantienen las propiedades termodinámicas del RIL (potencial químico, temperatura, volumen, etc.).
2. **Difusión Interna:** difusión del ion cúprico (Cu^{+2}) desde la superficie exterior de la corteza hidratada hasta los sitios activos. Este fenómeno ocurre en la zona 2, en la cual se encuentra el fluido estanco entre las fibras de corteza.
3. **Adsorción del metal en el bioadsorbente:** adsorción del ion cúprico (Cu^{+2}) en un sitio activo de la corteza (zona 3). Puede ocurrir mediante una adsorción física, una adsorción química (intercambio iónico y/o formación de complejos), micro-precipitaciones y/o atrapamiento de iones en los inter e intracapilares y espacios de la estructura celular.

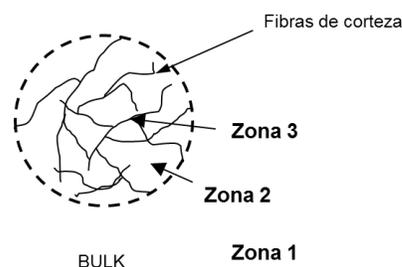
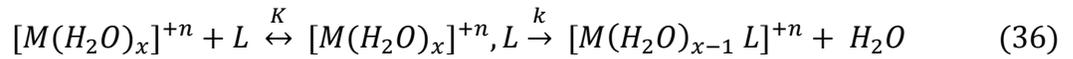


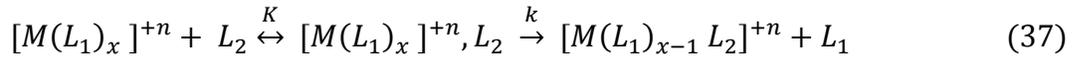
Figura 47: Esquema del mecanismo de adsorción.

La adsorción de metales posee una primera etapa en donde ocurre una adsorción física e intercambios iónicos, para luego tener una segunda etapa en donde ocurre la formación de complejos entre los metales de transición disueltos o complejos presentes en el RIL con los grupos carboxílicos, hidroxilos, sulfatos, fosfatos y aminas ubicados en la superficie de la corteza, que actuarán como ligandos [83, 84].

Si el metal está disuelto en el RIL, se producirá la siguiente reacción:



Si el metal está en forma de complejo en el RIL, se puede producir una sustitución de ligandos como se muestra en la siguiente reacción:



Esta reacción sólo se produce cuando el ligando L_2 posee más átomos donadores que L_1 , si el ligando L_1 es una molécula disolvente, o si L_2 es menos soluble que L_1 . Por ende, entre menos solubles sean los ligandos presentes en la corteza, mayor será la adsorción de los metales pesados.

Para determinar la influencia de la difusión externa, interna y la adsorción en la cinética se ajustaron diversos modelos cinéticos a los resultados experimentales en un tanque agitado y una columna con reciclo completo.

5.1. Identificación de etapa limitante

Se realizó un análisis matemático de las cinéticas experimentales del tanque agitado para identificar el modelo cinético que mejor describe el proceso de bioadsorción. El ajuste se llevó a cabo para los modelos cinéticos de adsorción (Pseudo primer orden, Pseudo segundo orden y de Elovich), de Difusión intraparticular y Difusivo-reactivo, con el fin de establecer cuál era la etapa limitante del proceso. Al utilizar los datos del tanque agitado, se espera que la transferencia de masa externa no influya de forma importante en la cinética. Para confirmar esta hipótesis se calculó el coeficiente de transferencia de masa para la columna con reciclo completo y el tanque agitado a distintas masas de corteza mediante las Ecuaciones 38 y 39.

$$K_C \text{ tanque agitado} = \frac{D}{d_p} \cdot \left(2 + 0,6 \cdot R_e^{\frac{1}{2}} \cdot S_c^{\frac{1}{3}} \right) \quad (38)$$

$$K_C \text{ columna con reciclo} = (1 - \theta) \cdot \varphi \cdot \frac{D}{d_p} \left(\left(\frac{R_e}{(1 - \theta) \cdot \varphi} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot S_c^{\frac{1}{3}} \right) \quad (39)$$

donde R_e representa el número adimensional Reynolds, S_c representa el número adimensional Schmidt, D es el coeficiente de difusión del ion cúprico en la solución, d_p es el diámetro de partícula equivalente, θ es la porosidad del lecho y φ es el factor de forma de la corteza.

Tabla 32: Coeficientes de transferencia de masa a distintas masas de cortezas de un tanque agitado y una columna con reciclo completo.

Coeficiente de transferencia de masa [m/s]	6,19 [g de corteza]	10,31 [g de corteza]	14,43 [g de corteza]
$K_C \text{ tanque agitado}$	$9,331 \cdot 10^{-4}$	$9,271 \cdot 10^{-4}$	$9,214 \cdot 10^{-4}$
$K_C \text{ columna con reciclo}$	$5,000 \cdot 10^{-6}$	$4,000 \cdot 10^{-6}$	$3,400 \cdot 10^{-6}$

La **Tabla 32** muestra que la transferencia del ion cúprico desde el seno del fluido a la superficie de la corteza es casi dos orden de magnitud mayor en un tanque agitado que en la columna con reciclo completo, lo que indica que si hay problemas de transferencia de masa externa en los reactores, los del tanque agitado son menores a los de la columna con reciclo.

La **Figura 48** muestra los resultados de los ajustes de las diferentes cinéticas a los datos experimentales, obtenidos con el tanque agitado. Las constantes asociadas a cada modelo se exponen en la **Tabla 33**. Se presenta también el error cuadrático medio (SECM), la suma de los cuadrados del error (SCE), y el coeficiente de relación lineal (R^2) para analizar de mejor manera cada ajuste (**Tabla 34**).

Cabe destacar que el modelo de adsorción-difusión se ajustó mal a los datos experimentales, por ende no se mostraron los ajustes y el análisis de errores asociados al modelo, sin embargo, en Anexo B, **Figura 61 y Tablas 53 y 54** se encuentran los detalles de dichos ajustes.

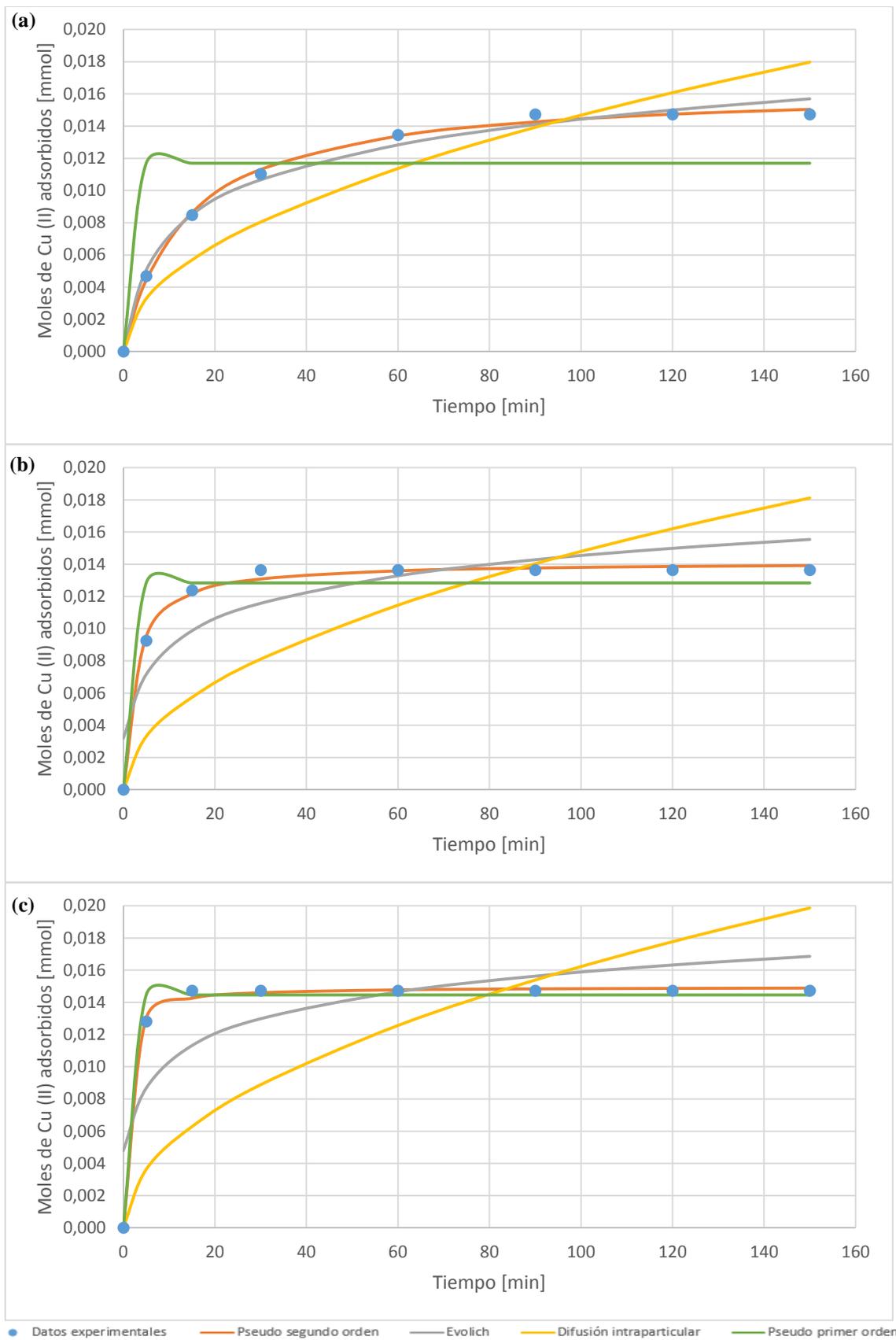


Figura 48: Ajustes de modelos cinéticos a los datos experimentales del tanque agitado con distintas masas de corteza inicial. (a) % sólidos de 0,6. (b) % sólidos de 1,0. (c) % sólidos de 1,4.

Tabla 33: Valor de las constantes asociadas a cada modelo cinético al ajustar los datos experimentales del tanque agitado.

Constantes ajustadas		% sólidos de 0,6	% sólidos de 1,0	% sólidos de 1,4
Pseudo primer orden	K_{R1}	$2,75 \cdot 10^1$	$2,75 \cdot 10^1$	$1,00 \cdot 10^2$
	q_e	$1,17 \cdot 10^{-2}$	$1,28 \cdot 10^{-2}$	$1,45 \cdot 10^{-2}$
Pseudo segundo orden	K_{R2}	$2,79 \cdot 10^1$	$3,00 \cdot 10^2$	$1,29 \cdot 10^3$
	q_e	$2,65 \cdot 10^{-3}$	$1,37 \cdot 10^{-3}$	$1,04 \cdot 10^{-3}$
Elovich	α	$5,10 \cdot 10^{-4}$	$8,73 \cdot 10^{-4}$	$1,23 \cdot 10^{-3}$
	β	$1,98 \cdot 10^3$	$4,18 \cdot 10^3$	$6,00 \cdot 10^3$
Difusión intraparticular	$K_{difusivo}$	$2,37 \cdot 10^{-4}$	$1,43 \cdot 10^{-4}$	$1,12 \cdot 10^{-4}$

Tabla 34: Análisis de error asociados a cada modelo cinético al ajustar los datos experimentales del tanque agitado.

Errores del ajuste		% sólidos de 0,6	% sólidos de 1,0	% sólidos de 1,4
Pseudo primer orden	SCE	$9,07 \cdot 10^{-5}$	$1,63 \cdot 10^{-5}$	$3,14 \cdot 10^{-6}$
	SECM	$1,13 \cdot 10^{-5}$	$2,04 \cdot 10^{-6}$	$3,93 \cdot 10^{-7}$
	R^2	$7,54 \cdot 10^{-1}$	$9,48 \cdot 10^{-1}$	$9,92 \cdot 10^{-1}$
Pseudo segundo orden	SCE	$4,95 \cdot 10^{-7}$	$5,68 \cdot 10^{-7}$	$3,45 \cdot 10^{-7}$
	SECM	$6,19 \cdot 10^{-8}$	$7,10 \cdot 10^{-8}$	$4,31 \cdot 10^{-8}$
	R^2	$9,99 \cdot 10^{-1}$	$9,98 \cdot 10^{-1}$	$9,99 \cdot 10^{-1}$
Elovich	SCE	$2,06 \cdot 10^{-6}$	$3,12 \cdot 10^{-5}$	$6,28 \cdot 10^{-5}$
	SECM	$2,95 \cdot 10^{-7}$	$4,45 \cdot 10^{-6}$	$8,97 \cdot 10^{-6}$
	R^2	$9,95 \cdot 10^{-1}$	$8,98 \cdot 10^{-1}$	$8,14 \cdot 10^{-1}$
Difusión intraparticular	SCE	$3,61 \cdot 10^{-5}$	$1,42 \cdot 10^{-4}$	$2,31 \cdot 10^{-4}$
	SECM	$4,51 \cdot 10^{-6}$	$1,77 \cdot 10^{-5}$	$2,89 \cdot 10^{-5}$
	R^2	$9,45 \cdot 10^{-1}$	$7,62 \cdot 10^{-1}$	$6,64 \cdot 10^{-1}$

Los modelos que mejor se ajustaron a las cinéticas experimentales fueron los modelos en que limita la adsorción. Esto da cuenta que bajo las condiciones operacionales utilizadas (tamaño de partículas entre 0,6 [mm] y 1 [mm]), el mecanismo de difusión no es la etapa más lenta en el proceso de remoción de metales con corteza de pino Insigne.

Comparando los tres tipos de errores se observa que el coeficiente de Pearson (R^2) es significativamente menor a los valores de SCE y SECM, porque este parámetro compara la correlación lineal entre los datos experimentales y los modelos, y como las cinéticas no son lineales claramente no se obtendrán buenos resultados.

De los modelos de adsorción evaluados, el que tuvo un mejor ajuste para las distintas masas de corteza iniciales fue el pseudo segundo orden. Además, los moles adsorbidos en condiciones de equilibrio por gramos de corteza (q_e) obtenido en el ajuste del modelo de pseudo segundo orden fue muy similar a los valores obtenidos experimentalmente, lo que verifica la validez del ajuste. Que la adsorción se ajuste a un modelo de pseudo segundo orden concuerda con lo reportado por distintos autores en la bibliografía [47-50]. Sin embargo el modelo de pseudo segundo orden solo se puede aplicar a reactores con coeficientes de transferencia de masa lo suficientemente altos para despreciar la transferencia de masa externa. Por esta razón en la siguiente sección se plantea una cinética que incluya este fenómeno para que sea aplicable a cualquier tipo de reactor.

5.2. Cinética de adsorción

Si la reacción de adsorción se expresa como la Ecuación 40:



donde A es el ion cúprico en solución, $\equiv B$ son los sitios activos vacíos y $\equiv BA_{(ads)}$ es el ion cúprico adsorbido.

Y la cinética de adsorción de metales pesados en corteza de pino Insigne está representada por la Ecuación 41.

$$R_{A \cdot B} = K_{R2} \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (41)$$

donde q_e y q_t son los moles de metal adsorbido por gramo de corteza en el equilibrio y en un tiempo t , respectivamente, y K_{R2} es un parámetro en función de la corteza que está presente en el sistema como lo muestra la Ecuación 42. Esto se concluyó al observar que las constantes obtenidas del ajuste variaban al aumentar la masa de corteza en el reactor pero la constante de reacción no debería variar, sin embargo como es una reacción de pseudo segundo orden la constante incluye la dependencia de la corteza. Las unidades de K_{R2} son de [masa corteza/mmol/s]

$$K_{R2} = 0,0072 \cdot (\text{gramos de corteza utilizados})^{4,5} \quad (42)$$

La cinética (Ecuación 41) se puede escribir en función de la concentración de ion cúprico en solución según la Ecuación 43.

$$R_{A \cdot B} = -R_A = K_{R2} \cdot \left(C_{A,s}(0) - C_{A,s}(e) - (C_{A,s}(0) - C_{A,s}(t)) \right)^2 \quad (43)$$

$$R_{A \cdot B} = -R_A = K_{R2} \cdot \left(C_{A,s}(t) - C_{A,s}(e) \right)^2 \quad (44)$$

donde $C_{A,s}(0)$, $C_{A,s}(t)$, $C_{A,s}(e)$ representan los moles de ion cúprico en solución por gramo de corteza en la superficie de la corteza en el inicio, en un tiempo t y en el equilibrio, respectivamente.

Como para todos los experimentos se obtuvo que $C_{A,s}(e) = 0$, se asume que siempre $C_{A,s}(e) \rightarrow 0$ para la adsorción de bajas concentraciones del metal a pH 7, por ende la cinética queda expresada como la Ecuación 45.

$$-R_A = K_{R2} \cdot \left(C_{A,s}(t) \right)^2 \quad (45)$$

La Ecuación 45 sólo se puede aplicar para reactores perfectamente agitados, ya que supone que la transferencia de masa entre ion cúprico desde el seno de la solución y la superficie externa de la corteza es muy rápida ($C_{A,s}(t) \approx C_{A,b}(t)$). Sin embargo como se busca obtener una cinética genérica aplicable a cualquier reactor, se construye una ecuación que dependa tanto de la reacción como de la transferencia de masa externa. Para lograrlo se utiliza la metodología que propone Fogler (2006) [67].

La velocidad molar de transferencia de masa del ion cúprico desde el seno de la solución a la superficie externa de la corteza se puede escribir como la Ecuación 46.

$$M_A = W_A \cdot a_c \cdot \Delta V = K_C \cdot (C_{A,b}(t) - C_{A,s}(t)) \cdot \frac{\text{masa corteza}}{\Delta V} \cdot a_c \cdot \Delta V \quad (46)$$

donde W_A es el flujo molar de ion cúprico, a_c es la superficie externa por unidad de volumen de la solución, V es el volumen de la solución, K_C es el coeficiente de transferencia de masa externa [m/s], $C_{A,b}(t)$ y $C_{A,s}(t)$ son la concentración de ion cúprico por gramo de corteza en un tiempo t en el seno de la solución y en la superficie externa de la corteza, respectivamente.

Asumiendo que la velocidad molar de transferencia de masa externa es igual a la velocidad total de reacción en la corteza se obtiene la Ecuación 47.

$$M_A = -R_A \cdot \text{masa corteza} \quad (47)$$

Igualando las Ecuaciones 46 y 47, y simplificando la masa de corteza, se obtiene la Ecuación 48.

$$K_C \cdot (C_{A,b}(t) - C_{A,s}(t)) \cdot a_c = -R_A = K_{R2} \cdot (C_{A,s}(t))^2 \quad (48)$$

Despejando $C_{A,s}(t)$ de la Ecuación 48 se obtienen dos soluciones (Ecuación 49 y 50).

$$C_{A,s}(t) = \frac{\sqrt{\frac{K_C \cdot a_c}{K_{R2}}} \cdot \sqrt{4 \cdot C_{A,b}(t) + \frac{K_C \cdot a_c}{K_{R2}}} - \frac{K_C \cdot a_c}{K_{R2}}}{2} \quad (49)$$

$$C_{A,s}(t) = \frac{-\sqrt{\frac{K_C \cdot a_c}{K_{R2}}} \cdot \sqrt{4 \cdot C_{A,b}(t) + \frac{K_C \cdot a_c}{K_{R2}}} - \frac{K_C \cdot a_c}{K_{R2}}}{2} \quad (50)$$

Considerando que todas las constantes definidas son positivas, y que la concentración de la especie A en la superficie es mayor o igual a cero, sólo la solución representada en la Ecuación 49 tiene sentido físico. Reemplazando $C_{A,s}(t)$ en la Ecuación 45 se obtiene la cinética en función de la transferencia de masa y reacción.

$$-R_A = K_{R2} \cdot \frac{\frac{K_C \cdot a_c}{K_{R2}} \cdot \left(\sqrt{4 \cdot C_{A,b}(t) + \frac{K_C \cdot a_c}{K_{R2}}} - \sqrt{\frac{K_C \cdot a_c}{K_{R2}}} \right)^2}{4} \quad (51)$$

Al analizar la cinética obtenida, se puede ver que para reactores con baja transferencia de masa se esperaría que se cumpla la condición $4 \cdot C_{A,b}(t) \gg \frac{K_C \cdot a_c}{K_R}$ y por tanto la cinética sea una función lineal de la concentración del ion cúprico en el seno de la solución. En cambio, para reactores donde la transferencia de masa no limita la reacción (altos K_C), aumenta la cinética del proceso. Este hecho da cuenta de que el modelo cinético es coherente en términos fenomenológicos.

Finalmente se ajustaron las constantes del modelo cinético planteado a los datos experimentales obtenidos tanto en el tanque agitado como en la columna con reflujo completo para conocer si se ajustaba bien a cada cinética y si las constantes obtenidas hacían sentido. El ajuste se realizó utilizando el protocolo de minimización del método Simplex y la resolución numérica de la ecuación diferencial usando el método de Runge Kutta 4-5 (el código del programa en Matlab se encuentra en Anexo B). Las **Figuras 49** y **50** indican de forma gráfica los ajustes.

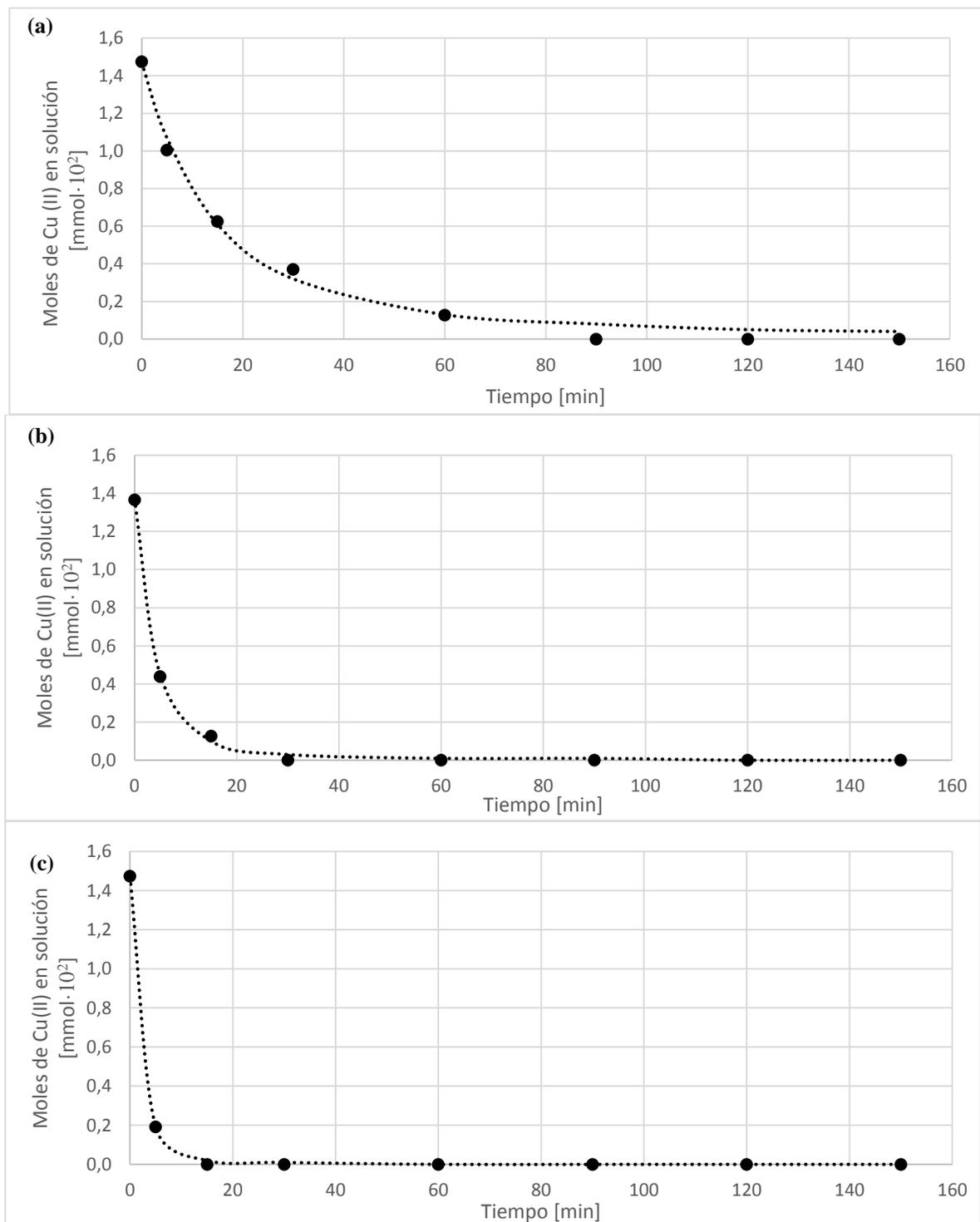


Figura 49: Ajustes de modelo cinético propuesto a los datos experimentales del tanque agitado con distintas masas de corteza inicial. (a) % de sólidos de 0,6. (b) % de sólidos de 1,0. (c) % de sólidos de 1,4.

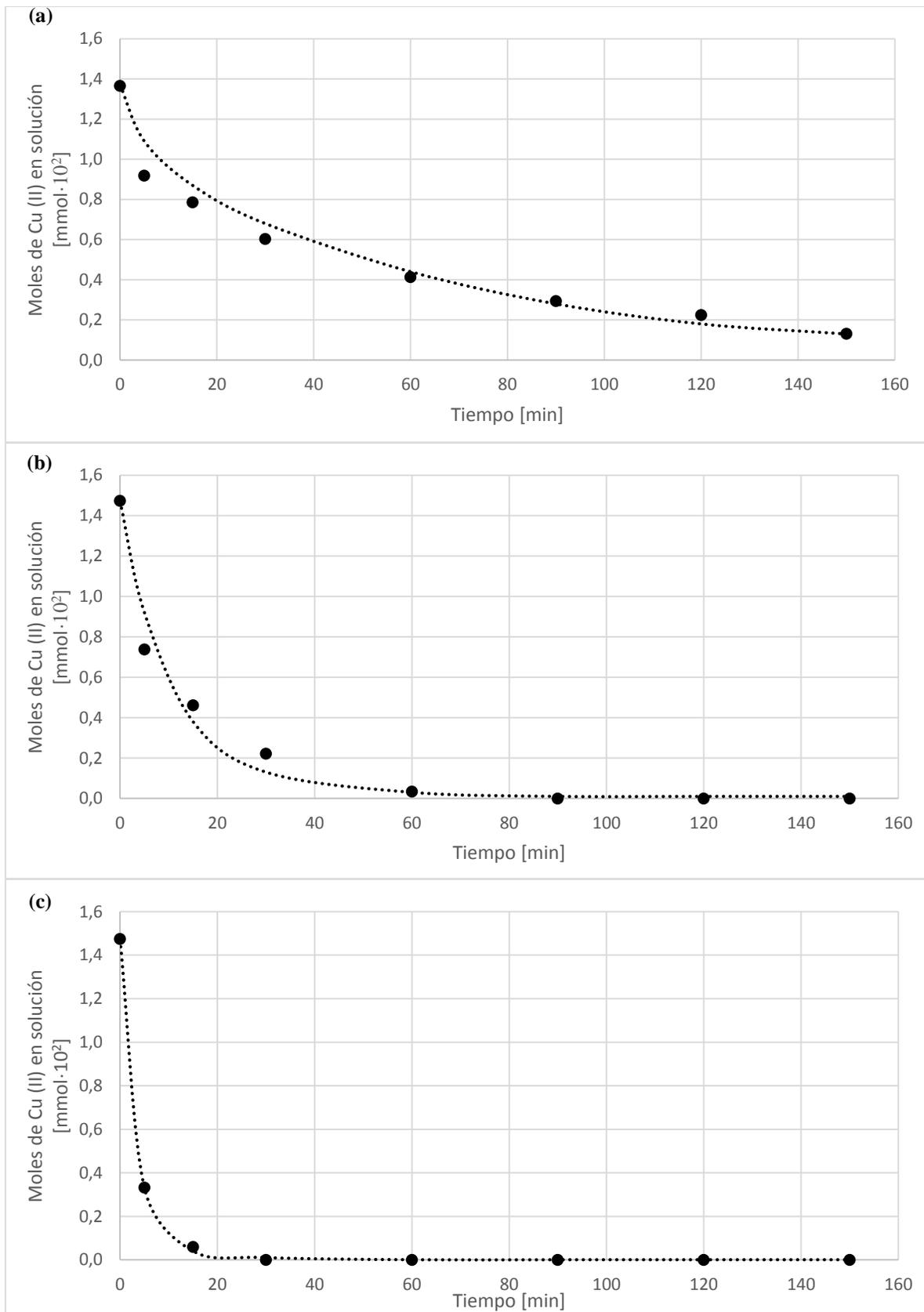


Figura 50: Ajustes de modelo cinético propuesto a los datos experimentales de la columna con reciclo completo con distintas masas de corteza inicial. (a) 30/70 [% v/v]. (b) 50/50 [% v/v]. (c) 70/30 [% v/v].

Las **Tablas 35** y **36** indican los valores de las constantes y sus respectivos análisis de errores.

Tabla 35: Valor de las constantes al ajustar los datos experimentales del tanque agitado y la columna con reciclado completo.

Constantes ajustadas		6,19 [g de corteza]	10,31 [g de corteza]	14,43 [g de corteza]
Tanque agitado	$\frac{K_C \cdot a_c}{K_{R2}}$	0,0044	0,0013	0,0004
	K_{R2}	26,991	261,214	1185,850
	$K_C \cdot a_c$	0,119	0,340	0,565
Columna con reciclado completo	$\frac{K_C \cdot a_c}{K_{R2}}$	0,0027	0,0004	0,0003
	K_{R2}	26,991	261,214	1185,850
	$K_C \cdot a_c$	0,073	0,114	0,371

Tabla 36: Análisis de error asociados al ajuste del modelo cinético propuesto con los datos experimentales del tanque agitado y la columna con reciclado completo.

Errores del ajuste		6,19 [g de corteza]	10,31 [g de corteza]	14,43 [g de corteza]
Tanque agitado	SCE	$1,76 \cdot 10^{-6}$	$1,93 \cdot 10^{-7}$	$5,24 \cdot 10^{-8}$
	SECM	$2,20 \cdot 10^{-7}$	$2,41 \cdot 10^{-8}$	$6,55 \cdot 10^{-9}$
	R ²	$9,97 \cdot 10^{-1}$	$9,99 \cdot 10^{-1}$	$1,00 \cdot 10^0$
Columna con reciclado completo	SCE	$6,50 \cdot 10^{-6}$	$4,86 \cdot 10^{-6}$	$5,24 \cdot 10^{-8}$
	SECM	$8,12 \cdot 10^{-7}$	$6,07 \cdot 10^{-7}$	$6,55 \cdot 10^{-9}$
	R ²	$9,80 \cdot 10^{-1}$	$9,89 \cdot 10^{-1}$	$1,00 \cdot 10^0$

La **Tabla 36** indica el buen ajuste del modelo propuesto con los datos experimentales. Si bien los datos experimentales del tanque agitado se ajustaron mejor que el de la columna, ambos ajustes obtuvieron SEC y SECM pequeños y un coeficiente de Pearson cercano a 1.

Al analizar los resultados de las constantes, se ve que para un mismo tipo de reactor, a medida que aumenta la masa de corteza aumenta $K_C \cdot a_c$ a pesar de que la **Tabla 32** indica que con el aumento de corteza disminuye K_C . Esto da cuenta que el aumento en el área de externa de la corteza en un volumen fijo de reactor se traduce en un aumento de a_c y esto tiene más efecto que la disminución de K_C . Cabe mencionar que la constante de reacción se mantuvo constante porque no depende de la transferencia de masa del sistema.

Al comparar el factor $K_C \cdot a_c$ entre ambos reactores se observa que para una misma masa de corteza es mayor el factor en el tanque agitado que en la columna. Para una misma masa de corteza se mantiene constante el área externa de corteza, pero es menor el volumen de una columna que la de un reactor, lo que significa un mayor a_c en la columna que en el tanque agitado. Tomando en cuenta que el coeficiente de transferencia de masa es menor en una columna que en un tanque agitado, se observa que este segundo parámetro influye en mayor medida que el aumento de a_c .

6. Comparación del proceso de adsorción de metales pesados usando corteza de pino Insigne para distintos reactores en continuo

Para determinar qué tipo de reactor es el más adecuado para implementar el proceso de remoción de metales, se estimó la masa de corteza y el volumen asociado de un tanque agitado continuo y/o de una columna de lecho empacado requeridos en función de la conversión del proceso cuando se tratan 75 [l/s] de RIL con una concentración de 2 [mg Cu/l].

6.1. Tanque agitado continuo (CSTR)

Para calcular la variación del volumen del reactor a distintas conversiones de adsorción, se requiere conocer la masa de corteza necesaria en el proceso. Para esto se utiliza la ecuación de diseño de un reactor CSTR (Ecuación 26) en combinación con la expresión cinética del proceso (Ecuación 51), obteniendo la Ecuación 52.

$$W = \frac{F_{A,e} \cdot X_A}{\frac{K_C \cdot a_c}{4} \cdot \left(\sqrt{4 \cdot C_{A,b}(t) + \frac{K_C \cdot a_c}{K_{R2}}} - \sqrt{\frac{K_C \cdot a_c}{K_{R2}}} \right)^2} \quad (52)$$

donde

$$C_{A,b}(t) = C_{A,b}(0) \cdot (1 - X_A) \quad (53)$$

$$K_{R2} = 0,0072 \cdot W^{4,5} \quad (54)$$

Luego, con la masa de corteza se estima el volumen del reactor mediante la Ecuación 55, la cual asume un factor de seguridad de 1,25 (un 25% sobre el volumen efectivo del reactor) y que la relación de solución-corteza dentro del reactor es de 10 [g/l].

$$\text{Volumen del reactor} = \left(\frac{W [g]}{10.000 \left[\frac{g}{m^3} \right]} + \frac{W [g]}{\rho_s \left[\frac{g}{m^3} \right]} \right) \cdot 1,25 \quad (55)$$

Tomando en cuenta que la corriente de entrada es de 75 [l/s] y que posee una concentración de cobre de 2 [mg/l], se cumplen las siguientes identidades:

$$F_{A,e} = 75 \left[\frac{l}{s} \right] \cdot \frac{2}{63,5} \left[\frac{mmol}{l} \right] = 2,36 \left[\frac{mmol}{s} \right]$$

$$C_{A,b}(0) = \frac{2}{63,5} \left[\frac{mmol}{l} \right] \cdot \frac{1}{10} \left[\frac{l}{g} \right] = 3,15 \cdot 10^{-3} \left[\frac{mmol}{g} \right]$$

Adicionalmente, de la revisión bibliográfica se tiene que en promedio el área de la corteza es de 0,65 [m²/g] [47, 85] y la densidad de la corteza es de 300 [g/l] [47], por ende se puede estimar el valor de a_c según la siguiente relación:

$$a_c = 0,65 \left[\frac{m^2}{g} \right] \cdot \frac{W [g]}{\text{volumen efectivo del reactor} [m^3]} = 0,65 \cdot \frac{1}{\frac{1}{10.000} + \frac{1}{300.000}} = 6.290 \left[\frac{m^2}{m^3} \right]$$

El coeficiente de transferencia de masa (K_C) está en función del volumen del reactor, ya que a medida que aumenta el volumen del equipo debe aumentar el diámetro del impulsor (en Anexo B se muestra como se obtiene dicho parámetro). Para una velocidad de agitación de 500 [rpm], el coeficiente de transferencia de masa (K_C) se expresa como la ecuación 56.

$$K_C = 0,0004 \cdot W^{1/3} \quad (56)$$

Al incorporar todos estos términos en la Ecuación 52 se obtiene:

$$W = \frac{2,36 \cdot X_A}{\frac{0,0004 \cdot W^{\frac{1}{3}} \cdot 6.290}{4} \cdot \left(\sqrt{4 \cdot 3,15 \cdot 10^{-3} \cdot (1 - X_A) + \frac{0,0004 \cdot W^{\frac{1}{3}} \cdot 6.290}{0,0072 \cdot W^{4,5}}} - \sqrt{\frac{0,0004 \cdot W^{\frac{1}{3}} \cdot 6.290}{0,0072 \cdot W^{4,5}}} \right)^2}$$

El valor de W no puede ser resuelto de forma analítica por lo que se resolvió numéricamente minimizando las diferencia entre el lado derecho de la ecuación con el lado izquierdo. De esta forma se obtiene la masa de corteza para distintas conversiones. Finalmente, a partir de la masa de corteza se estima el volumen del reactor mediante la Ecuación 55.

La **Tabla 37** y **Figura 51** presentan el volumen, masa y tiempo de residencia de un tanque agitado necesario para tratar 75 [l/s] de RIL con 2 [mg Cu/l] en función de la conversión.

Tabla 37: Masa y volumen del reactor CSTR en función de la conversión de adsorción.

Conversión [%]	Masa corteza [kg]	Volumen efectivo [m ³]	Volumen reactor [m ³]
99,99	737,736	7,623	9,529
99,90	13,054	1,349	1,686
95,00	0,665	0,069	0,086
90,00	0,380	0,392	0,049
80,00	0,207	0,021	0,027
70,00	0,139	0,144	0,018
60,00	0,094	0,010	0,012
50,00	0,076	0,008	0,010

El comportamiento del tiempo de residencia en función de la conversión es muy similar a las curvas cinética experimentales, en donde a medida que disminuye el cobre en solución es más lento remover el ion cúprico restante y se requiere más corteza para lograrlo.

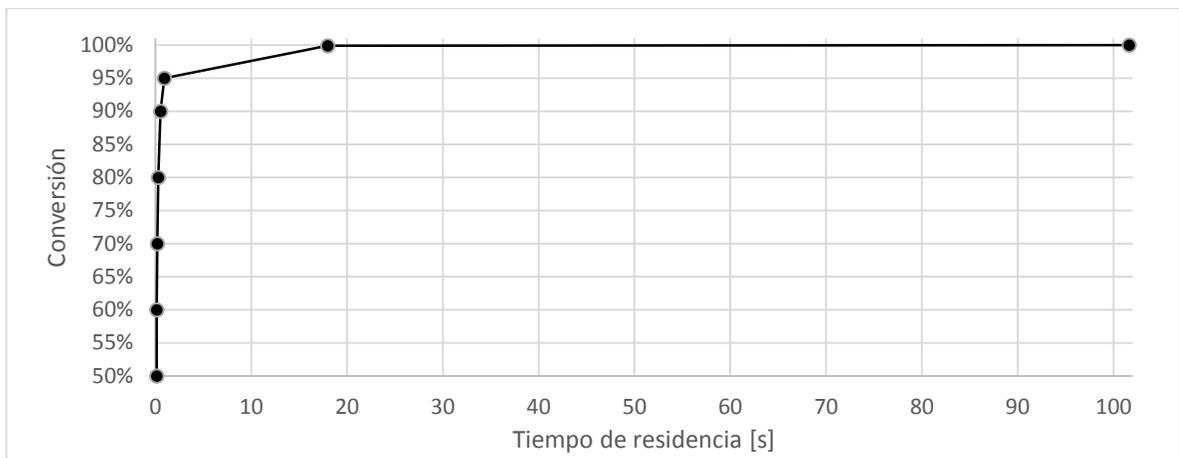


Figura 51: Conversión de adsorción de un CSTR en función del tiempo de residencia cuando se tiene una corriente de entrada de 75 [l/s] y 2 [mg Cu/l].

Para comprobar que la ecuación utilizada entregara resultados coherentes, se determinó el tiempo de residencia necesario para absorber 1[mg/l] con un coeficiente de transferencia de masa igual al experimental ($K_c = 9,271 \cdot 10^{-4}$). El resultado fue un reactor de 166,3 [m³] con un tiempo de residencia de 29,5 [min]. Al comparar el tiempo de residencia de los datos cinéticos experimentales (30 [min]) con el obtenido mediante la ecuación de diseño y el modelo cinético cuando la conversión es completa, se observa que los datos calculados son muy cercanos a los experimentales.

Adicionalmente se varió la concentración inicial de cobre, el área externa de la corteza, el flujo de entrada y la velocidad de agitación para ver si el modelo se comporta según lo esperado y conocer cuál de estos parámetros tiene mayor influencia en el dimensionamiento del reactor.

Si la concentración inicial de cobre es de 1 [mg/l] y 5 [mg/l], se requiere de reactores con volumen de 5,7 [m³] y 19,0 [m³], respectivamente para obtener una conversión completa. Este hecho es coherente con lo esperado ya que al aumentar la concentración inicial del metal en solución, debería requerirse una mayor masa de corteza.

La **Tabla 38** y **Figura 52** muestran el volumen y tiempo de residencia en función de la conversión al variar el área de transferencia externa, lo que varía el parámetro a_c .

Tabla 38: Volumen del reactor CSTR en función de la conversión de adsorción para distintas áreas de transferencia.

Conversión [%]	$a_c = 5.000$ [1/m]	$a_c = 6.290$ [1/m]	$a_c = 7.000$ [1/m]
99,99	11,324	9,529	8,793
99,90	2,004	1,686	1,556
95,00	0,102	0,086	0,079
90,00	0,058	0,049	0,045
80,00	0,032	0,027	0,025
70,00	0,021	0,018	0,017
60,00	0,015	0,012	0,012
50,00	0,011	0,010	0,009

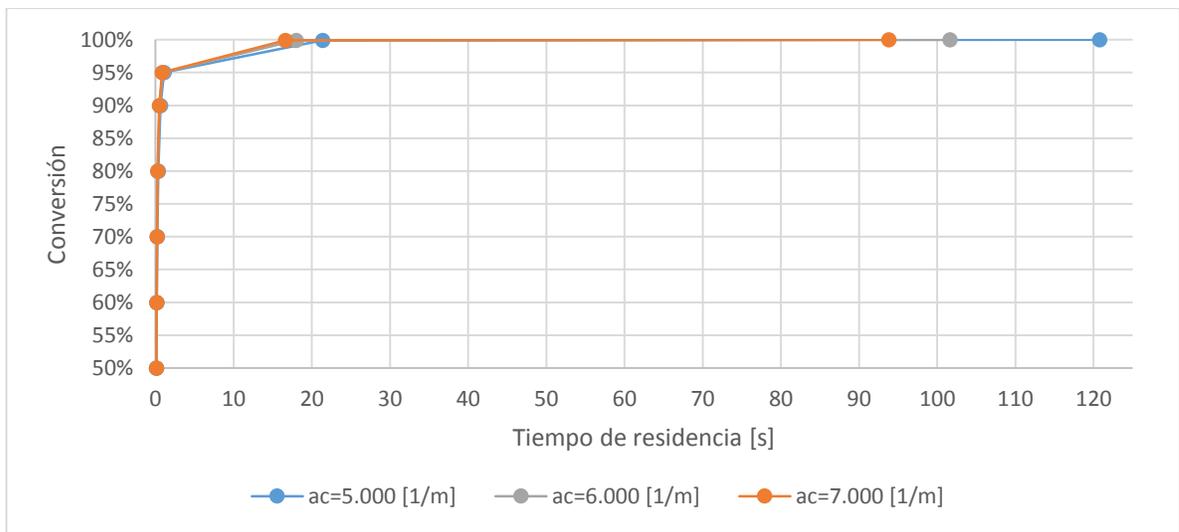


Figura 52: Conversión de adsorción de un CSTR en función del tiempo de residencia para distintos a_c .

El aumento del volumen del reactor y por consiguiente el aumento del tiempo de residencia cuando disminuye el área de transferencia externa es coherente con lo esperado. A medida que disminuye el área de transferencia externa, disminuye la probabilidad de que el ion cúprico alcance la superficie. Para bajas conversiones el aumento de volumen es casi despreciable pero si se quieren lograr altas conversiones es recomendable disminuir el tamaño de la corteza de pino para aumentar el área expuesta. Sin embargo, se debe tener en consideración que el tamaño de la corteza no debe ser muy pequeño de lo contrario no se podrá separar el sustrato del RIL.

La **Tabla 39** y **Figura 53** muestran el volumen y tiempo de residencia en función de la conversión al variar el flujo de entrada.

Tabla 39: Volumen del reactor CSTR en función de la conversión de adsorción para distintos flujos de entrada.

Conversión [%]	<i>flujo</i> = 30 [l/s]	<i>flujo</i> = 75 [l/s]	<i>flujo</i> = 150 [l/s]
99,99	4,785	9,529	16,047
99,90	0,847	1,686	2,839
95,00	0,043	0,086	0,144
90,00	0,025	0,049	0,082
80,00	0,014	0,027	0,045
70,00	0,009	0,018	0,030
60,00	0,007	0,012	0,022
50,00	0,005	0,010	0,016

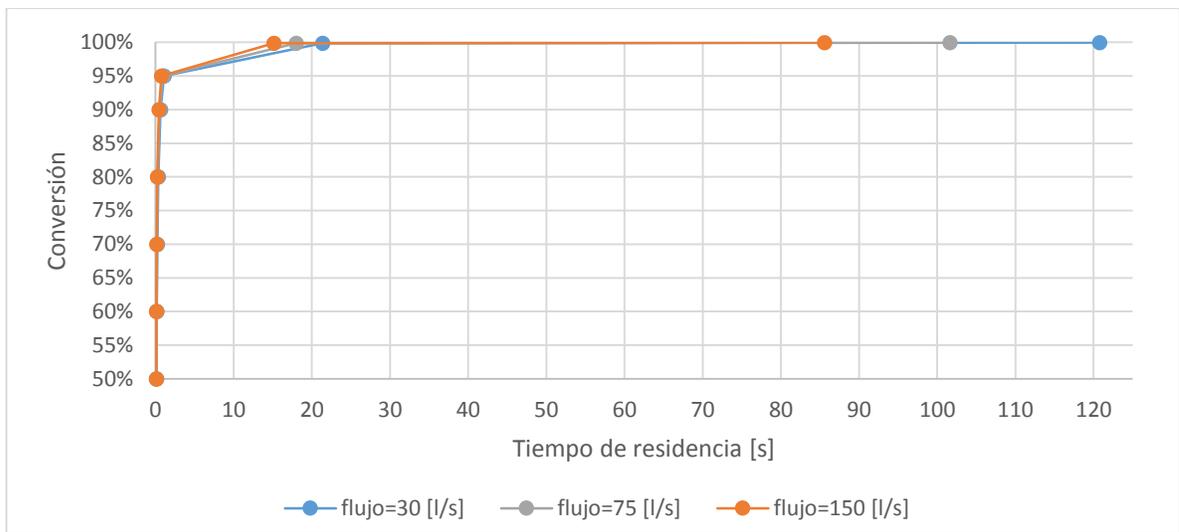


Figura 53: Conversión de adsorción de un CSTR en función del tiempo de residencia para distintos flujos iniciales.

Los resultados indican que el volumen del reactor es directamente proporcional al flujo de entrada y que para bajas conversiones el aumento del volumen no es tan relevante. Adicionalmente se observa que a medida que aumenta el flujo disminuye el tiempo de residencia, ya que con mayores flujos mejora el mezclamiento de los reactantes y se alcanza una conversión completa en un menor tiempo.

La **Tabla 40** y **Figura 54** muestran el volumen y tiempo de residencia en función de la conversión al variar la velocidad de agitación (v_m).

Tabla 40: Volumen del reactor CSTR en función de la conversión de adsorción para distintas velocidades de agitación.

Conversión [%]	$v_m = 200$ [rpm]	$v_m = 500$ [rpm]	$v_m = 800$ [rpm]
99,99	11,830	9,529	8,911
99,90	2,093	1,686	13,797
95,00	0,106	0,086	0,080
90,00	0,061	0,049	0,046
80,00	0,033	0,027	0,025
70,00	0,022	0,018	0,017
60,00	0,016	0,012	0,012
50,00	0,012	0,010	0,009

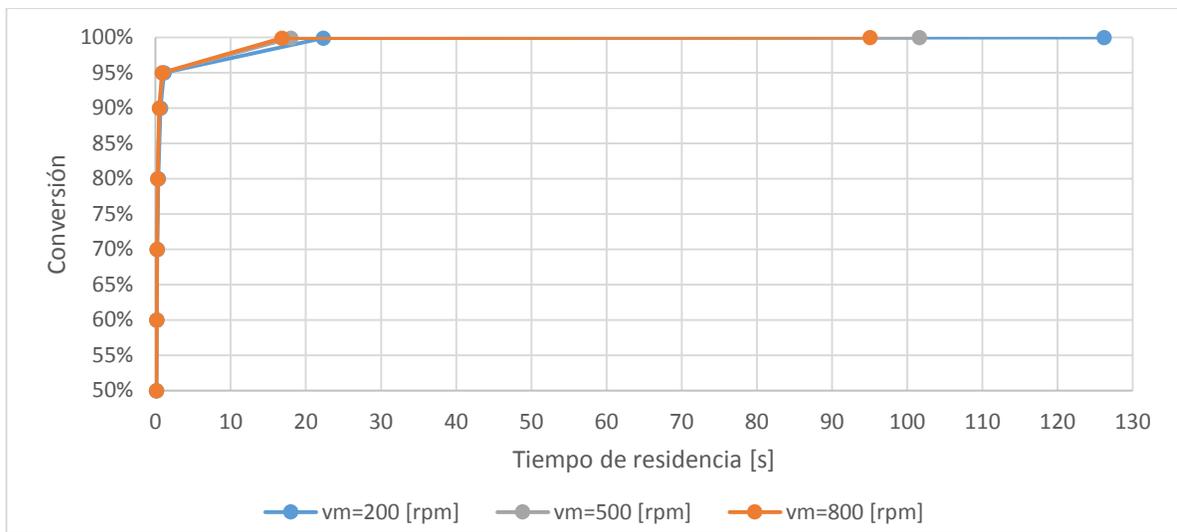


Figura 54: Conversión de adsorción de un CSTR en función del tiempo de residencia para distintas velocidades de agitación.

La **Tabla 40** y **Figura 54** indica que a medida que aumenta la velocidad de agitación, disminuye el volumen del reactor y el tiempo de residencia. Este comportamiento era el esperado porque a cuando aumenta la velocidad de agitación aumenta el coeficiente de transferencia de masa y por ende la transferencia externa es más rápida y se requiere una menor cantidad de corteza para alcanzar altas conversiones.

En general la variación del volumen del tanque agitado continuo se comportó según lo esperado al cambiar la concentración inicial, el área de transferencia externa, el flujo inicial, y la velocidad de agitación, lo cual confirma la correcta representatividad del modelo cinético planteado en la sección anterior (Sección “Modelo de cinética de adsorción de metales”, páginas 93 a 94). De las cuatro variables, la que más influye en la variación del volumen del reactor es la concentración inicial. Esto no es positivo porque da cuenta de que para procesos de neutralización con baja efectividad se requerirán grandes volúmenes de reactores en la planta productiva. Una solución a este problema es no remover la totalidad del cobre en solución sino que dejar concentraciones de remanentes de 0,001 [mg/l] u mayores, ya que actualmente no existen técnicas analíticas que sean capaces de medir tan bajas concentraciones de metales [45] y por ende es poco probable que la ley limite la concentración del metal bajo ese valor.

Adicionalmente, se observa que para alcanzar una conversión completa se requiere grandes cantidades de masa de corteza, lo que aumenta el valor de K_{R2} y por ende disminuye la velocidad de reacción.

6.2. Columna de lecho empacado (PB)

Para calcular la variación del volumen de una columna empacada con la corteza de pino Insigne en función a la conversión del proceso de adsorción, se requiere conocer la masa de corteza necesaria en el proceso. Para eso se utiliza la ecuación de diseño de un reactor de lecho fijo (Ecuación 24), se incorpora el modelo cinético (Ecuación 51) y se saca la primitiva de la integral, obteniéndose la Ecuación 57.

$$\frac{W}{F_{A,e}} \cdot \frac{K_C \cdot a_c \cdot C_{A,b}(0)}{2} = \frac{\Delta_0 \cdot \ln(\Delta_0) - \Delta_0}{\Delta_0} - \frac{(\Delta_t \cdot \ln(\Delta_t) - \Delta_t)}{\Delta_t} \Big|_0^{X_A} \quad (57)$$

donde

$$\Delta_0 = \sqrt{4 \cdot C_{A,b}(0) + \frac{K_C \cdot a_c}{K_{R2}}} - \sqrt{\frac{K_C \cdot a_c}{K_{R2}}} \quad (58)$$

$$\Delta_t = \sqrt{4 \cdot C_{A,b}(0) \cdot (1 - X_A) + \frac{K_C \cdot a_c}{K_{R2}}} - \sqrt{\frac{K_C \cdot a_c}{K_{R2}}} \quad (59)$$

Luego, con la masa de corteza se estima el volumen del reactor mediante la Ecuación 60, la cual asume que la masa de corteza es el 50% del volumen efectivo del reactor y se tiene un factor de seguridad del 20% del volumen efectivo.

$$\text{Volumen del reactor} = \left(\frac{2 \cdot W[g]}{\rho_s \left[\frac{g}{m^3} \right]} \right) \cdot 1,25 \quad (60)$$

Considerando que la corriente de entrada es de 75 [l/s] y que ésta posee una concentración de cobre de 2 [mg/l]; y asumiendo que la porosidad del lecho es de 85% según datos bibliográficos [86], se tiene que:

$$F_{A,e} = 75 \left[\frac{l}{s} \right] \cdot \frac{2}{63,5} \left[\frac{mmol}{l} \right] = 2,36 \left[\frac{mmol}{s} \right]$$

$$C_{A,b}(0) = \frac{2}{63,5} \left[\frac{mmol}{l} \right] \cdot \frac{\text{volumen solución}[l]}{W[g]} = \frac{2}{63,5} \cdot \frac{2 \cdot W \cdot \theta}{\rho_c \cdot W} = 1,78 \cdot 10^{-4} \left[\frac{mmol}{g} \right]$$

De la revisión bibliográfica se conoce que en promedio el área de la corteza es de 0,65 [m²/g] [47, 85], por ende se tiene que:

$$a_c = 0,65 \left[\frac{m^2}{g} \right] \cdot \frac{W [g]}{\text{volumen efectivo del reactor} [m^3]} = 0,65 \cdot \frac{1}{\frac{2}{300.000}} = 9,75 \cdot 10^4 \left[\frac{m^2}{m^3} \right]$$

K_{R2} es un parámetro que varía con el contenido de corteza que está presente en el sistema e incorpora la constante de adsorción, como lo muestra la Ecuación 54, y se expresa en [g corteza/mmol/s].

Además, se asume que el valor de K_C está en función de la velocidad del fluido, lo cual está directamente relacionado con la masa de corteza necesaria en el reactor (en Anexo B se muestra como se obtiene dicho parámetro). La Ecuación 61 expresa dicha relación.

$$K_C = 0,0032 \cdot W^{-1/3} \quad (61)$$

Siguiendo un idéntico procedimiento numérico a lo realizado para resolver la Ecuación 52, se obtiene la masa de corteza para distintas conversiones. Finalmente, a partir de la masa de corteza se estima el volumen del reactor mediante la Ecuación 60.

La **Tabla 41** y **Figura 55** presentan el volumen, masa y tiempo de residencia de un tanque agitados necesario para tratar 75 [l/s] de RIL con 2 [mg Cu/l] en función de la conversión.

Tabla 41: Masa y volumen de la columna en función de la conversión de adsorción.

Conversión [%]	Masa corteza [kg]	Volumen efectivo [m ³]	Volumen reactor [m ³]
99,99	244,226	1,628	2,035
99,90	158,630	1,058	1,322
95,00	45,312	0,302	0,378
90,00	30,528	0,204	0,254
80,00	17,840	0,119	0,149
70,00	11,543	0,077	0,096
60,00	7,664	0,051	0,064
50,00	5,042	0,034	0,042

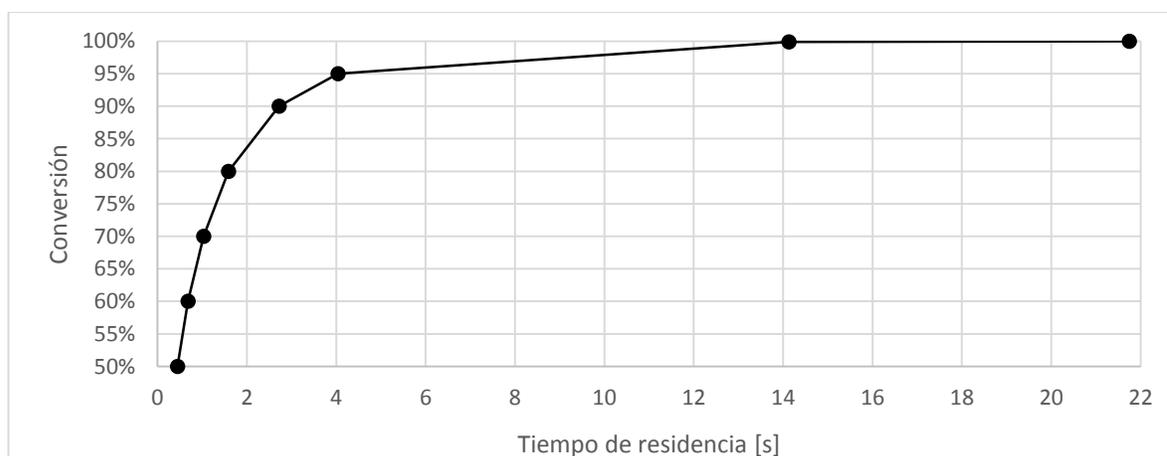


Figura 55: Conversión de adsorción de una columna en función del tiempo de residencia cuando se tiene una corriente de entrada de 75 [l/s] y 2 [mg Cu/l].

La **Tabla 41** y **Figura 55** indican que, al igual que en el caso del CSTR, a medida que aumenta la conversión es más lento adsorber el cobre en solución y se requiere de una mayor cantidad de corteza para lograrlo. Sin embargo, en este último el tiempo de residencia es de 4,6

veces mayor. Esto se debe a que en el CSTR, a medida que transcurre el tiempo, es más difícil que ocurra la difusión del ion cúprico hacia la superficie de la corteza porque disminuye el gradiente de concentración del metal. De esta forma la cinética es más lenta y se requiere de una mayor masa de corteza para lograrlo. En cambio, a lo largo de la columna se mantiene el gradiente de concentración entre el metal en solución y la corteza cargada, por ende la velocidad de reacción es mayor.

Si la concentración inicial de cobre es de 1 [mg/l] o 5 [mg/l], se requiere de reactores con volumen de 1,81 [m³] y 2,35 [m³], respectivamente para obtener una conversión completa. Este hecho es coherente, ya que al aumentar la concentración inicial del metal en solución, debería requerirse una mayor masa de corteza.

La **Tabla 42** y **Figura 56** muestran el volumen y tiempo de residencia en función de la conversión al variar el área de transferencia externa, lo que varía el parámetro a_c .

Tabla 42: Volumen de la columna en función de la conversión de adsorción para distintas áreas de transferencia.

Conversión [%]	$a_c = 8.000$ [1/m]	$a_c = 9.750$ [1/m]	$a_c = 12.000$ [1/m]
99,99	2,738	2,035	1,491
99,90	1,779	1,322	0,968
95,00	0,508	0,378	0,276
90,00	0,342	0,254	0,186
80,00	0,200	0,149	0,109
70,00	0,129	0,096	0,070
60,00	0,086	0,064	0,047
50,00	0,057	0,042	0,031

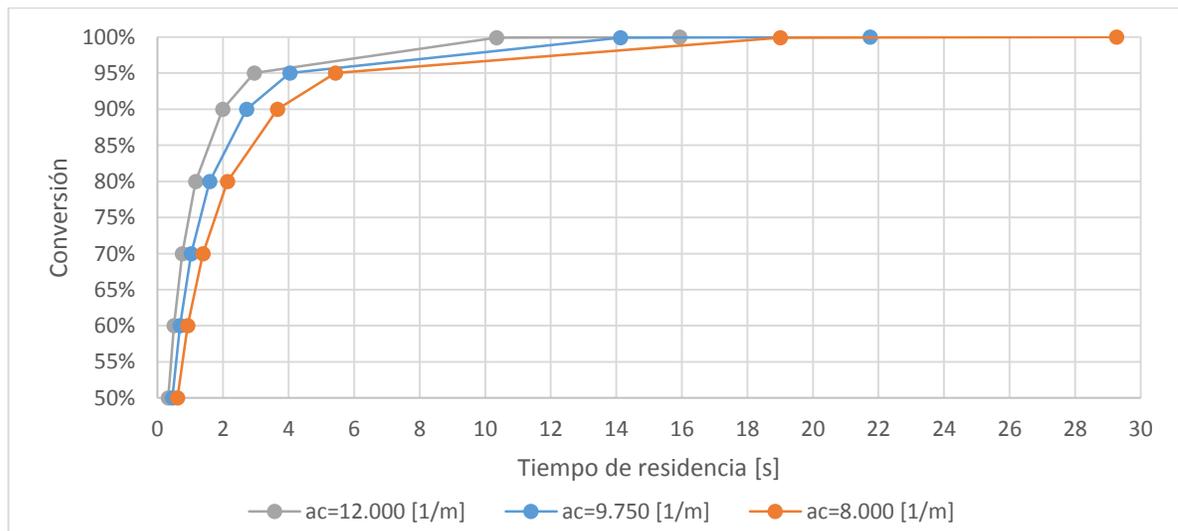


Figura 56: Conversión de adsorción de una columna en función del tiempo de residencia para distintos a_c .

Las **Tabla 42** y **Figura 56** indican que a medida que aumenta el área de transferencia externa disminuye el volumen del reactor y por consiguiente el tiempo de residencia, lo cual se condice con la teoría porque al disminuir el tamaño de la corteza aumenta su área externa y hay más posibilidad de que el ion cúprico se adsorba en un sitio activo.

Cabe mencionar que como el bioadsorbente utilizado está compuesto por fibras, para aumentar el a_c se requerirá una disminución de tamaño importante o quizás nunca se alcancen a_c muy distintos a $9.750 [1/m]$, porque al disminuir el tamaño de una fibra el aumento de área externa podría ser poco significativo.

La **Tabla 43** y **Figura 57** muestran el volumen y tiempo de residencia en función de la conversión al variar el flujo de entrada.

Tabla 43: Volumen de la columna en función de la conversión de adsorción para distintos flujos de entrada.

Conversión [%]	<i>flujo = 30 [l/s]</i>	<i>flujo = 75 [l/s]</i>	<i>flujo = 150 [l/s]</i>
99,99	1,042	2,035	3,340
99,90	0,677	1,322	2,170
95,00	0,193	0,378	0,620
90,00	0,130	0,254	0,417
80,00	0,076	0,149	0,244
70,00	0,049	0,096	0,158
60,00	0,033	0,064	0,105
50,00	0,022	0,042	0,069

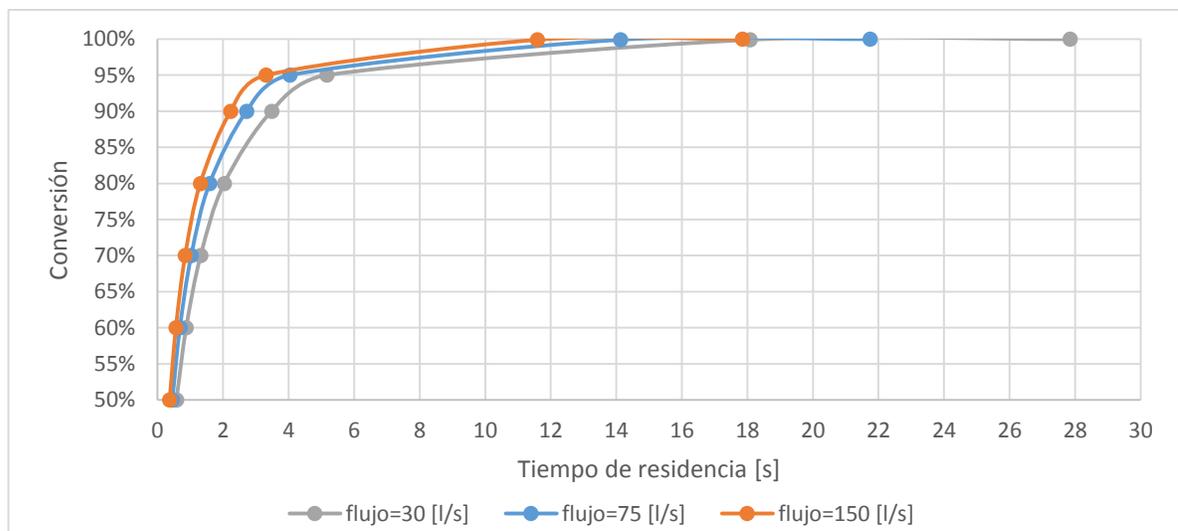


Figura 57: Conversión de adsorción de una columna en función del tiempo de residencia para distintos flujos iniciales.

Los resultados indican que el volumen del reactor es directamente proporcional al flujo de entrada y que al aumentar el flujo de entrada el tiempo de residencia disminuye, al igual que en el CSTR.

En general, la variación del volumen de la columna se comportó según lo esperado al cambiar la concentración inicial, el área de transferencia externa y el flujo inicial, lo cual confirma la representatividad del modelo cinético planteado en la sección anterior. De las tres variables, la que más influye en la variación del volumen del reactor el flujo de entrada.

Los tamaños obtenidos para cada reactor hacen posible implementar el proceso de adsorción a escala industrial y no ocupar mucho espacio en ello. Sin embargo se debe tener en

consideración que el tamaño del equipo está directamente relacionado con las condiciones operacionales bajo las que se quiera trabajar.

Al comparar la variación de volumen de ambos reactores en función de la conversión, se observa que sobre conversiones del 95% se obtienen menores volúmenes de reactor y tiempos de residencia en la columna que en el CSTR; sin embargo para conversiones más bajas se requieren menores volúmenes y tiempos de residencia en un tanque agitado continuo. La **Figura 58** muestra dicho comportamiento.

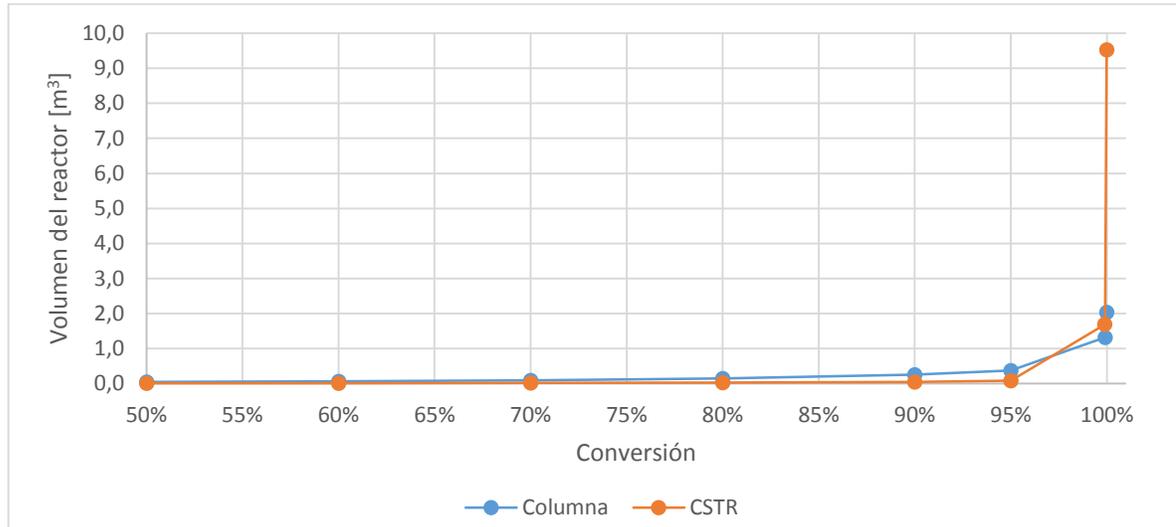


Figura 58: Volumen de un reactor CSTR y una columna en función de la conversión para tratar 75 [l/s] de RIL con una concentración inicial de cobre de 2 [mg/l]. El CSTR se agita a 500 [rpm] y posee un a_c de 6.290[1/m], y la columna posee un a_c de 9.750 [1/m].

Además, para conversiones igual o menores a 99,9%, en todos los casos evaluados se utilizan menores cantidades de corteza de pino Insigne en el CSTR que en la columna empacada.

Conclusiones

A partir del trabajo realizado en esta memoria se puede concluir sobre la caracterización de las soluciones contaminadas, la neutralización, el proceso de adsorción en sistemas batch y continuo y la flotación de corteza como método de separación.

Caracterización de soluciones contaminadas

Las bajas concentración de cobre en una solución acuosa de sulfato con o sin presencia de cloro se pueden monitorear usando espectrofotometría UV-visible según el siguiente método:

1. Obtener el espectro de absorción para soluciones con distintas concentraciones de cobre, haciendo un barrido entre 190 y 800 [nm] en el espectrofotómetro UV-visible.
2. Graficar los espectros y seleccionar las longitudes de onda bajo las cuales se forman peaks. Específicamente en soluciones acuosas de sulfato entre pH 3,0 y 6,0 se puede medir el cobre en $\lambda=219$ [nm], y entre pH 7,0 y 8,0 se puede medir el cobre en $\lambda=192$ [nm]. En soluciones de sulfato-cloro entre pH 3,0 y 6,0 se puede medir el cobre en $\lambda=233$ [nm], y entre pH 7,0 y 8,0 se puede medir el cobre en $\lambda=221$ [nm]. En soluciones acuosas de sulfato-cloro-taninos a pH 7,0 se puede medir cobre en $\lambda=195$ [nm].
3. Para las longitudes de onda seleccionadas, construir gráficos de absorbancia versus concentración para encontrar una función que relacione estos dos parámetros.

Neutralización

La neutralización de soluciones contaminadas con cobre (II) disuelto no permite llegar a la concentración de descarte permitida por la normativa vigente (1 [mg Cu/l]) luego de un tiempo de 2,5 [h]. La mínima concentración de cobre que se alcanzó en el RIL con la neutralización fue de 1,9 [mg/l] a pH 8, que es un 100% mayor que la concentración máxima permitida.

La presencia de agentes complejantes del metal, como iones cloruro, en la solución contaminada estabiliza el cobre aún más en el estado soluble. A pH 7 aumento la solubilidad del metal en un 5,6%, mientras que a pH 8 aumento en 1,4%.

Absorción en sistemas batch

La adsorción de cobre sobre corteza de pino Insigne, en presencia de iones cloruros, sobre el pH de hidrólisis y precipitación del metal, es capaz de remover todo el cobre en solución para soluciones con concentración inicial de 0,94 [mg/l].

Preliminarmente, a escala de laboratorio, las condiciones operacionales que optimizan la adsorción de metales pesados, en términos cinéticos y económicos, en una columna con reciclo completo es trabajar con un empaque compuesto por 50% corteza y 50% cuarzo [v/v] y un flujo de entrada de 1,9 [l/h], mientras que en un tanque agitado es agregar una densidad de pulpa de 10,31 [g corteza/l] y agitar a 500 [rpm]. Cabe destacar que para ambos sistemas se trabajó a 25°C, la corteza se pretrató y tenía una granulometría entre 1 y 06 [mm].

En sistemas batch, la cinética experimental de adsorción fue entre 30 y 60 [min] más rápida en tanques agitados que en columnas con reciclo, lo que se atribuye a problemas de transferencia del ion cúprico desde el seno del fluido a la superficie efectiva disponible del material.

Adsorción en sistemas continuos

En términos fluidodinámicos, el tanque agitado continuo es capaz de tratar una mayor cantidad de RILes que la columna, ya que el flujo en este último reactor está limitado por el lecho que lo compone.

La relación de corteza-cuarzo que maximiza el flujo y capacidad de remoción del proceso de adsorción es de 50/50 [% v/v].

El modelo cinético propuesto para bajas concentraciones de cobre en solución (Ecuación 51), que incorpora la difusión externa a la cinética de adsorción, al ajustarse a las cinéticas experimentales obtuvo SEC y SECM pequeños, un coeficiente de Pearson igual o mayor a 0,98 y al aplicarse a las ecuaciones de diseño de cada reactor se obtuvieron comportamientos consistentes con lo esperado.

En procesos de adsorción diseñados en continuo, conceptualmente, para conversiones sobre el 95% se requieren menores volúmenes de reactor y tiempos de residencia en una columna, mientras que para conversiones más bajas se requieren volúmenes y tiempos de residencia en un tanque agitado continuo.

Separación de la solución y la corteza cargada

La flotación se presenta como un buen sistema para separar la corteza de los RILes limpios. Sin embargo, es necesario agregar un segundo proceso de separación para remover la totalidad de la corteza en solución. La condición operacional que optimizan el proceso es agregarle una concentración de 8,96 [g/l] de espumante del tipo matfroth 355.

Recomendaciones

Para desarrollar de manera más completa el proceso de remoción de metales utilizando corteza de Pino Radiata D. Don, es necesario repetir los experimentos realizados en esta memoria pero con RILes reales, para estudiar la interacción de distintos metales influye en los procesos de precipitación, adsorción y flotación. Para realizar este procedimiento es necesario estudiar previamente si se pueden medir los distintos metales con espectrofotometría UV-visible y comparar dichas mediciones con resultados ICPM, hacerle test de envejecimiento al RIL real, y ver qué proceso de separación sólido-liquido es capaz de remover los hidróxidos metálicos en solución.

Adicionalmente, se recomienda hacer pruebas experimentales en columnas sin recirculación, para medir el tiempo de ruptura de la columna (lapso que transcurre cuando la concentración del adsorbato llegue al 10% de la concentración inicial) y conocer cada cuanto tiempo es necesario cambiar el lecho.

También se recomienda incluir los costos operacionales asociados a las operaciones accesorias a la adsorción (flotación de corteza y separación de cuarzo-corteza) y costos de capital para estimar de manera más certera qué proceso es menos costoso. De esta manera se podrá evaluar bajo qué escenarios se podría implementar este proceso de remoción de metales. Para realizar los flujos de cajas es necesario fijarse una capacidad de tratamiento y tener claros los equipos que mejor se ajustan a los procesos accesorios de la adsorción, los costos de transporte de la corteza y en qué condiciones se transporta dicho material.

En cuanto al proceso de flotación, hay que tener en cuenta que si los RILes provienen de relaves mineros, habrá una presencia de espumantes en la solución antes del proceso de flotación, por lo que sería de suma utilidad hacer experimentos con RILes reales para ver si agregándole 2 [ml] de espumante por cada 248 [ml] de solución se cumple con la norma.

Además, sería interesante evaluar si es posible filtrar la corteza remanente del proceso de flotación o es necesario buscar otro proceso de separación más eficiente y/o menos costoso. Para eso se recomienda hacer pasar por diferentes medios filtrantes (papel filtro, fieltro, gravilla de cuarzo, etc.) el RIL tratado con un 20% de la corteza inicial.

Nomenclatura

\bar{A}	: constante de Debye Hückel	[l ^{1/2} /mol ^{1/2}]
a_c	: área externa de la corteza por volumen del reactor	[m ² /m ³]
$C_{A,s}(0)$: moles de ion cúprico en la superficie por gramo de adsorbente en el inicio	[mmol/g]
$C_{A,s}(t)$: moles de ion cúprico en la superficie por gramo de adsorbente en un tiempo t	[mmol/g]
$C_{A,s}(e)$: moles de ion cúprico en la superficie por gramo de adsorbente en el equilibrio	[mmol/g]
$C_{A,b}(t)$: moles de ion cúprico en el bulk por gramo de adsorbente en un tiempo t	[mmol/g]
C_B	: concentración molar del cromóforo B	[mol/l]
C_s	: concentraciones de cada especie s	[mol/l]
D	: coeficiente de difusión del ion cúprico en la solución	[m ² /s]
d_p	: diámetro de partícula equivalente	[m]
d_i	: diámetro impulso	[m]
$d_{reactor}$: Diámetro reactor	[m]
$F_{A,e}$: flujo molar de A a la entrada del reactor	[mol/s]
$F_{A,s}$: flujo molar de A a la entrada del reactor	[mol/s]
G	: energía de Gibbs	[J/mol]
g	: aceleración de gravedad	[m/s ²]
H	: entalpía	[J/mol]
h	: altura	[m]
I_C	: fuerza iónica	[mol/l]
I_λ	: intensidad del haz emergente de la muestra	[Cd]
$I_{\lambda,0}$: intensidad del haz incidente en la muestra	[Cd]
K_C	: coeficiente de transferencia de masa	[m/s]
$K_{difusivo}$: constante de velocidad de difusión intraparticula	[mmol/g/min ^{1/2}]
K_{dif-rx}	: coeficiente de adsorción cuando la etapa limitante es tanto la difusión como la reacción	[m ³ /s]
K_{R1}	: constante cinética de pseudo primer orden	[1/s]
K_{R2}	: constante cinética de pseudo segundo orden	[g/mmol/s]
L	: largo de la cañería	[m]
l	: longitud recorrida por el haz de luz en la muestra	[m]
P	: presión	[Pa]
q_t	: moles adsorbidos por gramo de adsorbente en un tiempo t	[mmol/g]
q_e	: moles adsorbidos por gramo de adsorbente en el equilibrio	[mmol/g]
R	: constante de los gases ideales	[Pa·m ³ /mol/K]
R_A	: velocidad de reacción	[mol/s/g]
r_0	: radio del adsorbente	[mm]
S	: entropía	[J/K]
T	: temperatura	[K]
t	: tiempo	[min]
V	: volumen	[m ³]
v	: velocidad del fluido en la sección considerada	[m/s]
v_m	: velocidad del motor	[rps]

W	: masa de catalizador	[g]
W_A	: flujo molar de A	[mol/s/m ²]
A	: absorbancia	
A_λ	: absorbancia a una cierta longitud de onda	
C_D	: coeficiente de arrastre	
dV	: elementos diferencial de volumen reactor	
dW	: elementos diferencial de masa de catalizador	
f	: coeficiente de fricción	
$k_{contracción}$: coeficiente de contracción	
K_f	: constante de formación	
R_e	: número de Reynolds	
S_c	: número de Schmidt	
X_A	: conversión de A	
z_s	: número de carga de cada especie s	
z_-, z_+	: número de carga negativo o positivo de cada especie	
α	: velocidad inicial de adsorción	[mmol/g/min]
β	: término relacionado con la superficie cubierta y la energía de activación por quimisorción	[mmol/g]
γ	: coeficiente de actividad de Debye Hückel	
ε_λ	: absortividad molar, cantidad de radiación que absorbe a una longitud de onda determinada por unidad de concentración	[l/mol/cm]
θ	: porosidad del lecho de partículas	
ρ_m	: densidad de la mezcla	[kg/m ³]
ρ_s	: densidad del sólido	[kg/m ³]
ρ_f	: densidad del fluido	[kg/m ³]
φ	: factor de forma	
μ	: viscosidad del fluido	[kg/m/s]
μ_m	: viscosidad de la mezcla	[kg/m/s]
μ_a	: viscosidad del agua	[kg/m/s]

Bibliografía

1. Dharmappa, H., M. Sivakumar, and R. Singh, *Wastewater characteristic management and reuse in mining & minerals processing industries*, in *Wastewater recycle, reuse and reclamation*. 2004. p. 468.
2. Meunier, N., J.F. Blais, and R.D. Tyagi, *Selection of a natural sorbent to remove toxic metals from acidic leachate produced during soil decontamination*. Hydrometallurgy, 2002. **67**(1-3): p. 19-30.
3. Gaballah, I. and G. Kilbertus, *Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks*. Journal of Geochemical Exploration, 1998. **62**(1-3): p. 241-286.
4. CEPAL and Gobierno de Chile, *La economía del cambio climático en Chile*. 2012: p. 134.
5. Gobierno de Chile, *Decreto 46. Norma de emisión de residuos líquidos a aguas subterráneas*, M.d.M. Ambiente, Editor 2002, Ministerio Secretaría General de la Presidencia: Santiago, Chile.
6. Gobierno de Chile, *Decreto 90. Norma de Emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales*, M.d.M. Ambiente, Editor 2001, Ministerio Secretaría General de la Presidencia: Santiago, Chile.
7. Comisión Chilena del cobre, C. *Análisis comparativo de normativas de descarga de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales*. 2008. 50.
8. Government of Australia, *Australian and New Zealand guidelines for fresh and marine water quality*, in *Volume 1: The guidelines 2000*: Australia.
9. Government of Canada, *Metal mining effluent discharge regulation*, 2002: Canada.
10. Government of United States, *U.S Code of Federal Regulations 40*, in *Part 440: Ore mining and dressing point source 2003*: United States.
11. Zhang, D.Q., et al., *Application of constructed wetlands for wastewater treatment in developing countries: A review of recent developments (2000-2013)*. Journal of Environmental Management, 2014. **141**(0): p. 116-131.
12. López, E., O. Aduvire, and D. Baretino, *Tratamientos pasivos de drenajes ácidos de mina: estado actual y perspectivas de futuro*. 2002: p. 21.
13. Wu, S., et al., *Development of constructed wetlands in performance intensifications for wastewater treatment: A nitrogen and organic matter targeted review*. Water Research, 2014. **57**(0): p. 40-55.
14. Wu, H., et al., *A review on the sustainability of constructed wetlands for wastewater treatment: Design and operation*. Bioresource Technology, 2015. **175**(0): p. 594-601.

15. Tünay, O. and N.I. Kabdaşlı, *Hydroxide precipitation of complexed metals*. Water Research, 1994. **28**(10): p. 2117-2124.
16. Mirbagheri, S.A. and S.N. Hosseini, *Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse*. Desalination, 2005. **171**(1): p. 85-93.
17. Fu, F. and Q. Wang, *Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review*. Journal of Environmental Management, 2011. **92**(3): p. 407-418.
18. Özverdi, A. and M. Erdem, *Cu(II), Cd(II) and Pb(II) adsorption from aqueous solutions by pyrite and synthetic iron sulphide*. Journal of Hazardous Materials, 2006. **137**(1): p. 626-632.
19. Weber, W.J. and J.C. Morris, *Kinetics of adsorption on carbon from solution*. Journal of the Sanitary Engineering Division 1963. **89**: p. 31-60.
20. Kang, S.-Y., et al., *Competitive adsorption characteristics of Co²⁺, Ni²⁺, and Cr³⁺ by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater*. Chemosphere, 2004. **56**(2): p. 141-147.
21. Bailey, S.E., et al., *A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals*. Water Research, 1999. **33**(11): p. 2469-2479.
22. Jusoh, A., et al., *A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead*. Desalination, 2007. **206**(1-3): p. 9-16.
23. Dialynas, E. and E. Diamadopoulos, *Integration of a membrane bioreactor coupled with reverse osmosis for advanced treatment of municipal wastewater*. Desalination, 2009. **238**(1-3): p. 302-311.
24. Mohammadi, T., A. Razmi, and M. Sadrzadeh, *Effect of operating parameters on Pb²⁺ separation from wastewater using electrodialysis*. Desalination, 2004. **167**(0): p. 379-385.
25. Mohammadi, T., et al., *Modeling of metal ion removal from wastewater by electrodialysis*. Separation and Purification Technology, 2005. **41**(1): p. 73-82.
26. Ullah, A., et al., *Phytoremediation of heavy metals assisted by plant growth promoting (PGP) bacteria: A review*. Environmental and Experimental Botany, 2015. **117**(0): p. 28-40.
27. Senanayake, G., *Chloride assisted leaching of chalcocite by oxygenated sulphuric acid via Cu(II)-OH-Cl*. Minerals Engineering, 2007. **20**(11): p. 1075-1088.
28. Casas, J.M., F. Alvarez, and L. Cifuentes, *Aqueous speciation of sulfuric acid-cupric sulfate solutions*. Chemical Engineering Science, 2000. **55**(24): p. 6223-6234.
29. Paulson, A.J. and D.R. Kester, *Copper(II) ion hydrolysis in aqueous solution*. Solution Chemistry, 1980. **9**: p. 9.

30. Zouboulis, A.I., K.A. Kydros, and K.A. Matis, *Adsorbing Flotation of Copper Hydroxo Precipitates by Pyrite Fines*. Separation Science and Technology, 1992. **27**(15): p. 2143-2155.
31. Winand, R., *Chloride hydrometallurgy*. Hydrometallurgy, 1991. **27**(3): p. 285-316.
32. Fontana, A., J. Van Muylder, and R. Winand, *Etude spectrophotometrique de solutions aqueuses chlorurees de chlorure cuivreux, a concentrations elevees*. Hydrometallurgy, 1983. **11**(3): p. 297-314.
33. Cote, G., et al. *Modelling of extraction equilibrium for copper(II) extraction by pyridinecarboxylic acid esters from concentrated chloride solutions at constant water activity and constant total concentration of ionic or molecular species dissolved in the aqueous solution*. Solvent Extraction and Ion Exchange, 1994. **12**.
34. Castellan, G.W., *Físico-Química*. 1981: Livros Técnicos e Científicos.
35. Consejo del medio ambiente, *Técnicas de prevención en la generación de suelos contaminados: la gestión de los residuos peligrosos*. Tratamientos fisicoquímicos. Vol. 1. 2000: Junta de Andalucía, Consejería de Medio Ambiente. 21.
36. Klein, R.C., *Research laboratory wastewater neutralization systems*. Journal of Chemical Health and Safety, 2006. **13**(2): p. 15-18.
37. Baltpurvins, K.A., et al., *Effect of electrolyte composition on zinc hydroxide precipitation by lime*. Water Research, 1997. **31**(5): p. 973-980.
38. Ghosh, P., A.N. Samanta, and S. Ray, *Reduction of COD and removal of Zn(2+) from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation*. Desalination, 2011. **266**(1-3): p. 213-217.
39. Chen, Q., et al., *Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: Sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide*. Water Research, 2009. **43**(10): p. 2605-2614.
40. Guo, Z.-R., et al., *Enhanced chromium recovery from tanning wastewater*. Journal of Cleaner Production, 2006. **14**(1): p. 75-79.
41. Candal, R.J., A.E. Regazzoni, and M.A. Blesa, *Precipitation of copper(II) hydrous oxides and copper(II) basic salts*. Journal of Materials Chemistry, 1992. **2**(6): p. 657-661.
42. Demirbas, A., *Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **157**(2-3): p. 220-229.
43. Treybal, R.E., *Operaciones de transferencia de masa*, ed. s. edición. Vol. 1. Estados Unidos: McGraw-Hill. 865.
44. Brown, T.L., et al., *Química, la ciencia central*. Novena edición ed. Vol. 1. 2004, México. 1152.

45. Atkins, P., et al., *Química inorgánica*. Cuarta edición ed. 2006. 822.
46. Ho, Y.S. and G. McKay, *Pseudo-second order model for sorption processes*. Process Biochemistry, 1999. **34**(5): p. 451-465.
47. Blázquez, G., et al., *Evaluation and comparison of the biosorption process of copper ions onto olive stone and pine bark*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2011. **17**(5-6): p. 824-833.
48. Munagapati, V.S., et al., *Biosorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) by Acacia leucocephala bark powder: Kinetics, equilibrium and thermodynamics*. Chemical Engineering Journal, 2010. **157**(2-3): p. 357-365.
49. Nehrenheim, E. and J.P. Gustafsson, *Kinetic sorption modelling of Cu, Ni, Zn, Pb and Cr ions to pine bark and blast furnace slag by using batch experiments*. Bioresource Technology, 2008. **99**(6): p. 1571-1577.
50. Montes, G., F. Valenzuela, and S. Montes, *The application of diffusion-reaction mixed model to asses the best experimental conditions for bark chemical activation to improve heavy metals adsorption*, in *Enviromental Earth Scienes*2006. p. 22.
51. Cheung, C.W., J.F. Porter, and G. McKay, *Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char*. Water Research, 2001. **35**(3): p. 605-612.
52. Özacar, M. and İ.A. Şengil, *A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust*. Process Biochemistry, 2005. **40**(2): p. 565-572.
53. Ng, J.C.Y., W.H. Cheung, and G. McKay, *Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan*. Chemosphere, 2003. **52**(6): p. 1021-1030.
54. Waite, T.R., *theoretical tratment of the kinetics of diffusion-limited reactions*. Physical review, 1957. **107**: p. 13.
55. McCabe, W.L., J.C. Smith, and P. Harriott, *Operaciones unitarias en ingeniería química*. Cuarta edición ed. Vol. 1. 1998, España: McGraw-Hill. 1121.
56. Laskowski, J., *Fundamentos fisicoquímicos de la mineralurgia*. 1974: Universidad de Concepción.
57. Babel, S. and T.A. Kurniawan, *Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review*. Journal of Hazardous Materials, 2003. **97**(1-3): p. 219-243.
58. Comición Nacional de Energía, C., I. Instituto Forestal, and G. Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit, *Disponibilidad de residuos madereros*, M.d. Energía, Editor 2007, Gobierno de Chile Santiago, Chile. p. 120.
59. U.S departament of agriculture, Forest Service, and Forest products laboratory, *Bark and its possible uses*, 1971: Wisconsin. p. 56.

60. Saarela, K.E., et al., *Elemental analyses of pine bark and wood in an environmental study*. Science of The Total Environment, 2005. **343**(1–3): p. 231-241.
61. Harju, L., et al., *Environmental monitoring of trace elements in bark of Scots pine by thick-target PIXE*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2002. **189**(1–4): p. 163-167.
62. Mantanis, G.I., R.A. Young, and R.M. Rowell, *Swelling of wood, Part I: Swelling in water* wood science and Technology, 1994: p. 119-134.
63. Mantanis, G.I., R.A. Young, and R.M. Rowell, *Swelling of wood, Part III: Effect of temperature and extractives on rate and maximum Swelling*. Holzforschung, 1995. **49**: p. 239-248.
64. Palma, G., J. Freer, and J. Baeza, *Removal of metal ions by modified Pinus radiata bark and tannins from water solutions*. Water Research, 2003. **37**(20): p. 4974-4980.
65. Al-Asheh, S., et al., *Predictions of binary sorption isotherms for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data*. Chemosphere, 2000. **41**(5): p. 659-665.
66. Reddy, B.R., N. Mirghaffari, and I. Gaballah, *Removal and recycling of copper from aqueous solutions using treated Indian barks*. Resources, Conservation and Recycling, 1997. **21**(4): p. 227-245.
67. Fogler, S.H., *Elements of chemicals reaction engineering*, N.R. Amundson, Editor 2005, Prentice hall professional technical reference: Massachusetts, Unites States. p. 1112.
68. Universidad de Alicante, *Mecánica de fluidos: Operaciones de separación sólido-fluido*, 2011. p. 34.
69. Vázquez, G., et al., *Adsorption of heavy metal ions by chemically modified Pinus pinaster bark*. Bioresource Technology, 1994. **48**(3): p. 251-255.
70. Pathania, D., K. Rana, and D. Singh, *Chemical modified bark for Cu (II) sorption from aqueous solution*. Chemical modified bark for Cu (II) sorption from aqueous solution, 2009: p. 7.
71. Randall, J.M., Hautala, E., Waiss, A.C., Jr., Kuhnle, J., *Removing heavy metal ions from water.*, in *Brevet U.S1975*: United States.
72. Kaverzina, T.P., B.N. Filatov, and N.S. Vishnevskaya, *Recovery of chemicals from spent liquor by electro-dialysis in presence of anion exchanger*, in *SU1989*.
73. Hirabayashi, Y. and T. Murayama, *Wood-derived adsorbents for mercury ion*, 1978: Japan. p. 3.
74. Yuasa, M., et al., *Filter material from waste wood for waste water treatment*, 1975: Japan. p. 3.

75. Gaballah, I., et al., *Adsorption des métaux, depollution of industrial effluents*, 1992: France. p. 46.
76. Universidad de Oviedo *Espectrofotometría de absorción visible-UV: Complejos de cobre [Cu(H₂O)₄]⁺² y [Cu(NH₃)₄]⁺²*. 2005. 8.
77. Merck. *Ficha de seguridad ácido sulfurico*. 2015; Available from: https://www.merckmillipore.com/CL/es/product/%C3%81cido-sulf%C3%BArico-95-97%25,MDA_CHEM-100731.
78. Merck. *Ficha de seguridad de cloruro de sodio* 2015; Available from: http://www.merckmillipore.com/CL/es/product/Cobre%28II%29-sulfato-pentahidrato,MDA_CHEM-102790#anchor_MSD.
79. Merck. *Ficha de seguridad de sulfato de cobre pentahidratado*. 2015; Available from: http://www.merckmillipore.com/CL/es/product/Cobre%28II%29-sulfato-pentahidrato,MDA_CHEM-102790#anchor_MSD.
80. Merck. *Ficha de seguridad de hidróxido de sodio*. 2015; Available from: http://www.merckmillipore.com/CL/es/product/brazil/hidroxido-de-sodio,MDA_CHEM-109137.
81. Fripiat, J., J. Chaussidon, and A. Jelli, *Chimie-physique des phénomènes de surface*. 1971: Masson et Cie Editeurs.
82. granada, U.d. *Diseño de sistema de tuberías y cálculo de las bombas*. 2005.
83. Donmez, G. and Z. Aksu, *Removal of chromium(VI) from saline wastewaters by Dunaliella species*. *Process Biochemistry*, 2002. **38**(5): p. 751-762.
84. Göksungur, Y., S. Üren, and U. Güvenç, *Biosorption of cadmium and lead ions by ethanol treated waste baker's yeast biomass*. *Bioresource Technology*, 2005. **96**(1): p. 103-109.
85. Brás, I., et al., *Sorption of pentachlorophenol on pine bark*. *Chemosphere*, 2005. **60**(8): p. 1095-1102.
86. Hernández-Apaolaza, L. and F. Guerrero, *Comparison between pine bark and coconut husk sorption capacity of metals and nitrate when mixed with sewage sludge*. *Bioresource Technology*, 2008. **99**(6): p. 1544-1548.
87. Borrmann, T., et al., *Nano-structured calcium silicate as sorbent in a study of artificial mining waste*. *International Journal of Environment and Waste Management*, 2011. **8**.

Anexos

1. Anexo A: Datos bibliográficos

Tabla 44: Límites máximos de metales pesados permitidos por el D.S. 90/00 para la Descarga de Riles a Cuerpos de Agua Superficiales [6].

Elementos	Ríos SCD ⁸ [mg/l]	Ríos CCD ⁹ [mg/l]	Lagos [mg/l]	Mar DZP ¹⁰ [mg/l]	Mar FZP ¹¹ [mg/l]
Aluminio	5,00	10,0	1,00	1,00	10,0
Arsénico	0,50	1,0	0,10	0,20	0,5
Boro	0,75	3,0	-	-	-
Cadmio	0,01	0,3	0,02	0,02	0,5
Cianuro	0,20	1,0	0,50	0,50	1,0
Cloruros	400	2.000	-	-	-
Cobre total	1	3	0,1	1	3
Cromo hexavalente	0,05	0,2	0,2	0,2	0,5
Cromo total	-	-	2,5	2,5	10
DBO ₅ [mg O ₂ /l]	35	300	35	60	-
Estaño	-	-	0,5	0,5	1
Fósforo	10	15	2	1,5	-
Fluoruro	1,5	5	1	5	6
Hidrocarburos fijos	10	50	-	-	-
Hidrocarburos totales	-	-	5	10	20
Hidrocarburos volátiles	-	-	-	1	2
Hierro disuelto	5	10	2	10	-
Manganeso	0,3	3	0,5	2	4
Mercurio	0,001	0,01	0,005	0,005	0,02
Molibdeno	1	2,5	0,07	0,1	0,5
Níquel	0,2	3	0,5	2	4
Nitrógeno total	50	75	-	50	-
Pentaclorofenol	0,009	0,01	-	-	-
pH	6,0 - 8,5	6,0 - 8,5	6,0 - 8,5	6,0 - 9,0	5,5 - 9,0
Plomo	0,05	0,5	0,2	0,2	1
Selenio	0,01	0,1	0,01	0,01	0,03
Sólidos sedimentables	-	-	5	5	50 - 20
Sólidos suspendidos	80	300	80	100	-
Sulfatos	1.000	2.000	1.000	-	-
Sulfuros	1	10	1	1	5
Tetracloroetano	0,04	0,4	-	-	-
Tolueno	0,7	7	-	-	-
Triclorometano	0,2	0,5	-	-	-
Xileno	0,5	5	-	-	-
Zinc	3	20	5	5	5

⁸ Ríos sin capacidad de dilución.

⁹ Ríos con capacidad de dilución.

¹⁰ Mar dentro de la zona de protección.

¹¹ Mar fuera de la zona de protección.

Tabla 45: Límites máximos de reactivos permitidos por el D.S. 90/00 para la Descarga de Riles a Cuerpos de Agua Superficiales [6].

Contaminante	Valor característico	Carga contaminante media diaria (equivalente a 100 habitantes/día) ¹²
pH	6 - 8	-
Temperatura	20 °C	-
Sólidos suspendidos totales	220 [mg/l]	3520 [g/día]
Sólidos sedimentables	6 [ml/l*h]	-
Aceites y grasas	60 [mg/l]	960 [g/día]
Hidrocarburos fijos	10 [mg/l]	160 [g/día]
Hidrocarburos totales	11 [mg/l]	176 [g/día]
Hidrocarburos volátiles	1 [mg/l]	16 [g/día]
DBO	250 [mg O ₂ /l]	4000 [g/día]
Poder espumógeno	5 [mm]	5 [mm]

Tabla 46: Composición de un RIL minero sintético según [87].

Compuesto	Peso molecular [g/mol]	Concentración [mol/l]	Concentración de principales especies iónicas [mg/l]
<i>CuSO₄ · 5H₂O</i>	249,7	$7,40 \cdot 10^{-4}$	<i>Cu</i> ⁺² = 47,00
<i>FeSO₄ · 7H₂O</i>	278,0	$1,55 \cdot 10^{-3}$	<i>Fe</i> ⁺² = 86,50
<i>Fe₂(SO₄)₃</i>	399,9	$7,74 \cdot 10^{-4}$	<i>Fe</i> ⁺³ = 86,50
<i>MgSO₄ · 6H₂O</i>	228,5	$3,77 \cdot 10^{-2}$	<i>Mg</i> ⁺² = 916,00
<i>MnSO₄ · H₂O</i>	169,0	$2,97 \cdot 10^{-3}$	<i>Mn</i> ⁺² = 163,00
<i>Na₂SO₄</i>	142,1	$3,97 \cdot 10^{-3}$	<i>Na</i> ⁺ = 183,00
<i>NiSO₄ · 6H₂O</i>	262,8	$2,75 \cdot 10^{-5}$	<i>Ni</i> ⁺² = 1,61
<i>Sr(NO₃)₂</i>	211,6	$7,99 \cdot 10^{-5}$	<i>Sr</i> ⁺² = 7,00
			<i>NO₃</i> ⁻ = 9,91
<i>CaCl₂</i>	111,0	$4,50 \cdot 10^{-4}$	<i>Ca</i> ⁺² = 421,00 <i>Cl</i> ⁻ = 31,90
<i>CaSO₄ · 2H₂O</i>	172,2	$1,01 \cdot 10^{-2}$	
<i>MoO₃</i>	143,9	$1,11 \cdot 10^{-5}$	<i>MoO₄</i> ⁻² = 1,77
<i>ZnSO₄ · 7H₂O</i>	287,5	$1,45 \cdot 10^{-3}$	<i>Zn</i> ⁺² = 95,0
<i>K₂SO₄</i>	174,3	$8,72 \cdot 10^{-4}$	<i>K</i> ⁺ = 68,20
<i>H₂SO₄ (l)</i>	96,07	$3,15 \cdot 10^{-2}$	<i>SO₄</i> ⁻² = 8.950,00 ¹³

¹² Considerando una dotación de agua potable de 200 [l/hab/día] y coeficiente de recuperación de 0,8.

¹³ Concentración de Sulfatos totales, suma de todas las contribuciones de sulfato.

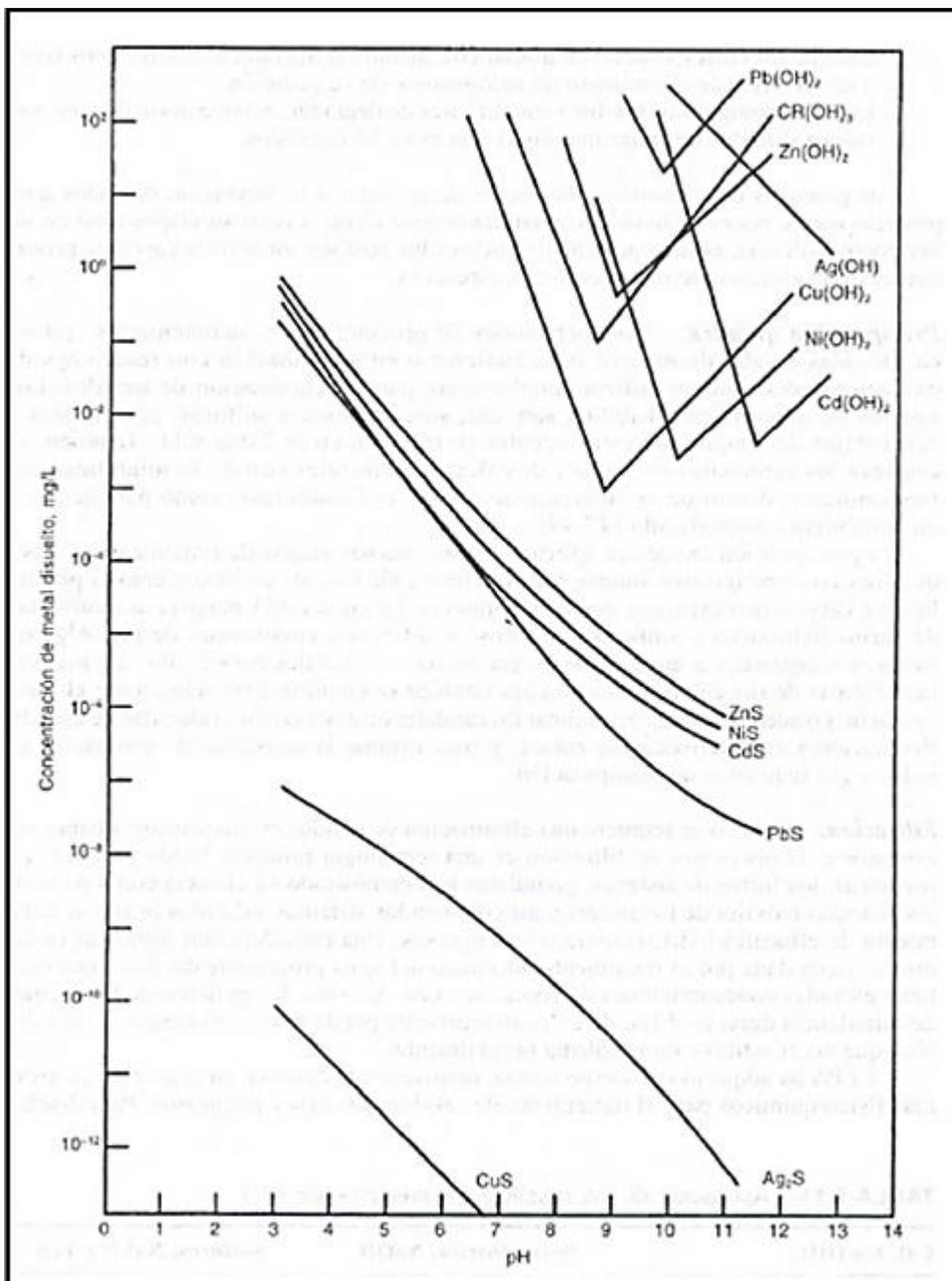


Figura 59: Solubilidad de distintos compuestos metálicos a diferentes pH.

1.1. Protocolos experimentales

1.1.1. Pre-tratamiento de corteza con formalina

1. Mezclar en razón volumétrica 1:4 formalina al 37% con 0,2 [N] de H_2SO_4 en un reactor a 50 °C.
2. Agregar 4 [g] de corteza por cada 10 [ml] de formalina.
3. Agitar durante 2 horas la mezcla, manteniendo los 50°C.
4. Filtrar la corteza y lavarla con agua destilada hasta que tenga pH cercano a 7.
5. Secar la corteza a 80°C durante 6 [h].

1.1.2. Pre-tratamiento de corteza con lavado ácido

1. Mezclar 25 [g] de corteza con 250 [ml] de una solución compuesta por HCl al 1 [M] con $NaOH$ al 0,1 [M], durante 4 horas a 50°C con una agitación de 200 [rpm].
2. Filtrar la corteza y lavarla con agua destilada hasta que tenga pH cercano a 7.
3. Secar la corteza a 80°C durante 6 [h].

1.2. Ficha de seguridad de espumante Matfroth 355



MATHIESEN S.A.C.
AV. LO ECHEVEIS 500
QUILICURA - SANTIAGO
FONO: 7390725, 7390659
TELÉFONO DE EMERGENCIA: 56 2 6353800

HOJA DE DATOS DE SEGURIDAD (HDS)

FECHA DE VIGENCIA: 08 de Octubre del 2015

1. IDENTIFICACION DEL PRODUCTO

NOMBRE DEL PRODUCTO: **MATFROTH 355**
SINÓNIMOS: Espumante para Flotación de Minerales

NFPA
Salud: 1; Inflamabilidad: 2; Reactividad: 0; Riesgo específico: 0

Número Naciones Unidas (NU): 1993



2. COMPONENTES QUE APORTA AL RIESGO

COMPONENTES	NO. CAS	% (w/v)
Polyoxyethylene-polyoxypropylene glycol ether-alcohols	No disponible	100

3. IDENTIFICACION DE LOS RIESGOS

Clasificación NCh382:	Clase 3
Equipos de Protección Personal	
Gafas y Máscaras:	SI
Guantes:	SI
Traje Completo:	SI
SCBA:	No

POTENCIALES EFECTOS A LA SALUD

Inhalación:	Puede inducir fatiga, dolor de cabeza y decaimiento general.
Ingestión:	No se consideran efectos adversos significativos.
Contacto con la Piel:	Causa irritación a la piel.
Contacto con los Ojos:	Causa irritación de los ojos.

Exposición Crónica:	No indicada.
Agravamiento de condiciones:	No indicada.
Potenciales efectos al medio ambiente:	Indicado en sección 12.
Riesgos de Naturaleza Física o Química:	Cuando son calentados, envases cerrados pueden romperse.
Resumen de Emergencia:	PELIGRO SI ES INGERIDO O INHALADO.

4. MEDIDAS DE PRIMEROS AUXILIOS

INHALACIÓN

Movilice al afectado al aire fresco. Si no respira, proporcione respiración artificial. Si la respiración es dificultosa, proporcione oxígeno. Solicite atención médica urgente.

INGESTION

Si es ingerido, NO INDUCIR VOMITOS. Si ocurre, mantenga la cabeza por debajo de las caderas para prevenir su aspiración por el pulmón. Proporcione grandes cantidades de agua. Nunca de a beber a una persona inconsciente. Solicite atención médica urgente.

CONTACTO CON LA PIEL

Inmediatamente enjuague la zona afectada con agua por al menos 15 minutos, mientras remueve la ropa y zapatos contaminados. Solicite atención médica. Lave y limpie ropas y zapatos antes de usarse.

CONTACTO CON LOS OJOS

Inmediatamente enjuague los ojos con abundante agua por al menos 15 minutos, levante párpados superior e inferior ocasionalmente. Solicite atención médica.

5. MEDIDAS DE COMBATE DE INCENDIO

DATOS

Temperatura Auto ignición:	No disponible.
Límites de inflamabilidad:	
LIE Límite Inferior de Explosividad:	No indicado.
LSE Límite Superior de Explosividad:	No indicado.
Punto de inflamación	> 45 °C
Forma mezcla vapor-aire inflamables	

MEDIDAS DE CONTROL DE INCENDIO

Polvo químico seco (PQS):	Si
Espuma (AFFF):	Si
Dióxido de Carbono (CO2):	Si
Nebulina de Agua (Water Spray):	Si

INTERVENCIÓN

Procedimientos:	La neblina de agua sólo puede ser utilizada para enfriar envases que pueden estar expuestos al fuego, y proteger al personal que trate de detener el derrame. En el evento de un incendio, use traje protector completo y equipo de respiración autónoma aprobado NIOGH (SCBA, self-contained breathing apparatus). Con máscara con presión positiva.
Precauciones para el Medio Ambiente:	De acuerdo a lo indicado en Sección 12.
Método de Limpieza:	De acuerdo a lo indicado en Sección 6.
Disposición de Desechos:	De acuerdo a lo indicado en sección 13.

6. MEDIDAS POR DESCARGAS/DERRAMES ACCIDENTALES

INTERVENCIÓN

Procedimientos:	Ventilar área de derrame o fuga. Remover toda fuente de ignición. Use equipo de protección personal apropiado como se especifica en la Sección 8. Aislar el área de peligro. Mantener personal innecesario y sin protección alejado de la zona de peligro. Contener y recuperar el líquido cuando es posible. Usar herramientas y equipos que no produzcan chispas. Colecte líquidos en contener apropiados o absorberlos con material inerte (p.e. vermiculita, arena seca, tierra), y colóquelos en envases adecuados de desechos químicos. No use sustancias combustibles tales como aserrín. NO DESCARGUE AL ALCANTARILLADO. Si hay un derrame que no se ha encendido, use neblina de agua para dispersar los vapores, para proteger el personal de control de fugas, y para derivar el derrame lejos de zonas críticas expuestas.
Precauciones para el Medio Ambiente:	De acuerdo a lo indicado en sección 12.
Método de Limpieza:	De acuerdo a lo indicado en sección 6.
Disposición de Desechos:	De acuerdo a lo indicado en sección 13.
Guía HAZMAT:	No indicado.

7. MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO

Manipulación:	Los envases deben ser adecuadamente aterizados en las transferencias, para evitar descargas estáticas. El área de manejo debe señalizarse NO FUMAR. Usar equipos y herramientas que no generen chispas, incluyendo ventilación explosión-proof. Envases de estas sustancias, pueden ser peligrosos cuando se encuentran vacíos, por la posible presencia de residuos en su interior (vapores, líquidos); observar todas las advertencias y precauciones indicadas para la sustancia. USO DE PROTECCIÓN PERSONAL DE ACUERDO A SECCIÓN 8.
Almacenamiento:	Proteger contra daños físicos. Almacene en una ubicación fría, seca y muy bien ventilada, lejos de posibles fuentes de ignición o donde puedan ocurrir incendios. Es preferible almacenamiento exterior o separado del resto de las instalaciones. Separar de incompatibles. El área de almacenamiento debe señalizarse NO FUMAR.
Envases Recomendados:	Envases metálicos.
H. máx. Apilamiento Palets	3 tambores.
Temperatura de Almacenamiento:	15 °C
Separación de incompatibles:	Por ser un líquido inflamable no debe almacenarse junto a otros productos, a menos que sea en pequeñas cantidades, para lo cual se mantendrá a 2,40 m de distancia de incompatibles.

8. CONTROL DE EXPOSICIÓN/PROTECCIÓN PERSONAL

LÍMITES POR EXPOSICIÓN EN EL AIRE:	
LPP	No hay información disponible en DS 745.
LPA	No hay información disponible en DS 745.
Procedimiento de Monitoreo:	No hay información disponible.
Sistemas de Ventilación Recomendados:	Se recomienda un sistema local y/o general de evacuación para mantener los límites de exposición a empleados, por debajo de los Límites de Exposición en el Aire. La ventilación local se prefiere porque controla las emisiones las emisiones de los contaminantes en su fuente, previniendo dispersiones de esta dentro del lugar de trabajo.
Respiradores Personales (Aprobados NIOSH):	Si se exceden los límites de exposición, utilice aparatos medi-caras con filtros de vapores orgánicos, hasta 10 veces el límite de exposición o la indicación del fabricante del filtro, el valor menor. En el caso de apartar de cara-completa se puede utilizar cuando las concentraciones alcancen hasta 50 veces los límites establecidos, o lo recomendado por el fabricante. Para emergencias o cuando no se conozca la concentración use un respirador de cara-completa con presión positiva, y suministrador de aire complementario. ADVERTENCIA: Respiradores purificadores de aire no protegen a los trabajadores de atmósferas deficientes en oxígeno.
Protección de las Manos, Piel y Cuerpo:	Use ropa de protección apropiada, incluyendo botas, guantes, pechera de laboratorio, overalls, o los apropiados (y aprobados) para prevenir el contacto con la piel. La goma natural o PVC son materiales NO RECOMENDADOS para el equipo de protección personal.
Protección de Ojos:	Use gafas de seguridad resistente a químicos y/o máscaras de cara completa cuando exista el riesgo de derrames o salpicaduras de líquidos. Mantenga un lavavojos y/o ducha completa cercano al área de procesos.
Otras medidas de control:	Recomendado el uso de estándares OSHA para vigilancia médica, mantención de registros y reportes de requerimientos para la sustancia involucrada.
Otras consideraciones especiales:	No indicadas.

9. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

Estado Físico:	Líquido
Apariencia y Color:	Cristalino
Olor:	Característico.
Solubilidad:	No informado.
Gravedad específica:	0,93 +/- 0,02 a @ 20 °C
pH:	6 a 8 (en solución al 1%).
Punto de inflamación (Flash Point):	> 45 °C
Punto de Congelamiento:	< -30 °C
Tasa de Evaporación (BuAc=1):	0,2

10. ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD

Estabilidad:	Estable bajo condiciones normales de uso y almacenamiento.
Productos Peligrosos de Descomposición:	No adicionales a dióxido y monóxido de carbono.
Polimerización Peligrosa:	No posible.
Incompatibilidades:	Este producto es incompatible con oxidantes fuertes.
Condiciones a Evitar:	Calor, llamas abiertas, fuentes de ignición e incompatibles.

11. INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA

Toxicidad aguda:			
Oral	Rata	LD50	No Informado
Inhalació		LC50	No Informado
Contacto	Conejo	LD50	No Informado
Efectos Locales/Sistémicos:	Indicados efectos a la salud a las personas en Sección 3.		
Toxicidad Crónica:	Indicados efectos a la salud a las personas en Sección 3.		
Sensibilización alérgica:	No sensibilizante.		

12. INFORMACIÓN ECOLÓGICA

Efectos sobre Medios:		
Descarga al suelo:		Cuando es descargado al suelo, esta sustancia puede alcanzar lechos de aguas subterráneos, así mismo puede evaporarse y biodegradarse a una extensión moderada.
Descarga al agua:		Cuando es descargado al agua, es esperado que esta sustancia se biodegrade y evapore a una extensión moderada.
Descarga al aire:		Cuando es descargado al aire, esta sustancia puede degradarse moderadamente.
Toxicidad Medioambiental:		Esta sustancia no se espera sea tóxica a la vida acuática. El valor LC50 a 96 horas para los peces es superior a 100 mg/l.
Inestabilidad:		Producto estable.
Persistencia y Degradabilidad:		Degradación rápida en aire, agua y suelo.
Bio-Acumulación:		No significativa.

13. CONSIDERACIONES DE DISPOSICIÓN

Disposición de Envases Vacíos:	Se debe procurar que los envases (con o sin productos) mantengan una separación de al menos 2,4 m entre clases incompatibles. Si las condiciones del envase lo permiten y en caso de no observarse la etiqueta identificatoria del producto, evaluar la rotulación de este con las etiquetas de Clase de material. Los sitios donde se almacenan productos en calidad de residuos, es decir, bajo la forma de envases vacíos o en mal estado, deberán contar con las siguientes características: Base continua impermeable resistente estructural y químicamente a los productos. Debe permitir la contención y posterior recuperación de cualquier escurrimiento o derrame. Evitar la volatilización arrastre o emanación de contaminantes a la atmósfera y que se controlará la generación de lixiviados. Deberá tener acceso restringido y debidamente señalizado según Norma Chilena NCh 2.190 Of. 93.
Disposición de Contenido:	Según disposiciones establecidas en "Reglamento para disposición de Residuos Industriales Peligrosos" (Ministerio de Salud/CONAMA), Acuerdo de Producción Limpia (Ministerio de Economía, Servicio de Salud Metropolitano del Ambiente) y Resolución 5081 del Ministerio de Salud.

14. INFORMACIÓN DE TRANSPORTE

Producto:	Polyoxyethylene-polyoxypropylene glycol ether-alcohols.
Transporte Terrestre:	
Clasificación NCh2190:	Clase 3
Número UN:	No disponible.
Grupo de Empaque:	No disponible.
Transporte Fluvial/Lacustre:	
Clasificación NCh2190:	Clase 3
Transporte Marítimo (I.M.O.):	
Clasificación IMDG:	No disponible.
Página IMDG:	No disponible.
Número UN:	No disponible.
Grupo de Empaque:	No disponible.
Transporte Aéreo (IATA):	
Clasificación IATA:	No disponible.
Grupo de Empaque:	No disponible.

15. INFORMACIÓN REGULATORIA

Tipo de Producto:
Reglamento Nacional de Clasificación:
Marca en Etiqueta:

Sustancia Peligrosa
NCh 382 - NCh 2190
Advertencia en Etiqueta Envase
PELIGROSO SI ES INGÉRIDO O INHALADO.

Precauciones en Etiqueta Envase
Mantenga alejado de fuentes de calor, chispas o llamas. Mantenga el envase cerrado. Use solo con ventilación adecuada. Lavar profundamente después de su manejo. Evitar respirar vapores o neblinas. Evitar contacto con los ojos, piel y vestimenta.

Primeros Auxilios en Etiqueta Envase

Si es ingerido, puede ocurrir espontáneamente que el afectado vomite, pero **NO LOS INDUZCA**. Proporcione abundante agua, pero nunca de algo en la boca a una persona inconsciente. En caso de contacto, inmediatamente enjuague los ojos o piel con abundante agua por al menos 15 minutos, mientras se remueve la ropa y calzados contaminados. Si es inhalado, movilice a una zona con aire fresco. Si no respira, proporcione respiración artificial. Si la respiración es dificultosa, proporcione oxígeno. En todos los casos, solicite atención médica.

16. OTRA INFORMACIÓN

DISCLAIMER

Información adicional sobre este producto puede ser obtenida contactando a Nasaco directamente. La información aquí proporcionada se refiere exclusivamente al producto específicamente indicado en esta Hoja de Seguridad. De esta manera puede o ser válida si el producto es utilizado en combinación con cualquier otro o algún proceso. Tal información se encuentra conforme a nuestro mejor saber y entender, siendo exacta y confiable de acuerdo a los conocimientos científicos y técnicos que tenemos a la fecha. Será responsabilidad del usuario, la determinación de la conveniencia de uso para cada caso en particular. Esta empresa no asume responsabilidad alguna por ningún daño que pudiera ocurrir como consecuencia del mal uso de esta información, ni confiere garantía de ninguna clase por posibles violaciones a las normas de propiedad intelectual.

1.3. Precios y consumos de reactivos y equipos de adsorción

Tabla 47: Precios de los insumos utilizados en los experimentos cinéticos.

Insumos	Precios
Corteza	6600 [\$/75 l]
Cuarzo	9.600 [\$/40 kg]
NaOH	380 [\$/l]
Energía	95 [US\$/MWh]

Tabla 48: Consumo de energía y reactivos durante los experimentos cinéticos.

Items	Consumo
Calefactor	110,00 [W]
Agitador mecánico	110,00 [W]
pHmetro	4,00 [W]
Bomba peristáltica	15,00 [W]
Bomba centrifuga	3,00 [W]
Agitador magnético	15,00 [W]
NaOH <ul style="list-style-type: none"> • Cp=0,6 % • Cp= 1,0% • Cp= 1,4% • 30/70 [% v/v] • 50/50 [% v/v] • 70/30 [% v/v] 	8,35 [ml] 11,95 [ml] 17,95 [ml] 5,85 [ml] 6,40 [ml] 7,25 [ml]
Cuarzo <ul style="list-style-type: none"> • 30/70 [% v/v] • 50/50 [% v/v] • 70/30 [% v/v] 	63,92 [g] 45,66 [g] 27,38 [g]
Corteza <ul style="list-style-type: none"> • Cp=0,6 % • Cp= 1,0% • Cp= 1,4% 	6,19 [g] 10,31 [g] 14,43 [g]

2. Anexo B: Cálculos

2.1. Fuerza iónica del RIL sintético

Tabla 49: Fuerza iónica del sistema sulfato de cobre clorurado a distintos pH.

pH	Fuerza Iónica [M]
1	0,0539
2	0,0089
3	0,0044
4	0,0039
5	0,0039
6	0,0039
7	0,0039
8	0,0039
9	0,0039
10	0,0039
11	0,0044
12	0,0089
13	0,0539
14	0,5039

2.2. Errores de balance de masa en flotación de corteza

Tabla 50: Errores relativos de balances de masa de experimentos sin ayuda mecánica para empujar la corteza por el rebose.

Error relativo de los balances de masa	0 [ml] de espumante		1 [ml] de espumante		2 [ml] de espumante	
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 1	Prueba 2
Balance global	0,43%	0,55%	0,98%	0,20%	0,34%	0,60%
Balance de corteza	1,57%	2,23%	3,68%	3,83%	4,89%	4,07%
Balance de líquido	0,46%	0,53%	0,96%	0,24%	0,40%	0,57%

Tabla 51: Errores relativos de balances de masa de experimentos con ayuda mecánica para empujar la corteza por el rebose.

Error relativo de los balances de masa	0 [ml] de espumante		1 [ml] de espumante		2 [ml] de espumante	
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 1	Prueba 2
Balance global	0,11%	0,25%	0,91%	0,86%	1,62%	1,57%
Balance de corteza	1,04%	1,96%	1,10%	0,67%	1,55%	3,45%
Balance de líquido	0,11%	0,28%	0,91%	0,87%	1,66%	1,62%

2.3. Porcentaje de compuestos solubles en corteza pretratada

Tabla 52: Masa de compuestos solubles presentes en la corteza.

Masa inicial [g]	Masa final total [g]	Masa de papel filtro [g]	Masa de papel [g]	Masa de taninos [g]	Compuestos solubles disueltos [%]
14,43	19,26	1,51	4,42	1,1	8%
10,31	15,40	1,52	4,46	0,89	9%
6,19	11,49	1,51	4,39	0,6	10%

2.4. Fluidodinámica de Tanques agitados

Un CSTR está representado como la **Figura 60**, con un nivel constante de solución.

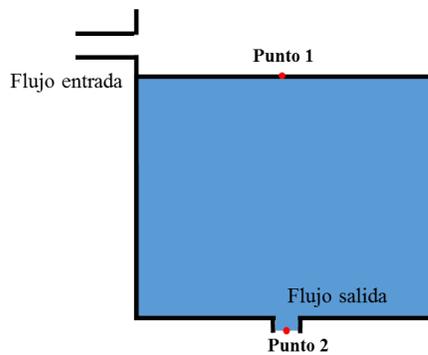


Figura 60: Esquema de reactor CSTR.

Al aplicar la ecuación de Bernoulli a los puntos 1 y 2 del reactor, se obtiene la Ecuación 62.

$$h_1 - h_2 = \frac{P_2 - P_1}{\rho} + \frac{v_2^2 - v_1^2}{2 \cdot g} + f \cdot \frac{L_2}{d_2} \cdot \frac{v_2^2}{2 \cdot g} + k_{contracción} \cdot \frac{v_2^2}{2 \cdot g} \quad (62)$$

donde h es la altura, P es la presión, ρ es la densidad del fluido, g la aceleración de gravedad, L el largo de la cañería, v la velocidad del fluido en la sección considerada, f el coeficiente de fricción, y $k_{contracción}$ coeficiente de contracción.

Como los puntos 1 y 2 están a presión atmosférica y $v_1 = 0$, la ecuación de Bernoulli queda representada por la Ecuación 63.

$$h_1 - h_2 = \frac{v_2^2}{2 \cdot g} + f \cdot \frac{L}{d_2} \cdot \frac{v_2^2}{2 \cdot g} + k_{contracción} \cdot \frac{v_2^2}{2 \cdot g} \quad (63)$$

$k_{contracción}$ es la singularidad por contracción del fluido desde el reactor a la cañería, y se expresa como la Ecuación 64.

$$k_{contracción} = 0,5 \cdot \left(1 - \left(\frac{d_{reactor}}{d_2} \right)^2 \right)^2 \quad (64)$$

Suponiendo que el largo de la cañería es muy pequeño por ende las pérdidas de carga por fricción es despreciable ($L \rightarrow 0$), y reemplazando la Ecuación 64 en la Ecuación 63 se obtiene la Ecuación 65.

$$h_1 - h_2 = \frac{v_2^2}{2 \cdot g} + 0,5 \cdot \left(1 - \left(\frac{d_{reactor}}{d_2}\right)^2\right)^2 \cdot \frac{v_2^2}{2 \cdot g} \quad (65)$$

Despejando la velocidad (v_2) de la Ecuación 55 se obtiene la Ecuación 66.

$$v_2 = \sqrt{\frac{(h_1 - h_2) \cdot 2 \cdot g}{1 + 0,5 \cdot \left(1 - \left(\frac{d_{reactor}}{d_2}\right)^2\right)^2}} \quad (66)$$

Para que la fluidodinámica del CSTR fuera comparable con la de la columna, se utilizó un mismo volumen de reactor (88,35 [cm³]). Luego, suponiendo que el reactor CSTR posee un largo igual a 1,4 veces su diámetro con respecto al volumen efectivo, y que el volumen efectivo del reactor es un 80% del volumen total se tiene que $d_{reactor} = 4,005$ [cm] y $h_1 - h_2 = 5,61$ [cm]. De esta forma la velocidad queda en función del diámetro de la cañería de salida (d_2).

Finalmente para estudiar la dependencia que tiene el flujo máximo que puede pasar por el reactor CSTR de dichas dimensiones con el diámetro se cañería, se utilizó la Ecuación 67

$$Flujo\ máximo = \pi \cdot \left(\frac{d_2}{2}\right)^2 \cdot \sqrt{\frac{(h_1 - h_2) \cdot 2 \cdot g}{1 + 0,5 \cdot \left(1 - \left(\frac{d_{reactor}}{d_2}\right)^2\right)^2}} \quad (67)$$

2.5. Ajustes del modelo de adsorción-difusión a cinéticas experimentales batch

Tabla 53: Valor de las constantes al ajustar los datos experimentales del tanque agitado.

Constantes ajustadas	% sólidos de 0,6	% sólidos de 1,0	% sólidos de 1,4
δ	$1,00 \cdot 10^{-7}$	$2,09 \cdot 10^{-4}$	$1,03 \cdot 10^{-5}$
ε	$6,77 \cdot 10^{-4}$	$1,29 \cdot 10^{-4}$	$1,01 \cdot 10^{-5}$
u_{eq}	$1,00 \cdot 10^0$	$1,00 \cdot 10^0$	$1,00 \cdot 10^0$
q_e	$1,89 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$1,02 \cdot 10^{-3}$

Tabla 54: Análisis de error asociados al modelo cinético al ajustar los datos experimentales del tanque agitado.

Errores del ajuste	% sólidos de 0,6	% sólidos de 1,0	% sólidos de 1,4
SCE	$9,07 \cdot 10^{-5}$	$1,63 \cdot 10^{-5}$	$3,66 \cdot 10^{-6}$
SECM	$1,13 \cdot 10^{-5}$	$2,04 \cdot 10^{-6}$	$4,58 \cdot 10^{-7}$
R ²	$7,54 \cdot 10^{-1}$	$9,48 \cdot 10^{-1}$	$9,92 \cdot 10^{-1}$

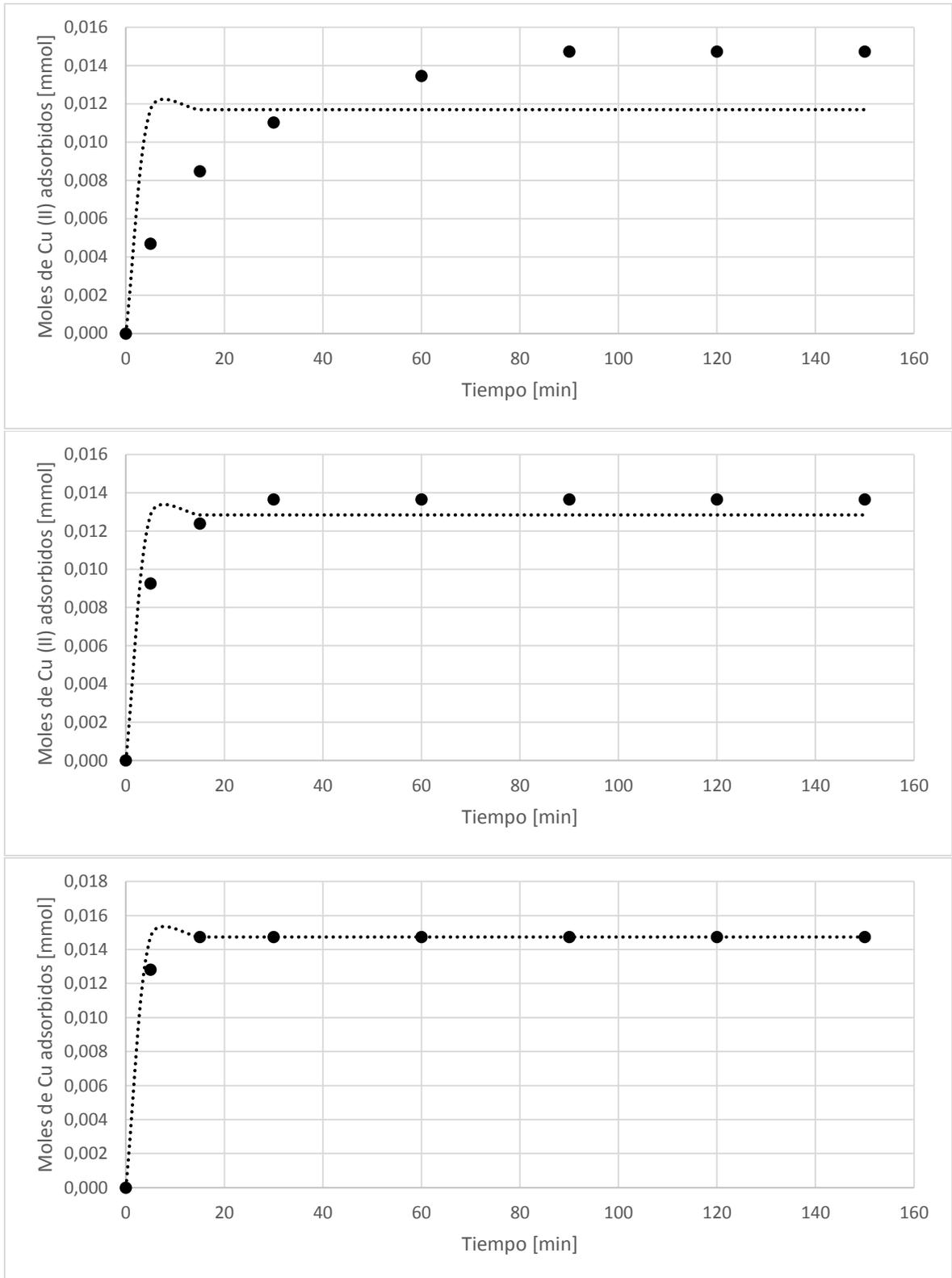


Figura 61: Ajuste de modelo de adsorción-difusión a cinéticas experimentales del tanque agitado con diferentes masas de corteza. (a) % sólidos de 0,6. (b) % sólidos de 1,0. (c) % sólidos de 1,4.

2.6. Código de ajuste de modelo cinético a cinéticas experimentales

2.6.1. Zero.m

```
%Programa principal para el ajuste del modelo de Cementación

clear all;
clc;
tspan = [0 5 15 30 60 90 120 150];%tiempo de reacción
U = [0.00098];%valor de la constante buscada
C0 = 0.0137;%concentración inicial de cobre
y = [0.0137 0.0092 0.0079 0.0060 0.0041 0.0029 0.0022 0.0013];%vector de cinéticas experimentales

k = U;

M = fminsearch(@(k)second(tspan, k, C0, y), U);
```

2.6.2. Second.m

```
%Función que calcula las diferencias cuadráticas entre dos vectores

function z =second(tspan, k, C0, y)
[t,x]=ode45(@(t,x)third(t,x,k),tspan, C0);
z = (y-x')*(y'-x);
```

2.6.3. Third.m

```
%Función que representa la derivada de la concentración de Cu+2 con respecto al tiempo

function xdot=third(t,x,k)
xdot=zeros(1,1);
xdot(1) = -(26.2991*k(1)/4)*(sqrt(4*x(1)+k(1))-sqrt(k(1)))^2;
```

2.7. Coeficiente de transferencia de masa (K_C)

2.7.1. Tanque agitado con densidad de pulpa de 10 [g corteza/l]

Para reactores CSTR se cumple según Fogler (2006) [67] la Ecuación 68:

$$S_h = \frac{K_C \cdot d_p}{D} = 2 + 0,6 \cdot R_e^{1/2} \cdot S_c^{1/3} \quad (68)$$

$$R_e = \frac{v_m \cdot \rho_m \cdot d_i^2}{\mu_m} \quad (69)$$

$$S_c = \frac{\mu_m}{D \cdot \rho_m} \quad (70)$$

donde d_i es el diámetro del impulsor, v_m es la velocidad nominal del motor en [rps], μ_m es la viscosidad dinámica de la mezcla y se expresa en [kg/m/s], y ρ_m es la densidad de la mezcla en [kg/m³].

De los datos experimentales se tiene que para una densidad de pulpa de 10 [g corteza seca/l] se utilizó una velocidad de agitación de 500 [rpm] y un diámetro de impulsor de 4,5 [cm].

La densidad de la mezcla se calculó según la Ecuación 71, teniendo en cuenta que la densidad de la corteza es de 0,3 [g/cm³], que el reactor posee una densidad de pulpa de 10 [g/l] y suponiendo que la solución contaminada como estaba diluida tenía la misma densidad del agua a 25°C.

$$\rho_m = \frac{\text{masa corteza} + \text{masa líquido}}{\text{volumen corteza} + \text{volumen agua}} = \frac{10[g] + 997,13[g]}{0,033[l] + 1[l]} = 974,64 \left[\frac{kg}{m^3} \right] \quad (71)$$

Para la viscosidad de la mezcla se utilizó la ecuación de Einstein (Ecuación 72). Donde μ_a es la viscosidad del agua, σ es el cociente entre la longitud de la partícula a lo largo de su eje de simetría con respecto a la longitud de su eje menor perpendicular al primero.

$$\mu_m = \mu_a \cdot \left(1 + \frac{3}{10} \cdot \sigma \cdot \text{fracción volumétrica de sólidos} \right) \quad (72)$$

Se supuso que las partículas tenían forma cilíndrica con un largo de 0,8 [mm] y un diámetro de 0,1 [mm] para calcular la viscosidad de la mezcla.

$$\mu_m = 8,91 \cdot 10^{-4} \left[\frac{kg}{m \cdot s} \right] \cdot \left(1 + 0,3 \cdot \frac{0,8[mm]}{0,1[mm]} \cdot \frac{0,033}{1 + 0,033} \right) = 9,60 \cdot 10^{-4} \left[\frac{kg}{m \cdot s} \right]$$

Al incorporar a la Ecuación 69 los datos calculados se obtienen el número de Reynolds.

$$Re = \frac{8,33[rps] \cdot 974,64 \left[\frac{kg}{m^3} \right] \cdot 2,03 \cdot 10^{-3} [m^2]}{9,60 \cdot 10^{-4} \left[\frac{kg}{m \cdot s} \right]} = 17.132,7$$

Al incorporar el coeficiente de difusión del cobre en el agua de $1 \cdot 10^{-10}$ [m²/s] a la Ecuación 70 se obtiene el número de Smith.

$$S_c = \frac{9,60 \cdot 10^{-4} \left[\frac{kg}{m \cdot s} \right]}{10^{-10} \left[\frac{m^2}{s} \right] \cdot 974,64 \left[\frac{kg}{m^3} \right]} = 9.849,6$$

Para calcular el diámetro de partícula equivalente se utilizó la Ecuación 73.

$$d_p = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \cdot \left(\frac{diámetro}{2} \right)^2 \cdot largo} = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \cdot \left(\frac{1,0 \cdot 10^{-4} [m]}{2} \right)^2 \cdot 0,8 \cdot 10^{-3} [m]} = 1,82 \cdot 10^{-4} [m] \quad (73)$$

Finalmente al incorporar los números de Reynolds, Smith, el diámetro de partícula equivalente y el coeficiente de difusión del cobre en el agua a la Ecuación 68, y despejar el K_C se obtiene el valor de dicho parámetro.

$$K_C = \frac{10^{-10} \left[\frac{m^2}{s} \right]}{1,82 \cdot 10^{-4} [m]} \cdot \left(2 + 0,6 \cdot (17.132,7)^{\frac{1}{2}} \cdot (9.849,6)^{\frac{1}{3}} \right) = 9,275 \cdot 10^{-4} \left[\frac{m}{s} \right]$$

La variación del coeficiente de transferencia de masa (K_C) con el volumen del reactor si la velocidad del motor (v_m) y granulometría de la corteza se mantienen constantes, y la densidad de pulpa es de 10 [g corteza seca/l], va a estar en función del diámetro del impulsor (d_i). Esto se debe a que con una densidad de pulpa de 10 [g corteza seca/l] en el reactor, se mantiene constante la densidad y viscosidad de la mezcla. Adicionalmente, el coeficiente de difusión no varía con el volumen del reactor.

De datos bibliográficos [67] se tienen las siguientes condiciones de diseño:

$$2,0 \leq \frac{diámetro \text{ reactor}}{d_i} \leq 6,6 \quad (74)$$

$$2,7 \leq \frac{largo \text{ efectivo del reactor}}{d_i} \leq 3,9 \quad (75)$$

Tomando en cuenta que en experimento el largo efectivo del reactor era 1,4 veces el diámetro del reactor y suponiendo que esta relación se mantendrá constante, el diámetro del reactor se relaciona con el volumen efectivo según la Ecuación 76.

$$\pi \cdot \left(\frac{d_{reactor}}{2}\right)^2 \cdot 1,4 \cdot d_{reactor} = \frac{W}{10.000} + \frac{W}{300.000} \quad (76)$$

De los experimentos se tiene que la razón diámetro del reactor/diámetro impulsor es de 2,17 y la razón largo efectivo reactor/diámetro impulsor es de 3,04 cumpliéndose las condiciones 74 y 75. Despejando el diámetro del reactor de la ecuación 76 y suponiendo que se mantiene la relación $\frac{d_{reactor}}{d_i} = 2,17$, se obtiene la ecuación 77.

$$d_i = \frac{0,0455 \cdot W^{1/3}}{2,17} \quad (77)$$

Finalmente el coeficiente de transferencia de masa para distintos volúmenes de reactor con una velocidad de agitación de 500 [rpm] se expresa como la ecuación 78.

$$K_C = 0,0004 \cdot W^{1/3} \quad (78)$$

Para velocidades de agitación de 200 [rpm] y 800 [rpm] se obtienen las siguientes expresiones de coeficiente de transferencia de masa (Ecuación 79 y 80, respectivamente).

$$K_C = 0,0003 \cdot W^{1/3} \quad (79)$$

$$K_C = 0,0005 \cdot W^{1/3} \quad (80)$$

2.7.2. Columna de lecho empacado

Para reactores de lecho fijo se cumple según Fogler (2006) [67] la Ecuación 81:

$$\overline{S}_h = \frac{K_c \cdot d_p \cdot \theta}{D \cdot (1 - \theta) \cdot \varphi} = \overline{R}_e^{1/2} \cdot S_c^{1/3} \quad (81)$$

$$\overline{R}_e = \frac{v \cdot \rho_f \cdot d_p}{\mu \cdot (1 - \theta) \cdot \varphi} \quad (82)$$

$$S_c = \frac{\mu}{D \cdot \rho_f} \quad (83)$$

donde v es la velocidad del fluido en [m/s], μ es la viscosidad dinámica del fluido y se expresa en [kg/m·s], y ρ_f es la densidad del fluido en [kg/m³].

De los datos experimentales se tiene que para una relación de corteza-cuarzo 50/50 [% v/v], el largo efectivo de la columna es 5,76 veces el diámetro de la columna. Además de los datos bibliográficos se tiene que la porosidad del lecho es de 85% [86].

Como la solución contaminada está muy diluida y a 25°C, se supone que tanto la densidad y viscosidad del fluido son la densidad y viscosidad del agua.

Para calcular el diámetro de partícula equivalente se utilizó la Ecuación 84. Se supuso que las partículas tenían forma cilíndrica con un largo de 0,8 [mm] y un diámetro de 0,1 [mm] para calcular la viscosidad de la mezcla.

$$d_p = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \cdot \left(\frac{\text{diámetro}}{2}\right)^2 \cdot \text{largo}} = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \cdot \left(\frac{1,0 \cdot 10^{-4}[\text{m}]}{2}\right)^2 \cdot 0,8 \cdot 10^{-3}[\text{m}]} = 1,82 \cdot 10^{-4}[\text{m}] \quad (84)$$

El factor de forma se expresa como la Ecuación 85.

$$\varphi = \frac{\text{área externa}}{\pi \cdot d_p^2} = \frac{2 \cdot \pi \cdot \left(\frac{\text{diámetro}}{2}\right)^2 + 2 \cdot \pi \cdot \left(\frac{\text{diámetro}}{2}\right) \cdot \text{largo}}{\pi \cdot d_p^2} \quad (85)$$

$$\varphi = \frac{2 \cdot \left(\frac{0,1}{2}\right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{0,1}{2}\right) \cdot 0,8}{(0,182)^2} = 2,57$$

La velocidad del fluido se estima a partir de la Ecuación 86, considerando que el flujo es de 75 [l/s].

$$v = \frac{\text{flujo volumétrico} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{s}}\right]}{\text{área transversal reactor} [\text{m}^2]} = \frac{0,075 \left[\frac{\text{m}^3}{\text{s}}\right]}{\text{área transversal reactor} [\text{m}^2]} \quad (86)$$

El área transversal del reactor está en función del volumen del reactor y por consiguiente la masa de corteza que éste posea. La Ecuación 88 relaciona el área transversal de la columna con el

volumen del reactor y se obtiene a partir de la dependencia del diámetro de la columna y el volumen efectivo del reactor (Ecuación 87).

$$\pi \cdot \left(\frac{d_{columna}}{2}\right)^2 \cdot 5,76 \cdot d_{columna} = \frac{2 \cdot W}{300.000} \quad (87)$$

$$area\ transversal\ reactor\ [m^2] = \pi \cdot \left(\frac{0,0114 \cdot W^{1/3}}{2}\right)^2 \quad (88)$$

Al incorporar a la Ecuación 82 los datos calculados se obtienen el número de Reynolds.

$$\bar{R}_e = \frac{\frac{0,075}{\pi \cdot \left(\frac{0,0114 \cdot W^{1/3}}{2}\right)^2} \left[\frac{m}{s}\right] \cdot 997,13 \left[\frac{kg}{m^3}\right] \cdot 1,82 \cdot 10^{-4} [m]}{8,91 \cdot 10^{-4} \left[\frac{kg}{m \cdot s}\right] \cdot (1 - 0,85) \cdot 2,57} = 0,6$$

Por otro lado al incorporar d_p a la Ecuación 83 y el coeficiente de difusión del cobre en el agua de $1 \cdot 10^{-10}$ [m²/s] se obtiene el número de Smith.

$$S_c = \frac{8,91 \cdot 10^{-4} \left[\frac{kg}{m \cdot s}\right]}{10^{-10} \left[\frac{m^2}{s}\right] \cdot 997,13 \left[\frac{kg}{m^3}\right]} = 8,935 \cdot 10^3$$

Finalmente al incorporar los números de Reynolds y Smith a la Ecuación 81 y despejar el K_C , se obtiene una función que relaciona el coeficiente de transferencia de masa con la masa que requiere el reactor (Ecuación 89).

$$K_C = 0,0032 \cdot W^{-1/3} \quad (89)$$

Para flujos de 30 [l/s] y 150 [l/s], el coeficiente de transferencia de masa se expresa como las Ecuaciones 90 y 91, respectivamente.

$$K_C = 0,002 \cdot W^{-1/3} \quad (90)$$

$$K_C = 0,0046 \cdot W^{-1/3} \quad (91)$$

3. Anexo C: Resultados Experimentales

3.1. Resultados de las curvas de calibración

Tabla 55: pH de la solución de la curva de calibración para el RIL sintético.

Concentración del ion cloruro en el diluyente [mg/l]	Concentración de cobre en solución [mg/l]							
	1	2	3	5	10	20	50	100
0	3,17	3,13	3,11	3,09	3,09	3,09	3,07	3,09
10	3,11	3,10	3,10	3,09	3,08	3,08	3,07	3,07
20	3,11	3,11	3,11	3,10	3,10	3,09	3,08	3,09
31,9	3,10	3,11	3,10	3,10	3,09	3,08	3,07	3,07

Tabla 56: Datos específicos de las deconvoluciones de las curvas de calibración de sistemas cobre-sulfato-cloro.

Concentración de ion cloruro [mg/l]	Información de cada Peak	Concentración de cobre [mg/l]		
		5	10	
10	Peak 1	Posición [nm]	190,4	189,8
		HW [nm]	12,5	15,8
		Área [-]	5,7	9,9
		Área relativa (%)	74	70
	Peak 2	Posición [nm]	208,5	208,1
		HW [nm]	22	23
		Área [-]	2	4,3
		Área relativa (%)	26	30
20	Peak 1	Posición [nm]	190,6	191,2
		HW [nm]	11,1	12,2
		Área [-]	7,9	9,3
		Área relativa (%)	81	68
	Peak 2	Posición [nm]	209	208
		HW [nm]	21,2	23
		Área [-]	1,8	4,4
		Área relativa (%)	19	32
31,9	Peak 1	Posición [nm]	191,3	191,3
		HW [nm]	9,5	11,7
		Área [-]	8,6	11,7
		Área relativa	83	69
	Peak 2	Posición [nm]	209,2	207,9
		HW [nm]	20,7	22,6
		Área [-]	1,7	5,2
		Área relativa (%)	17	31

3.2. Resultados de la cinética de precipitación y disolución del cobre

Tabla 57: Variación de pH a lo largo de los experimentos de cinética de precipitación y dilución de cobre.

Tiempo [min]	pH durante experimentos de cinética		
	pH 6	pH 7	pH8
0	6,02	7,03	8,17
10	6,07	7,09	8,20
30	6,03	7,16	8,16
50	5,98	7,05	8,12
70	5,96	7,10	8,08
90	5,99	7,06	8,11
120	5,94	7,00	8,08
150	5,99	7,00	8,00
150	5,96	7,07	8,03
170	5,98	7,01	8,04
190	6,02	7,02	8,07
210	6,00	7,01	8,12
240	6,10	7,03	8,10
270	6,08	7,12	8,08

Tabla 58: NaOH utilizado en los experimentos de precipitación y redisolución de cobre a distintos pH.

pH	Volumen de NaOH [ml]
pH 6	0,7
pH 7	2
pH 8	5

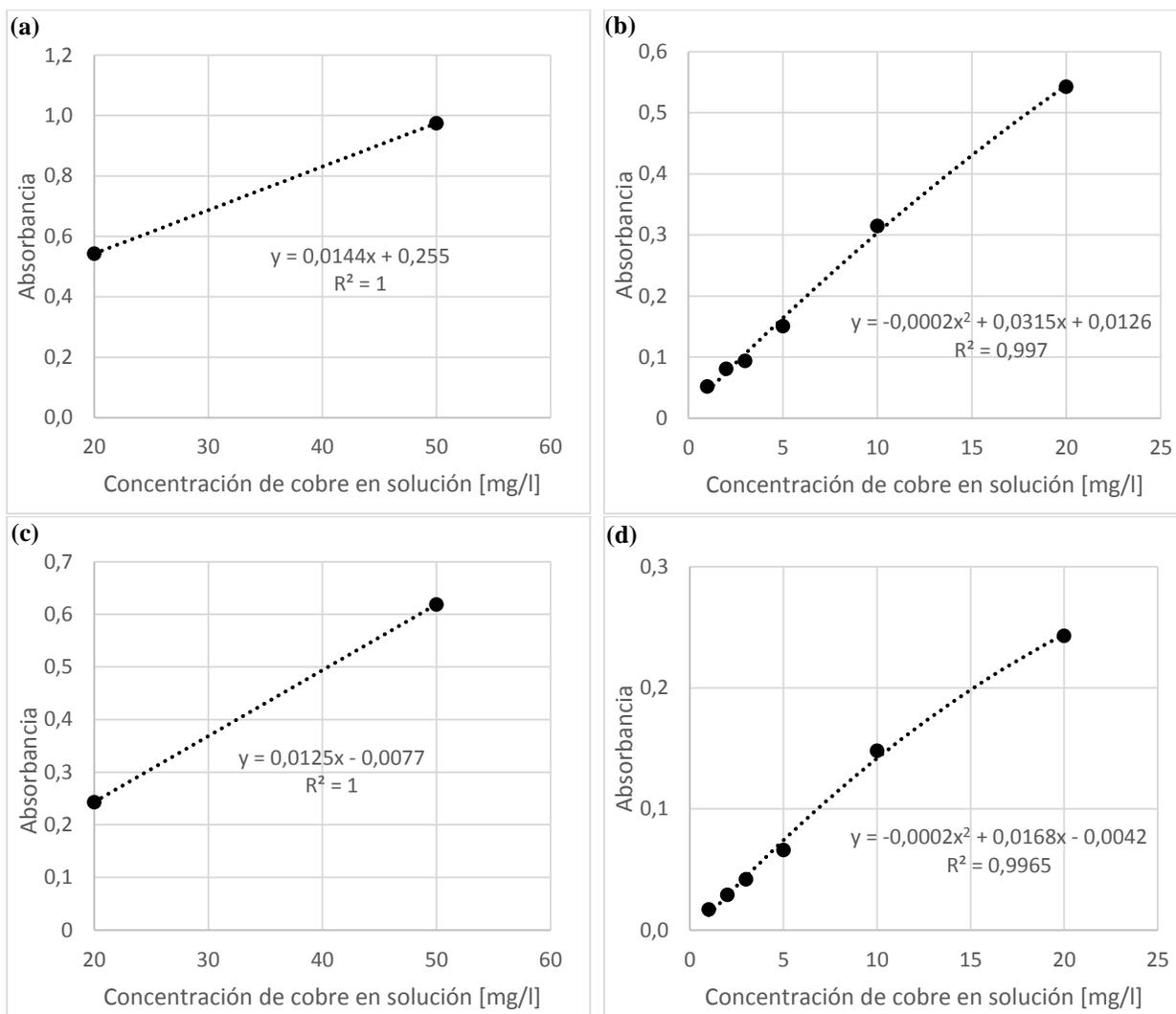


Figura 62: Relación entre absorbancia y concentración. (a) soluciones con 0 [mg Cl/l] en $\lambda=192$. (b) soluciones con 0 [mg Cl/l], en $\lambda=192$. (c) soluciones con 31,9 [mg Cl/l], en $\lambda=221$. (d) soluciones con 31,9 [mg Cl/l], en $\lambda=221$.

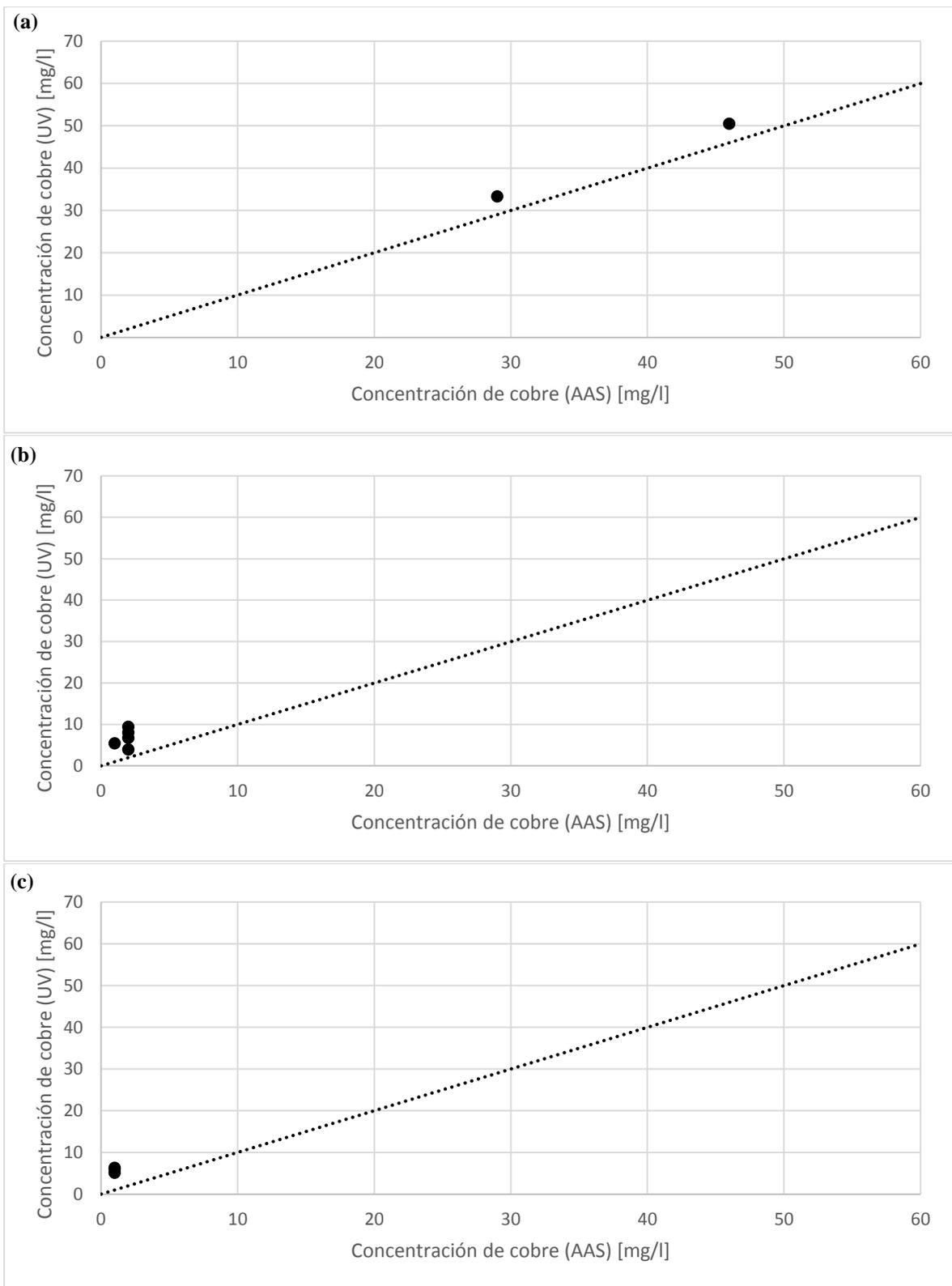


Figura 63: Gráficos de paridad. (a) pH 6. (b) pH 7. (c) pH 8.

3.3. Resultados en la flotación de corteza

Tabla 59: Resultados sin ayuda mecánica para remover la corteza por el rebose.

Masas de corteza y líquido [g]	0 [ml] de espumante		1 [ml] de espumante		2 [ml] de espumante	
	Promedio	Error	Promedio	Error	Promedio	Error
Corteza alimentada	2,58	0,00	2,58	0,01	2,59	0,01
Corteza en el reactor	2,07	0,04	1,67	0,02	1,45	0,05
Corteza flotada	0,51	0,04	0,81	0,03	1,15	0,11
Líquido alimentado	250,00	0,00	250,12	0,00	250,24	0,00
Líquido en el reactor	171,85	2,76	183,69	0,76	198,65	2,02
Líquido flotada	76,93	2,90	65,55	1,36	50,74	2,33

Tabla 60: Resultados con ayuda mecánica para remover la corteza por el rebose.

Masas de corteza y líquido [g]	0 [ml] de espumante		1 [ml] de espumante		2 [ml] de espumante	
	Promedio	Error	Promedio	Promedio	Promedio	Error
Corteza alimentada	2,58	0,00	2,58	0,01	2,59	0,01
Corteza en el reactor	1,69	0,10	0,90	0,02	0,46	0,03
Corteza flotada	0,85	0,08	1,68	0,05	2,07	0,06
Líquido alimentado	250,00	0,00	250,12	0,00	250,24	0,00
Líquido en el reactor	192,14	4,07	200,26	2,08	222,89	2,07
Líquido flotada	58,08	3,39	47,64	2,02	23,37	2,01

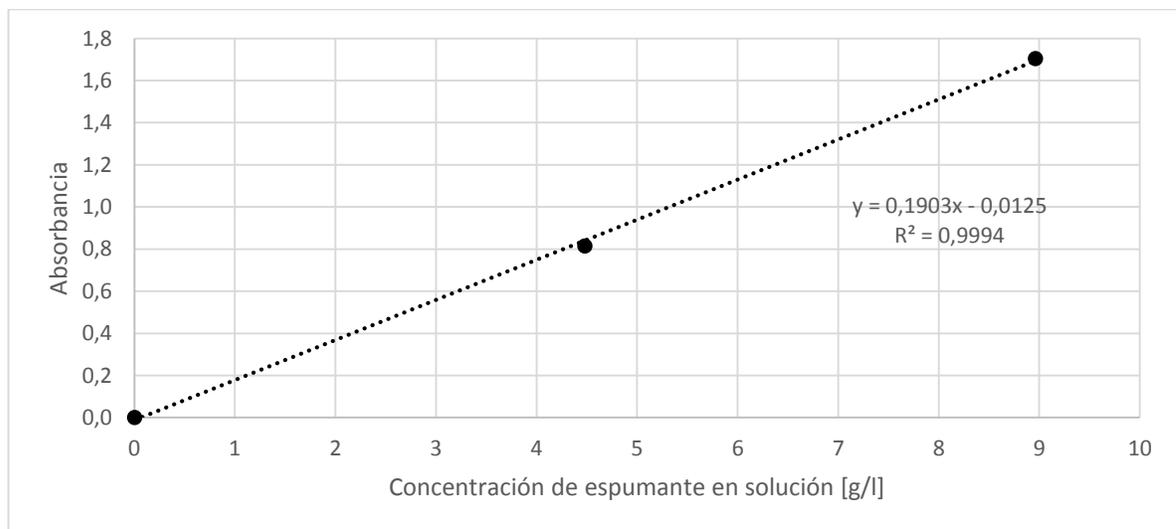


Figura 64: Relación entre absorbancia y concentración del espumante en solución en $\lambda=195$.

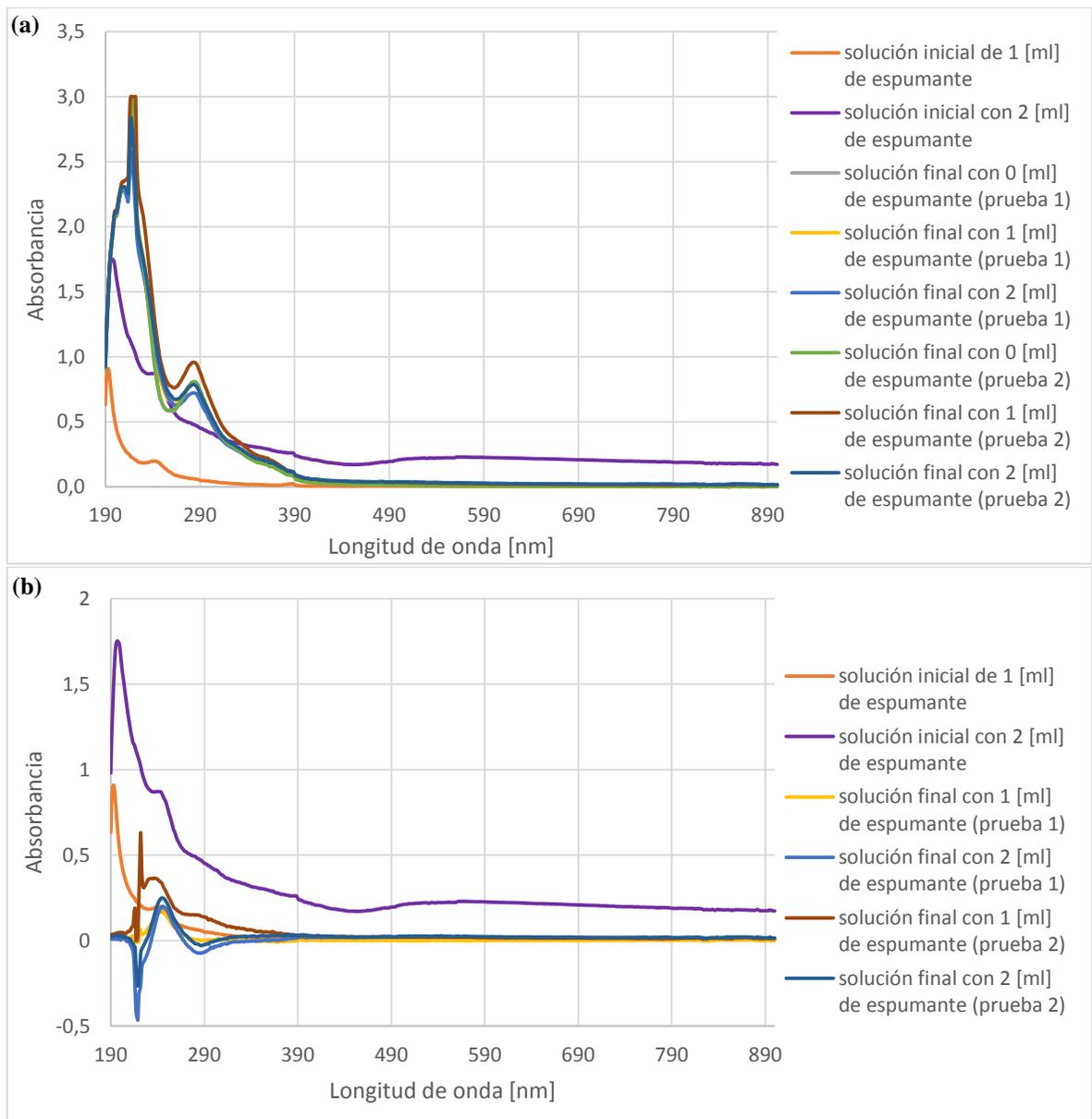


Figura 65: Espectro UV-visible de las soluciones iniciales y finales utilizadas en la flotación de corteza, con distintas concentraciones de espumantes. (a) Espectros UV-visibles originales. (b) Espectros UV-visibles corregidos.

3.4. Resultados de la adsorción en columnas

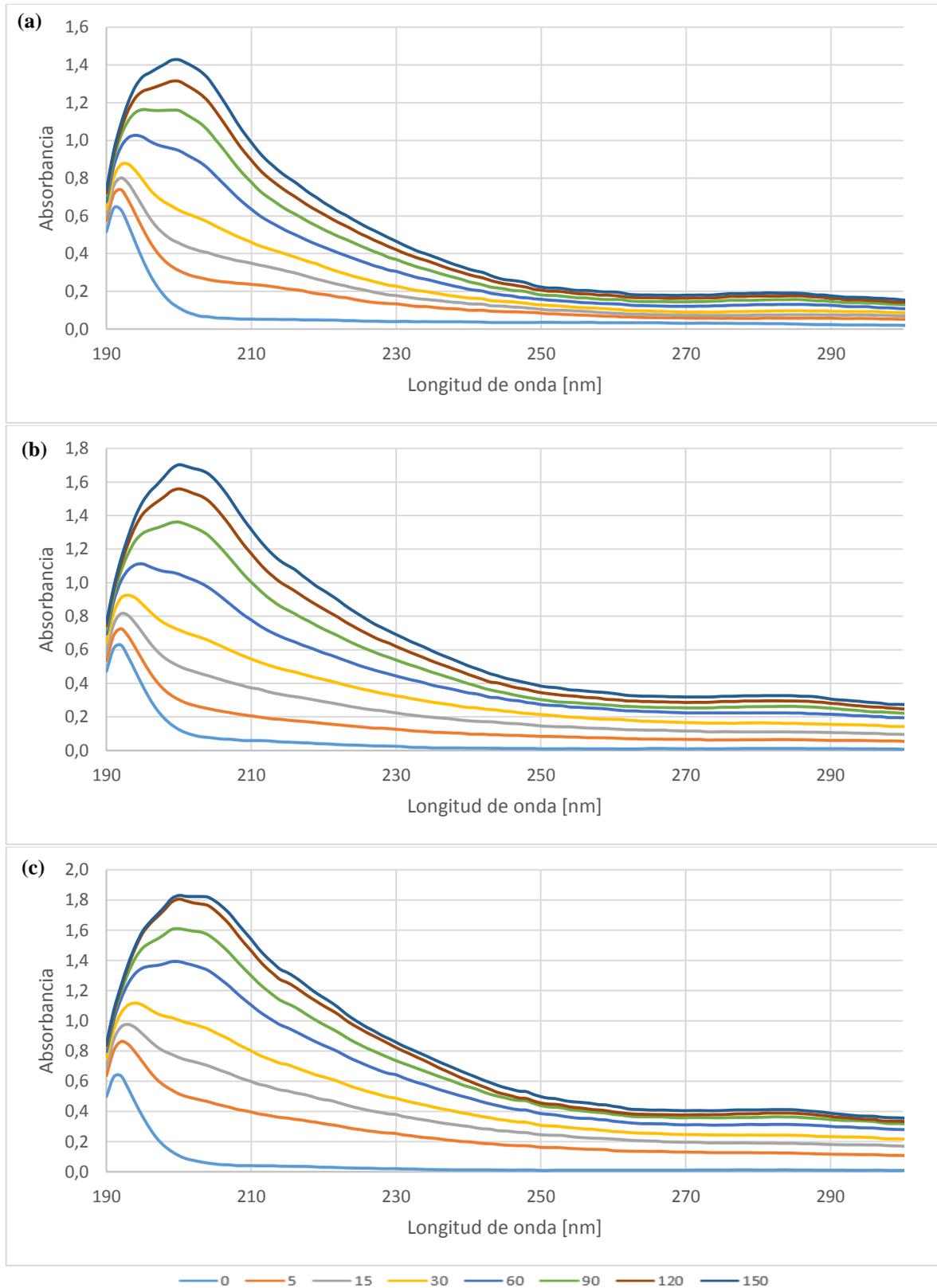


Figura 66: Espectro UV-visible para cinética en columna con reciclo completo, primera prueba. (a) 30/70 [% v/v]. (b) 50/50 [% v/v]. (c) 70/30 [% v/v].

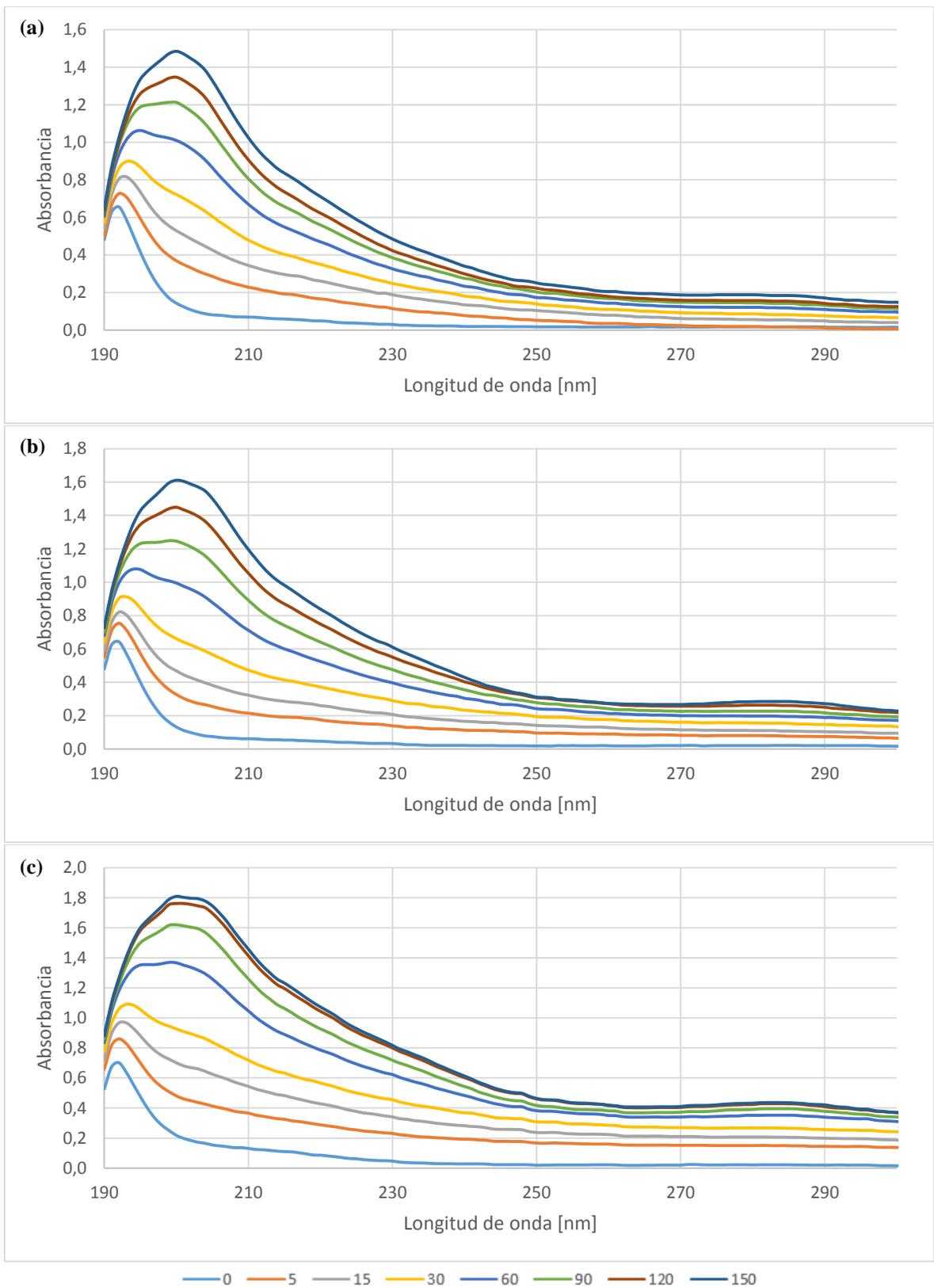


Figura 67: Espectro UV-visible para cinética en columna con reciclo completo, segunda prueba. (a) 30/70 [% v/v]. (b) 50/50 [% v/v]. (c) 70/30 [% v/v].

Tabla 61: Masas de corteza y cuarzo utilizadas para el empaque de la columna.

Relación volumétrica de corteza-cuarzo	Prueba 1		Prueba 2	
	Masa corteza [g]	Masa cuarzo [g]	Masa corteza [g]	Masa cuarzo [g]
30% corteza, 70% cuarzo	6,20	63,90	6,19	63,93
50% corteza, 50% cuarzo	10,32	45,65	10,32	45,67
70% corteza, 30% cuarzo	14,43	27,38	14,43	27,37

Tabla 62: Datos experimentales para cinética en columna con 30% de corteza y 70% de cuarzo [v/v].

Tiempo [min]	Prueba 1			Prueba 2		
	pH	Temperatura [°C]	Flujo [l/h]	pH	Temperatura [°C]	Flujo [l/h]
0	7,02	24,7	3,81	7,35	24,4	3,54
5	6,98	24,7	3,54	7,01	24,9	3,43
15	6,96	25,0	3,49	6,95	25,0	3,43
30	6,94	25,0	3,54	6,98	25,1	3,43
60	6,89	25,0	3,27	7,02	25,4	3,43
90	6,98	24,9	3,16	7,06	25,7	3,27
120	7,00	25,1	3,00	7,00	25,3	3,27
150	7,01	25,3	3,05	6,98	25,5	3,27

Tabla 63: Datos experimentales para cinética en columna con 50% de corteza y 50% de cuarzo [v/v].

Tiempo [min]	Prueba 1			Prueba 2		
	pH	Temperatura [°C]	Flujo [l/h]	pH	Temperatura [°C]	Flujo [l/h]
0	7,20	24,2	2,72	7,11	24,9	2,18
5	7,00	24,4	2,45	7,01	24,9	1,91
15	6,96	24,9	2,45	7,03	25,0	2,02
30	6,97	25,0	2,34	6,97	25,3	2,02
60	6,90	25,3	2,18	7,56	25,3	1,91
90	7,02	25,5	2,07	7,01	25,5	1,91
120	6,99	25,3	2,07	6,98	25,0	1,91
150	7,05	25,3	2,07	7,03	25,3	1,91

Tabla 64: Datos experimentales para cinética en columna con 70% de corteza y 30% de cuarzo [v/v].

Tiempo [min]	Prueba 1			Prueba 2		
	pH	Temperatura [°C]	Flujo [l/h]	pH	Temperatura [°C]	Flujo [l/h]
0	7,08	24,5	1,63	7,01	25,3	1,38
5	7,01	24,8	1,63	7,02	25,3	1,38
15	6,94	24,9	1,63	7,05	25,5	1,39
30	6,99	25,0	1,63	7,03	25,1	1,37
60	7,00	25,3	1,63	6,99	25,3	1,38
90	7,00	25,5	1,52	7,10	25,5	1,39
120	6,99	25,5	1,52	7,01	25,3	1,38
150	7,03	25,3	1,52	7,05	25,0	1,36

3.5. Resultados de la adsorción en tanques agitado

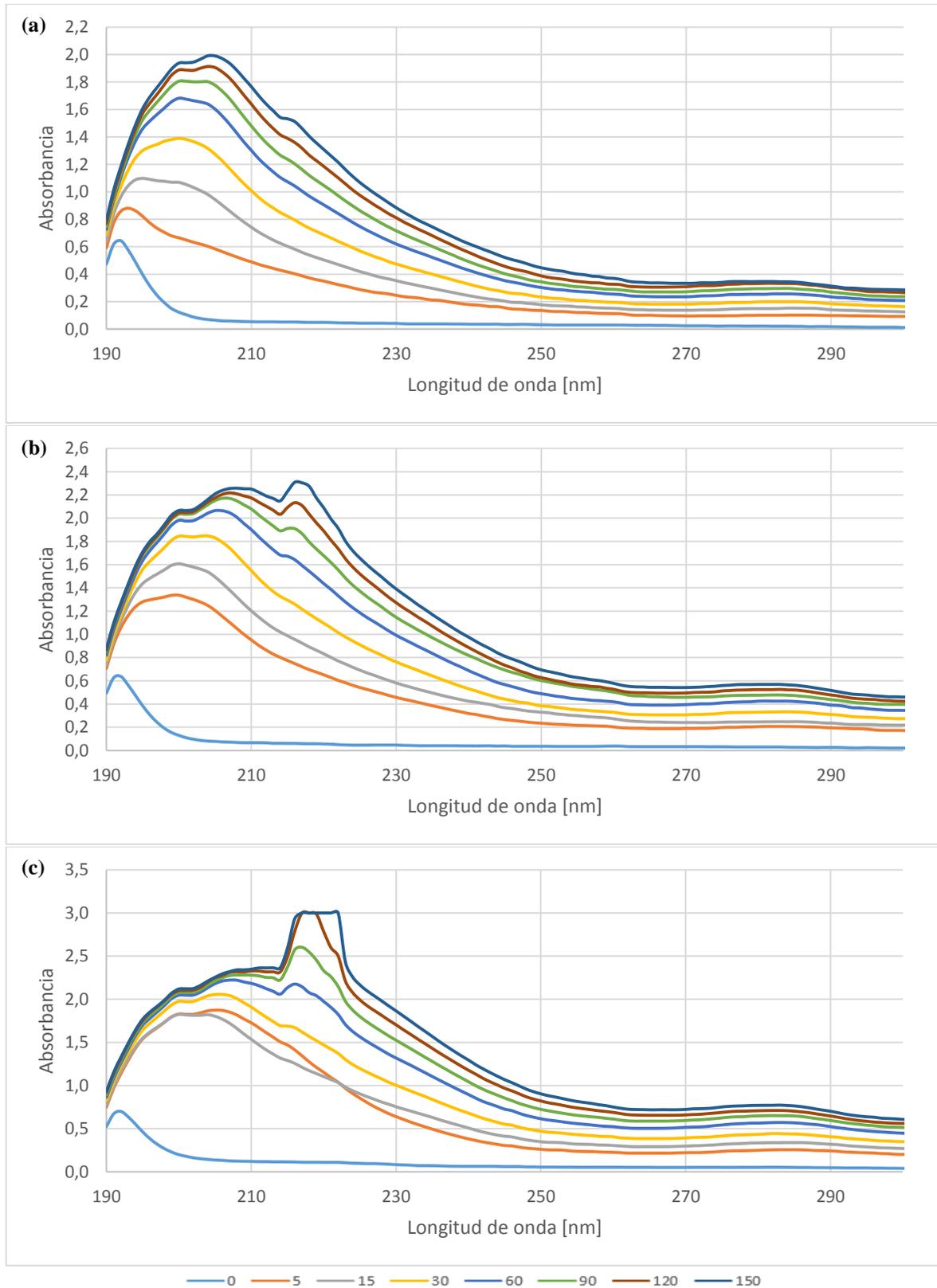


Figura 68: Espectro UV-visible para cinética en tanque agitado, primera prueba. (a) % sólidos de 0,6. (b) % sólidos de 1,0. (c) % sólidos de 1,4.

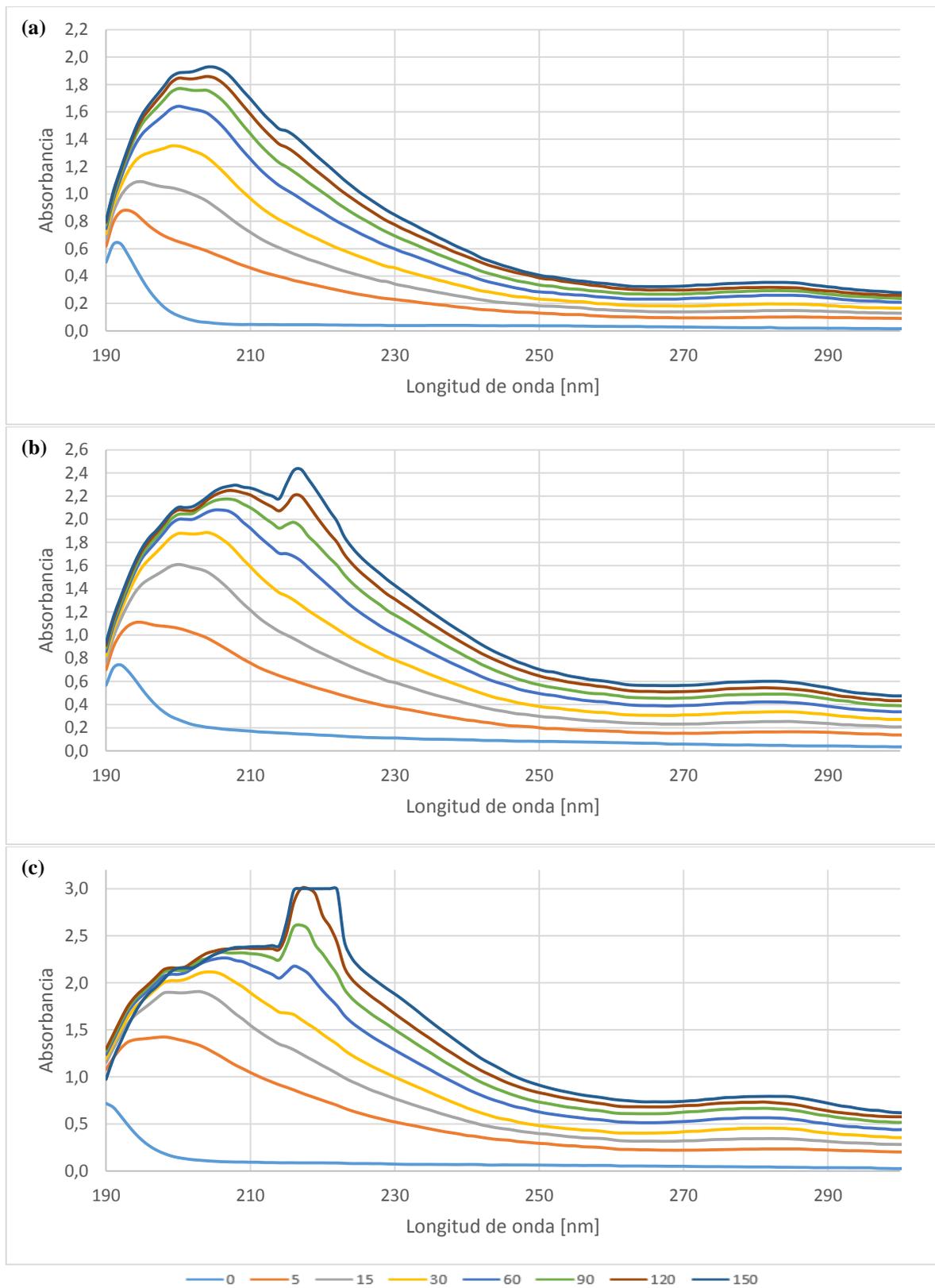


Figura 69: Espectro UV-visible para cinética en tanque agitado, segunda prueba. (a) % sólidos de 0,6. (b) % sólidos de 1,0. (c) % sólidos de 1,4.

Tabla 65: Masas de corteza utilizada para el tanque agitado y densidad de pulpa del proceso.

Porcentaje de sólidos [%]	Masa de corteza [g]	
	Prueba 1	Prueba 2
0,6	6,19	6,19
1,0	10,31	10,31
1,4	14,43	14,43

Tabla 66: Datos experimentales para cinética en tanque agitado con un porcentaje de sólidos de 0,6.

Tiempo [min]	Prueba 1		Prueba 2	
	pH	Temperatura [°C]	pH	Temperatura [°C]
0	7,15	24,6	7,05	25,3
5	7,01	24,6	7,01	25,0
15	7,00	24,7	7,00	25,0
30	7,03	24,7	7,08	25,0
60	7,00	24,8	7,03	25,1
90	6,99	25,0	7,00	25,1
120	7,00	25,1	7,05	25,1
150	7,08	25,1	7,06	25,1

Tabla 67: Datos experimentales para cinética en tanque agitado con un porcentaje de sólidos de 1,0.

Tiempo [min]	Prueba 1		Prueba 2	
	pH	Temperatura [°C]	pH	Temperatura [°C]
0	7,01	24,5	7,37	24,7
5	6,70	24,5	6,99	24,7
15	7,15	24,5	7,03	24,9
30	7,00	24,6	7,30	25,0
60	7,18	24,7	7,00	24,9
90	7,04	24,9	7,00	24,9
120	7,01	25,0	6,97	25,0
150	7,11	25,0	7,00	25,0

Tabla 68: Datos experimentales para cinética en tanque agitado con un porcentaje de sólidos de 1,4.

Tiempo [min]	Prueba 1		Prueba 2	
	pH	Temperatura [°C]	pH	Temperatura [°C]
0	7,00	25,0	7,05	24,6
5	6,98	25,0	6,98	25,0
15	6,97	25,0	6,95	25,0
30	7,01	25,1	6,94	24,9
60	6,96	25,2	7,01	24,8
90	7,01	25,2	7,00	24,8
120	6,97	25,3	7,02	24,9
150	7,03	25,4	6,99	24,9