



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LOS ALIMENTOS Y TECNOLOGÍA
QUÍMICA

LABORATORIO DE OPERACIONES UNITARIAS E HIDROMETALURGIA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE QUÍMICO

Pablo Andrés González Cortes

“Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso (IV) con propiedades magnéticas y su aplicación como adsorbente en el tratamiento de drenajes ácidos de mina (DAM) en Chile”

PROFESOR PATROCINANTE Y
DIRECTOR DE MEMORIA:
FERNANDO VALENZUELA LOZANO

Químico, Master Ingeniería Química.
Profesor Titular.

DIRECTOR DE MEMORIA:

CARLOS BASUALTO FLORES

Doctor en Química.

**Agradecemos a FONDECYT por el apoyo económico
brindado a través del proyecto número 1140331.**

“Nunca consideres el estudio como un deber, sino como una oportunidad para penetrar en el maravilloso mundo del saber”

Albert Einstein

“La ciencia se compone de errores, que a su vez son los pasos hacia la verdad...”

Julio Verne

“No vivimos nunca, sino que esperamos vivir; y disponiéndonos siempre a ser felices, es inevitable que no lo seamos nunca”

Blaise Pascal

“La ausencia de ocupación no es descanso; una mente completamente desocupada es una mente envejecida”

William Cowper

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a mis padres Belisario y Malvina por brindarme apoyo en todo momento, por darme una educación que me permite desarrollarme en el área que me apasiona y por enseñarme que en la vida todo se consigue con esfuerzo y nada se te da fácilmente. También agradecer a mis hermanos: Carla, Marcos, Claudia y Camilo quienes han sido parte de esta importante ruta que significa la formación como profesional, así también le dedico esta obra a la Señora Francisca (Panchita), por ser la persona que me cuidaba cuando niño y también a mi abuela materna María por estar conmigo en todos los momentos y siempre apoyarme en todo.

En segundo lugar para el profesor Carlos Basualto el reconocimiento por aportar las bases de su conocimiento para el desarrollo de esta tesis.

Quiero agradecer al profesor, señor Fernando Valenzuela por su abnegada actitud para traspasarme su bagaje cognitivo que se tradujo en mí en un aprendizaje significativo.

A los profesores Jaime Sapag y Cristian Tapia mi reconocimiento por su constante apoyo motivador para el avance como futuro profesional.

Y a ti Fernando Lara tu profesionalismo y buena disposición para dar solución a mis necesidades en el laboratorio, así como también ser muy buen compañero de labores.

A mis pares del Laboratorio de Operaciones Unitarias: Mireya Araya, Francisco Agüero ,Kamila Barrera, Alejandro Briso, Carla Flores, José Gaete, Alicia Hidalgo, Viviana Ide Opazo, Leonardo Martorana, Lorena Molina Calderón, Daniel Navarro

quienes compartieron su saberes, además me permitieron integrarme a un grupo unido y agradable los que pasaron a formar parte importante en mi desarrollo como profesional.

A los vínculos pares que me acompañaron a lo largo de mi carrera, en forma especial a: Natalie Aguilera, Franco Arriagada, Kamila Barrera, Cristian Celis, Nataly Rubio y Gabriel Valdivia. GRACIAS.

ALMA MATER por haberme acogido en las aulas durante el desarrollo profesional, en la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas y a todos quienes la componen.

A mis amigos de la infancia: Nicolás, Mario, Christopher, Cristian, Ricardo, Alexis, quienes hacían que cada fin de semana fuese excelente en mi etapa de niñez y con quienes siempre pase muy buenos momentos.

Finalmente a mis amigos del Colegio Gabriela Mistral, con quienes tuve el agrado de crecer y formarme como persona en forma muy especial a: Jorge Quelempán, Andrés Galli, Rene Catalán, Daniel Páez, Claudio Girdzus, Camilo Cerda, muchas gracias por todas sus enseñanzas, grandes conversaciones y los buenos momentos que pase junto a ustedes.

INDICE

RESUMEN	I
ABSTRACT	II
1 INTRODUCCIÓN	1
2 OBJETIVOS	6
2.1 Objetivo General	6
2.2 Objetivos Específicos.....	6
3 PARTE EXPERIMENTAL	7
3.1 Materiales y Equipos.....	7
3.1.1 Reactivos	7
3.1.2 Equipos e instrumental químico utilizados	9
3.2 Procedimiento Experimental	11
3.2.1 Síntesis de partículas de magnetita	11
3.2.2 Síntesis en medio básico de dióxido de manganeso con propiedades magnéticas	12
3.2.3 Síntesis en medio ácido de dióxido de manganeso con propiedades magnéticas	14
3.3 Caracterización del material adsorbente	15
3.3.1 Análisis químicos del adsorbente.....	15
3.3.2 Microscopía electrónica SEM y TEM	15
3.3.3 Análisis porosimétrico de la partícula adsorbente.....	16
3.3.4 Tamaño del material adsorbente	16
3.3.5 Análisis mediante difracción de rayos X	16
3.3.6 Curvas de magnetismo	16
3.3.7 Determinación del potencial de carga cero.....	17
3.4 Experimentos de adsorción de iones metálicos desde soluciones acuosas.....	18
3.4.1 Pruebas de adsorción de iones metálicos desde soluciones acuosas a diferentes pH	18
3.4.2 Estudios de desorción y reutilización del material adsorbente.....	20

4 RESULTADOS Y DISCUSION	21
4.1 Síntesis del adsorbente dióxido de manganeso con propiedades magnéticas.....	21
4.2 Caracterización del adsorbente preparado.....	25
4.2.1 Análisis mediante microscopía electrónica SEM y TEM	25
4.2.2 Análisis de porosimetría del material adsorbente (BET)	30
4.2.3 Tamaño y distribución del material adsorbente	32
4.2.4 Análisis mediante difracción de rayos-X (DRX)	35
4.2.5 Análisis magnético del material adsorbente.....	38
4.2.6 Determinación del potencial zeta en función del pH	42
4.2.7 Estabilidad química del material adsorbente	49
4.3 Pruebas de adsorción de iones metálicos	52
4.3.1 Pruebas de adsorción de iones metálicos a diferentes pH	52
4.3.2 Estudios de adsorción-desorción y reutilización del material adsorbente.....	68
5 CONCLUSIONES	72
6 BIBLIOGRAFÍA	75
7 GLOSARIO	81

RESUMEN

Se sintetizó un material adsorbente basado en óxidos de manganeso (MnO_2) con propiedades magnéticas para su empleo en la remoción de algunos contaminantes inorgánicos comunes presentes en los drenajes ácidos de mina en Chile. El adsorbente fue preparado en base a magnetita (Fe_3O_4) recubierto con MnO_2 , mediante un método de precipitación oxidativa tanto en medio básico como en medio ácido, y utilizando diferentes proporciones de $\text{MnO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$. La capacidad de adsorción del compuesto preparado en medio básico resultó ser superior, obteniéndose rendimientos de síntesis sobre el 93%, preparación que no involucra evolución de gases ni requiere energía térmica, siendo este adsorbente así sintetizado químicamente más estable.

El compuesto adsorbente fue caracterizado química, física y magnéticamente. Las imágenes SEM revelan que estaría compuesto de estructuras muy pequeñas de forma esférica, con formación de aglomerados de partículas de tamaño inferior a $1\ \mu\text{m}$. Las micrografías TEM indicaron que el tamaño promedio de las partículas varían entre los 6 y 9 nm. Los análisis de porosimetría BET señalan que el adsorbente posee un área superficial del orden de $100\ \text{m}^2/\text{g}$ o levemente inferiores, disponiéndose así de un número importante de sitios activos para el proceso de adsorción. Análisis mediante difracción de rayos X señalaron que el compuesto consta de un núcleo cristalino de magnetita, recubierto por capas nanométricas de MnO_2 amorfas. El análisis de magnetismo demostró que las nanopartículas presentan características de ser superparamagnéticas.

Se realizaron pruebas preliminares de adsorción con soluciones de Cu^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} y Pb^{+2} , estableciéndose que la adsorción aumenta a medida que aumenta el pH, hecho coherente con el potencial zeta medido para el adsorbente. Un modelo cinético de adsorción de pseudo-segundo-orden ajustó muy bien los datos experimentales observados. Se concluye también, que se requiere de una fuerza iónica mínima en la fase acuosa, para asegurar una adsorción suficiente del metal.

Abstract

Synthesis and characterization of MnO₂ having magnetics properties to be used as sorbent in the treatment of Chilean acidic mine drainages

In this work was synthesized a sorbent material based on MnO₂ which presents magnetics properties to be used for removing some common inorganic pollutants existent in samples of Chilean acidic mine. The sorbent was prepared using magnetite (Fe₃O₄) covered with MnO₂, using oxidative precipitation methods, one in acid medium, the other under basic conditions, using different MnO₂:Fe₃O₄ proportions. The sorption capacity of the composite synthesized in basic medium was higher being achieved a synthesis yield around 93%. This synthesis method is better because does not present gas evolution neither thermal energy is requested, being the sorbent so prepared more chemically stable.

The sorbent was chemical, physical and magnetically characterized. SEM micrographs show that the material would be comprised of very tiny spherical structures with particles agglomeration whose size is less than 1 μm. TEM analysis indicated that the average particle size varies between 6 and 9 nm. BET porosimetry analysis pointed out that sorbent has a surface area around 100 m²/g or slightly lower, comprising this way an important number of active sites for the sorption process. DRX analysis showed that the composite consists of a magnetite crystalline nucleus covered by nanometric layers of amorphous MnO₂. Measurements of magnetic saturation demonstrated that the nanoparticles have superparamagnetic characteristics.

Preliminary sorption tests were carried out using aqueous solutions containing Cu²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ and Pb²⁺ ions, being established that the sorption of metals increases with the augment of the solutions pH, which is coherent with the zeta potential values measured for the sorbent. A pseudo-second-order sorption kinetics model fitted well the observed experimental data. It was also concluded that a minimum ionic strength is required in the aqueous phase to ensure an adequate metal sorption.

1 INTRODUCCIÓN

La contaminación de suelos y aguas continentales superficiales y subterráneas con metales pesados, excesos de acidez y salinidad, debido a causas naturales o antropológicas, son algunos de los problemas ambientales más preocupantes en estos días, debido fundamentalmente a sus efectos sobre las especies de la biota y sobre la salud humana.

Dichos contaminantes presentan en muchos casos una toxicidad extrema, dado que no pueden ser degradados en forma química y/o biológica^[1]. Algunos de estos iones metálicos son peligrosos a muy bajas concentraciones, incluso a niveles de traza expresadas en µg/L (ppb). La toxicidad depende del tipo de metal, por su rol biológico, y al tipo de organismos al que son expuestos. Entre los de mayor preocupación podemos mencionar los siguientes: plomo, mercurio, arsénico y cadmio. Por otra parte, otros metales pesados como cobre, cinc y cromo (hexavalente), son considerados componentes esenciales en cantidades traza para el cuerpo humano, pero pueden ser tóxicos en concentraciones mayores^[2].

La presencia de metales pesados en aguas puede tener un origen natural, dada su presencia en depósitos minerales mixtos como óxidos o sulfuros principalmente, los cuales suelen sufrir fenómenos de oxidación química y/o biológica en presencia de aire y agua, generando los denominados **drenajes ácidos de mina (DAM)** o drenajes ácidos de roca^[3,4]. Esta oxidación de sulfuros polimetálicos genera la formación de H₂SO₄, la disolución de metales, la formación de hidróxidos, una alta salinidad y la presencia de material sólido fino suspendido, los cuales terminan contaminando los cuerpos de aguas superficiales y subterráneas, tal como se ilustra

en las siguientes reacciones químicas correspondientes en este caso a la oxidación de FeS_2 [5,6]:



La ecuación (1) representa la oxidación de pirita por oxígeno, la cual genera ácido sulfúrico; la reacción (2) envuelve la conversión de Fe(II) a la especie fuertemente oxidante Fe(III), la cual, al igual que la reacción (1), suele ser acelerada por bacterias ferrooxidantes (por ejemplo *Acidithiobacillusferrooxidans*) habitualmente asociada a este tipo de depósitos minerales; la reacción (3) representa la hidrólisis del ion férrico generando más moléculas de ácidos, y la reacción (4) la oxidación de la pirita por Fe^{3+} generado en la reacciones previas.

La presencia de iones metálicos en cursos de aguas se origina también como resultado de su contaminación con aguas residuales de procesos químicos y mineros, tales como plantas de lixiviación de minerales, de extracción por solventes, etapas de flotación, plantas de filtros, o de fases acuosas residuales de industrias químicas tan variadas como la fabricación de pinturas y pigmentos, entre otras [7]. La introducción de metales pesados y excesos de acidez al interior de los cuerpos de aguas produce un deterioro en la calidad de las aguas, tanto en sus indicadores químicos como biológicos, lo que genera la necesidad de estudiar la eliminación de la gran mayoría de estos contaminantes mediante metodologías sencillas, eficientes y de bajo costo.

El decreto supremo 90 del Ministerio General de la presidencia de nuestro país, dicta la norma para la descarga de residuos industriales líquidos (riles), a cuerpos de aguas continentales y marinas, incluyendo aquellas normas particulares relativas a la máxima concentración a descargar (mg/L) y a la emisión diaria (g/día) de distintos metales pesados y otras especies. Así, por ejemplo, para cobre la máxima concentración de descarga permitida en residuos líquidos a cuerpos de agua fluviales es de 1 mg/L, 3 mg/L para Zn, 0,6 mg/L para As, 0,01mg/L para Cd, 0,05 mg/L para Pb y 0,001 mg/L para Hg, sin duda el más tóxico de todos^[8].

Durante los últimos años se han venido desarrollando a nivel de su aplicación industrial o bien en trabajos de investigación académica, diversas técnicas y metodologías con el fin de remover iones metálicos y excesos de acidez y salinidad desde aguas contaminadas, tales como la precipitación química^[9], intercambio iónico mediante resinas sólidas^[10], tecnologías mediante membranas líquidas^[11] y relacionadas con procesos de extracción por solventes convencional y/o sus avances tecnológicos^[12].

En las últimas décadas, el proceso de **adsorción en sólidos** ha ganado lugar como un método efectivo en el tratamiento de descontaminación de aguas naturales o de desecho, empleando tanto adsorbentes naturales como sintéticos, en mecanismos de remoción de especies contaminantes controlados por aspectos físicos (fisorción) como químicos (quimisorción). Entre los adsorbentes naturales podemos destacar el empleo de minerales de arcilla como la zeolita^[13], carbón activado^[14], minerales arcillosos^[15] y bioadsorbentes^[16,17]. Entre los adsorbentes sintéticos podemos indicar, entre otros, compuestos en base a resinas, materiales poliméricos, y adsorbentes naturales químicamente modificados.

Es de especial interés también, el uso de adsorbentes basados en óxidos metálicos, como removedores de metales pesados desde sistemas acuosos, como especies catiónicas y/o oxoaniones^[18-21]. Entre estos adsorbentes destaca el empleo de los óxidos de manganeso, en particular el compuesto MnO_2 o sus especies hidratadas $Mn(OH)_2$ (estos últimos denominados óxidos-hidroxilados), especies muy abundantes en la naturaleza y por tanto es habitual encontrarlas asociadas estructuralmente a trazas de compuestos de Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} y Cd^{+2} . Es un óxido de estructura microporosa que posee una gran área superficial, presentando asociado a su superficie, grupos OH^- o iones H^+ los que fijan su carga eléctrica superficial, la cual determina qué especies iónicas adsorben en su superficie sólida^[22]. Considerando que los óxidos de manganeso presentan un pH_{zc} (pH de carga cero) cuyo valor fluctúa entre los 2,0 y 4,5, es por tanto la acidez de la solución a tratar la que determinará la carga de la superficie del óxido adsorbente, al fijarse sobre ellas grupos OH^- o H^+ . Por ejemplo, si la solución a tratar posee un pH por sobre el pH de carga cero del adsorbente, la adsorción de cationes metálicos se verá favorecida la producirse un intercambio de cationes entre el metal a adsorber y los grupos H^+ existentes en los grupos superficiales. Al contrario, si el pH de la solución a tratar es inferior al pH_{zc} , aumenta el grado de protonación en la superficie del sólido beneficiándose la adsorción de especies aniónicas^[23], mediante un mecanismo de formación de pares iónicos debido a efectos de atracción electrostática.

Sin embargo, una de las mayores limitaciones del uso de óxidos metálicos como adsorbentes de contaminantes de soluciones acuosas, es su dificultad de separarlos de una fase acuosa, una vez concluida la adsorción. Esto sucede dado

que los óxidos en muchos casos tienden a formar especies coloidales de difícil separación y debido a su pequeño tamaño de partículas variables entre 0,5 a 5 μm . Una de las probables soluciones a esta limitación es el uso combinado de estos óxidos con magnetita (Fe_3O_4), un óxido altamente ferromagnético el cual presenta una alta y positiva susceptibilidad a campos magnéticos externos, lo que le impartiría al adsorbente propiedades magnéticas que tornarían muy sencilla su separación de la solución tratada mediante el empleo de un imán externo. Es precisamente en este punto donde recae la principal contribución que se desea aportar. La aplicación de materiales adsorbentes con propiedades magnéticas ha venido desarrollándose con cierta intensidad durante los últimos años, en los cuales en general se combinan las excelentes propiedades adsorbentes de ciertas sustancias, con las de óxidos de hierro como Fe_3O_4 y $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (ferrihidrita), de forma tal que el adsorbente cargado con el contaminante después de la adsorción, pueda ser fácilmente removido de la solución^[24-28].

En esta Memoria de Título se estudió la preparación y la caracterización química y física de un óxido de manganeso (IV) con propiedades magnéticas, y cuyo objetivo general es su empleo en la remoción de algunos contaminantes desde sistemas acuosos que simulan “Drenajes Ácidos de Mina”. Esta memoria se enmarca en el primer año de investigación del proyecto Fondecyt número 1140331 que se está desarrollando en el Laboratorio de Operaciones Unitarias.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

Sintetizar un material adsorbente basado en óxidos de manganeso (MnO_2) con propiedades magnéticas para su empleo en la remoción de algunos contaminantes inorgánicos comunes presentes en los drenajes ácidos de mina en Chile (DAM).

2.2 Objetivos Específicos

1. Sintetizar un óxido de manganeso con propiedades magnéticas mediante una precipitación oxidativa en presencia de magnetita, utilizando medios de reacción alcalinos y ácidos.
2. Caracterizar química, física y magnéticamente el adsorbente sintetizado.
3. Realizar experimentos preliminares de adsorción de los iones metálicos Cu^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} y Pb^{+2} desde soluciones acuosas que simulan DAM.
4. Analizar y discutir los resultados experimentalmente observados.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiales y Equipos

3.1.1 Reactivos

Para la síntesis de magnetita, se utilizaron los siguientes reactivos.

- **Cloruro de hierro (II) tetrahidratado:** $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ MERCK de calidad p.a. que presenta un peso molecular de 198,83 g/mol.
- **Cloruro de hierro (III) hexahidratado:** $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ MERCK de calidad p.a. que presenta un peso molecular de 270,33 g/mol.
- **Amoníaco:** NH_4OH MERCK de calidad p.a. 25% de peso molecular de 17 g/mol y densidad 0,91 kg/L a 25°C.
- **Ácido clorhídrico fumante:** HCl MERCK de calidad p.a. al 37% de peso molecular de 36,5 g/mol y densidad 1,19 g/mL a 20°C.
- **Nitrógeno Gaseoso:** N_2 de alta pureza, LINDE GAS CHILE S.A., de peso molecular de 28 g/mol y densidad relativa 0,967.

Para la síntesis de dióxido de manganeso se emplearon los siguientes reactivos.

- **Cloruro de manganeso (II) tetrahidratado:** $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ MERCK de calidad p.a. que presenta un peso molecular de 197,91 g/mol.
- **Hidróxido de potasio:** KOH MERCK de calidad p.a. que presenta un peso molecular de 56,11 g/mol.
- **Permanganato de potasio:** KMnO_4 MERCK de calidad p.a. que presenta un peso molecular de 157 g/mol.

- **Ácido clorhídrico fumante:** HCl MERCK de calidad p.a. al 37% de peso molecular de 36,5 g/mol y densidad 1,19 g/mL a 20°C.

Reactivos utilizados en las soluciones contenedoras de metales.

- **Sulfato de cobre pentahidratado:** $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ MERCK de calidad p.a. que presenta un peso molecular de 249,68 g/mol.
- **Cloruro de cadmio hemi-pentahidratado:** $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ SIGMA-ALDRICH de calidad p.a. que presenta un peso molecular de 228,36 g/mol.
- **Sulfato de cinc heptahidratado:** $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ MERCK de calidad p.a. que presenta un peso molecular de 287,54 g/mol.
- **Nitrato de plomo (II):** $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ WINKLER de calidad p.a. que presenta un peso molecular de 331,2 g/mol.
- **Ácido sulfúrico:** H_2SO_4 MERCK de calidad p.a. de 95-97%, de peso molecular de 98,08 g/mol y densidad 1,84 g/mL a 25°C.
- **Hidróxido de sodio:** NaOH MERCK de calidad p.a. que presenta un peso molecular de 40 g/mol.

También se utilizaron los siguientes reactivos:

- **Ácido nítrico:** HNO_3 MERCK de calidad p.a. al 65% de peso molecular de 63,01 g/mol y densidad 1,39 g/mL a 20°C.
- **Nitrato de sodio:** NaNO_3 MERCK de calidad p.a. que presenta un peso molecular de 84,99 g/mol.

3.1.2 Equipos e instrumental químico utilizados

- **Espectrofotómetro de absorción atómica:** para la cuantificación de los metales pesados se utilizó un Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer PinAAcle 900F.
- **Difractómetro de rayos-X:** Difractómetro BRUKER D8 ADVANCE, con detector lineal LYNXEYE, para muestras policristalinas. Longitud de onda utilizada $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$, correspondiente a un ánodo de Cu. Software para análisis de datos: Diffract plus versión 2005.
- **Tamaño de partículas y potencial zeta:** la distribución de tamaño de partícula y potencial zeta, fue determinada en un equipo MALVERN MASTERSIZER HYDRO 2000 MU.
- **Porosimetría (V_p , S_p y S_{BET}):** la determinación del tamaño de poro, diámetro de poro, volumen del poro y área superficial se obtuvieron mediante porosimetría BET utilizando un sorptómetro de N_2 a $77^\circ K$ en un equipo Micrometrics ASAP 2010.
- **Magnetismo:** los estudios de magnetismo se llevaron a cabo utilizando un magnetómetro de muestra vibrante, el cual posee un rango de campo de 5 Teslas.
- **Imán de neodimio:** para la sedimentación y separación de la magnetita como del material adsorbente se utilizó un imán de neodimio de dimensiones $13 \times 5 \text{ mm}$ y que posee un campo de 3200 Gauss.

- **Morfología y tamaño de partículas:** para el estudio del tamaño y morfología de las partículas, se utilizaron las técnicas SEM y TEM, para lo cual se utilizó un equipo SEM FEI INSPECTOR F50.
- **Medidor de pH:** OAKTON 500, provisto de un electrodo de vidrio Ag/AgCl con sensor de temperatura.
- **Balanza analítica:** PRECISA 125 A modelo 300-9251/F.
- **Agitador orbital (Shaker):** agitador de tipo orbital provisto con baño termorregulador POLYSCIENCE.
- **Agitador mecánico:** para la síntesis de la magnetita, así como para la preparación del MnO₂, se utilizó un agitador mecánico IKA-Labortechnik modelo RW 20 con impulsor de hélice marina (4 aspas).
- **Placa calefactora:** marca BIBBY STERILIN que alcanza valores cercanos a los 300°C.
- **Baño de ultrasonido:** POWER SONIC 405, con regulación de temperatura y potencia del ultrasonido.

3.2 Procedimiento Experimental

3.2.1 Síntesis de partículas de magnetita

La síntesis de las partículas de magnetita fue llevada a cabo mediante la coprecipitación de sales de hierro (II) y hierro (III), para lo cual se utilizó el procedimiento establecido en la literatura [29]:

En un vaso de precipitado de 600 mL, se mezclaron 50 mL de una solución de Fe(III) 0,2 M con 50 mL de una solución de Fe(II) 0,1 M, ambas preparadas inicialmente a pH 2 con agua destilada desgasificada. Posteriormente, se procedió a aumentar la temperatura de la mezcla hasta alcanzar un valor aproximado de 80°C y luego se agregaron 10 mL de NH₄OH al 25%, para alcanzar un valor de pH 9. En este punto se produjo la formación de un precipitado negro el cual corresponde a las partículas de magnetita. Esta suspensión se mantuvo en agitación por un período de 30 minutos. El proceso fue desarrollado en atmósfera inerte de N₂ y provisto de agitación a 300 rpm, con impulsor de hélice marina de 4 aspas. Finalizada la síntesis, el precipitado resultante fue separado magnéticamente y lavado 3 veces con porciones de 50 mL de agua destilada. El producto resultante fue dividido en dos fracciones. Una de ellas se llevó a sequedad por un período de 16 horas a una temperatura de 40°C mientras que la otra fracción se llevó a una solución de NaNO₃ 0,01M.

3.2.2 Síntesis en medio básico de dióxido de manganeso con propiedades magnéticas

Con el propósito de comparar su comportamiento como adsorbente, se procedió a preparar el adsorbente con propiedades magnéticas, tanto en medio básico como en medio ácido.

La preparación en medio básico del adsorbente dióxido de manganeso con propiedades magnéticas fue realizada mediante un proceso de precipitación oxidativa empleando como material de partida $MnCl_2$ y una solución de $KMnO_4$, tal como se observa en la siguiente ecuación^[30]:



Para obtener el adsorbente con propiedades magnéticas, se debe adicionar durante la síntesis del MnO_2 la adecuada proporción de magnetita previamente sintetizada. En un vaso de precipitado de 100 mL se depositó una cierta cantidad de magnetita (entre 0,5 y 10 g), la cual se mantuvo en el baño de ultrasonido, durante 30 minutos en 50 mL de agua. A continuación se procedió a verter esta suspensión de magnetita en un vaso de precipitado de 2000 mL, adicionando a continuación agua hasta completar un volumen final de 500 mL. Para lograr una buena homogeneización del medio de reacción, la mezcla se mantuvo permanentemente agitada a 500 rpm, mediante agitación mecánica.

Posteriormente, a la suspensión se agregaron lentamente (por medio de una jeringa) 7 mL de una solución de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 1M. Luego se agregaron 23 mL de una solución de $KMnO_4$ 0,2 M, observándose rápidamente la formación de un precipitado color café oscuro. Finalmente, a la suspensión se le agregaron 14 mL

de KOH 1M, alcanzándose así un pH 12, posteriormente se procedió a mantener la reacción agitada por un período de 30 minutos a temperatura ambiente y bajo atmosfera inerte.

Al completar el tiempo de reacción la fase sólida (el material adsorbente), fue separado magnéticamente de la solución. El producto resultante se lavó con agua destilada y se dividió en dos fracciones: una de ellas se secó por 6 horas a una temperatura aproximada de 100°C, mientras que la segunda fue mantenida por preservación en una solución 0,01 M de NaNO₃.

3.2.3 Síntesis en medio ácido de dióxido de manganeso con propiedades magnéticas

En la literatura existen varias rutas de síntesis de MnO_2 , y con el propósito de verificar si existe algún cambio en la actividad del óxido de manganeso como adsorbente de acuerdo a su metodología de preparación, se procedió también a prepararlo en medio ácido. La reacción para obtener MnO_2 empleada en este caso se describe en la siguiente ecuación^[31]:



En un vaso precipitado de 100 mL, se depositaron 0,51 gramos de permanganato de potasio, los cuales se disolvieron en 35 mL de agua destilada. Esta solución se mantiene en agitación a 200 rpm, con el fin de lograr una buena homogeneización. Durante la agitación se le agregó lentamente a la solución 0,7 mL de HCl al 37%, generándose así el MnO_2 , el cual queda suspendido en el medio de reacción. Esta suspensión se mantuvo en agitación durante un período de 15 minutos. Luego de transcurrido el tiempo, se le adicionó 0,3 gramos de magnetita previamente sintetizada, manteniendo la mezcla en agitación hasta completar un tiempo de 30 minutos. Posteriormente, el producto obtenido se secó por un período de 90 horas a una temperatura aproximada de 120°C. Una vez transcurrido el tiempo, el producto obtenido es separado magnéticamente de la fracción no magnetizada, sometiéndolo a un lavado con 3 porciones de 20 mL de agua destilada. El adsorbente final se dividió en dos porciones: una de ellas se llevó a secado a 60°C por 12 horas, mientras que la segunda es mantenida en una solución 0,01 M de $NaNO_3$.

3.3 Caracterización del material adsorbente

3.3.1 Análisis químicos del adsorbente

Para determinar tanto la cantidad de manganeso como de hierro, presentes en el material adsorbente, se procedió a realizar una digestión ácida del adsorbente contactándolo con 10 mL de HCl al 37%, tras la cual la muestra se disolvió completamente. El contenido de los iones metálicos se determinó mediante la técnica de absorción atómica (AA) en el equipo anteriormente descrito. En este mismo sentido, se realizaron pruebas de estabilidad del adsorbente (óxido de manganeso magnetizado) en función de la acidez de soluciones acuosas que simulaban las soluciones a contactar durante el proceso de adsorción. Para tal efecto se procedió a contactar una masa determinada del adsorbente con un determinado volumen de la solución acuosa, cuyo pH se ajustó apropiadamente y en la cual se procedió a determinar la eventual concentración de manganeso que se pudo haber solubilizado en ella.

3.3.2 Microscopía electrónica SEM y TEM

Con el propósito de obtener información sobre las características morfológicas del material adsorbente, se realizaron análisis de partículas mediante las metodologías de microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión electrónica de barrido (TEM). Las micrografías TEM fueron obtenidas suspendiendo las partículas del adsorbente en agua.

3.3.3 Análisis porosimétrico de la partícula adsorbente

En la determinación del área superficial y otras propiedades relacionadas con las características de los poros del material adsorbente, se utilizó la técnica de porosimetría BET.

3.3.4 Tamaño del material adsorbente

El tamaño promedio de partícula del material adsorbente, así como la distribución de sus partículas, se obtuvieron mediante la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS). Procediendo a analizar las muestras las cuales se encontraban suspendidas en la solución 0,01 M NaNO₃.

3.3.5 Análisis mediante difracción de rayos X

Para obtener las características morfológicas del material adsorbente se utilizó un difractómetro de Rayos-X, provisto de un detector lineal Linx Eye.

3.3.6 Curvas de magnetismo

Para la obtención de las curvas de magnetismo del material adsorbente se utilizó un magnetómetro de muestra vibrante (VSM), del cual se obtienen curvas de histéresis, mediante la aplicación de un campo magnético entre -10000 y 10000 Oersted (Oe). Para la medición de las muestras, se requiere que estén secas dado que los resultados son expresados en función de la masa considerada.

3.3.7 Determinación del potencial de carga cero

Con la intención de determinar el pH al cual el potencial eléctrico de muestras de adsorbentes y de la magnetita sintetizada es de carga cero en la capa de Stern (potencial zeta), se empleó el método de “Técnica por Inmersión” (TI), el cual considera el valor absoluto de la variación del pH, $|\Delta\text{pH}|$ después de 24 horas^[32]. Con tal objetivo, se suspendieron 50 mg del material adsorbente en soluciones de pH entre 2 y 7, utilizando NaNO_3 0,01 M como solución electrolito. El pH de las soluciones fueron ajustadas mediante la utilización de HCl 0,1M y NaOH 0,1M.

3.4 Experimentos de adsorción de iones metálicos desde soluciones acuosas

3.4.1 Pruebas de adsorción de iones metálicos desde soluciones acuosas a diferentes pH

Con el objeto de comprobar la capacidad adsorbente del material sintetizado, se realizaron diversas pruebas de adsorción de algunos iones metálicos que suelen estar presentes en muestras de aguas de mina, incluidos los DAM. Para ello se prepararon soluciones de los metales Cd^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} y Pb^{+2} en concentraciones bajas, pero superiores a las establecidas por las normas de descargas nacionales a cuerpos de agua. Estas soluciones fueron preparadas a diversos pH, siempre en un rango de acidez similar al que presenta la mayor parte de las aguas de mina, procediéndose a contactar 50 mg del adsorbente, con un volumen establecido de solución acuosa, manteniéndose agitada la suspensión (el adsorbente insoluble en la solución del ion metálico) durante un período de 60 minutos. La acidez de las soluciones acuosas tratadas se ajustó empleando soluciones de H_2SO_4 0,1M y NaOH 0,1M. La cuantificación de los metales en solución, antes y después de los experimentos de adsorción, se determinó mediante la técnica de absorción atómica (AA), de acuerdo a las condiciones indicadas por el fabricante respecto a longitud de onda y tipo de llama, las cuales se indican en la Tabla 1. Se diseñaron también varios experimentos con el propósito de obtener información preliminar sobre el equilibrio y la cinética de adsorción de algunos de estos iones metálicos en el adsorbente magnético.

Tabla 1.: Condiciones de trabajo, en las mediciones de muestras utilizando equipo de absorción atómica (AA).

Elemento	Longitud de onda λ (nm)	Tipo de Llama	Lámpara
Cu ²⁺	324,75	Oxidante aire-acetileno	Lámpara cátodo hueco
Pb ²⁺	283,31	Oxidante aire-acetileno	Lámpara de descarga sin electrodos
Cd ²⁺	228,80	Oxidante aire-acetileno	Lámpara cátodo hueco
Zn ²⁺	213,86	Oxidante aire-acetileno	Lámpara de descarga sin electrodos

Se realizó también una serie de experimentos de adsorción en función de la fuerza iónica del medio. De acuerdo a lo indicado anteriormente, una vez sintetizado el adsorbente, se procedió a mantenerlo en una solución de NaNO₃. Normalmente se hacía con una solución 0,01M de esta sal. Sin embargo, y con el fin de estudiar la posible competencia o interacción entre el metal a adsorber y los iones Na⁺, se realizaron experimentos de adsorción de Cd(II) en los cuales se varió la concentración de la solución electrolito de NaNO₃ (1mM, 10mM, 100mM y 1000 mM) en la cual se preservaba el adsorbente. Estas soluciones constaban de un contenido de cadmio de 10 mg/L a pH 6,0 preparadas con los respectivos electrolitos y cuya acidez se ajustaba con H₂SO₄ 0,1M. A 15 mg del material adsorbente se agregó 100 mL de estas soluciones, manteniendo la mezcla agitada mecánicamente por un período de 30 minutos, tras lo cual se procedió a determinar el contenido del metal mediante EAA.

3.4.2 Estudios de desorción y reutilización del material adsorbente

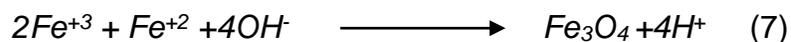
Con el propósito de estudiar la eventual reutilización del material adsorbente en nuevos ciclos adsorción-desorción, se desarrolló una serie de experimentos en *batch* de adsorción de Pb(II) en los cuales se procedió i) a adsorberlo en MnO₂ magnetizado, ii) desorberlo con una solución ácida y iii) lavar el adsorbente libre del metal con agua destilada y secarlo para un nuevo ciclo. En las pruebas de **adsorción** se utilizó en cada ciclo, un volumen inicial de 0,2 L de solución del metal con una concentración de 10 mg/L, el cual fue contactado con 50 mg del adsorbente sintetizado tanto en medio básico como medio ácido. La suspensión fue agitada a 200 rpm mediante agitación mecánica por un período de 30 minutos. Luego de este período, el sólido fue separado de la solución mediante el uso del imán de neodimio y la solución resultante se filtró con el fin de determinar la concentración de Pb(II). En los experimentos de **desorción** del metal desde el óxido metálico, se contactó el adsorbente con 10 mL de una solución ácida de pH 3,5. La suspensión fue agitada a 200 rpm mediante un agitador mecánico por un período de 30 minutos. Una vez que este tiempo fue completado, nuevamente el sólido fue separado de la solución empleando el imán de neodimio. La concentración del metal en las fases acuosas resultantes (refinos) se determinó mediante EAA.

4 RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Síntesis del adsorbente dióxido de manganeso con propiedades magnéticas

El objetivo central de este estudio es la obtención del adsorbente dióxido de manganeso con propiedades magnéticas, con el fin de obtener un material que pueda ser utilizado efectivamente en la remoción de iones de metales pesados desde soluciones acuosas que simulan drenajes ácidos de mina (DAM). El dióxido de manganeso, que presentaría muy buenas características como adsorbente, es un compuesto que por sus características físicas y químicas, es muy difícil de separar desde las suspensiones que lo contiene, por lo cual se plantea en este estudio impartirle propiedades magnéticas mediante la formación de un compuesto con magnetita (Fe_3O_4), sin duda el más magnético de todos los minerales naturales disponibles en la corteza terrestre. Es claro que el carácter magnético permitiría su separación de las aguas tratadas, mediante el simple uso de un magneto comercial. En este proyecto de investigación, bajo el cual se desarrolla esta memoria, se realizaron experimentos de síntesis del adsorbente magnético empleando Fe_3O_4 sintetizada a partir de sales de Fe(II) y Fe(III) de bajo costo relativo. Sin embargo, cualquier aplicación industrial de empleo de este material adsorbente requiere necesariamente pensar en sintetizarlo a futuro empleando magnetita natural, frecuentemente encontrada en muchos minerales en nuestro país. Dada las condiciones utilizadas en la síntesis de la magnetita, se obtuvieron partículas de Fe_3O_4 , método basado en la coprecipitación del óxido (ver la sección 3.2.1), el cual consiste en la precipitación simultánea en medio básico de los iones Fe^{+3} y Fe^{+2}

como un óxido mixto ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), tal como se representa mediante la ecuación química:



La preparación de la magnetita resultó ser muy rápida, eficiente y reproducible, obteniéndose rendimientos del orden del 90%.

Una vez realizada la síntesis de la magnetita, se procedió a realizar con ella el proceso de síntesis del dióxido de manganeso basado en la precipitación del óxido tanto en medio básico como medio ácido y de acuerdo en lo descrito en las secciones 3.2.2 y 3.2.3. En el caso del método en medio básico, MnO_2 se obtiene mediante una precipitación oxidativa de Mn(II) , que genera además KCl y H_2O . En cambio el método ácido se basa en la reducción de Mn(VII) presente en el permanganato y que genera también la evolución de gas cloro (Cl_2), lo que constituye una desventaja de este procedimiento. Ambas reacciones son rápidas y prácticamente cuantitativas, obteniéndose inmediatamente a medida que las reacciones se iniciaban, un sólido de café color oscuro propio del MnO_2 . En ambos casos, las partículas de magnetita pasan a constituir el núcleo del adsorbente, recubierto con el dióxido de manganeso. Empleando ambos métodos de preparación del adsorbente, se realizaron diversas síntesis variando la proporción $\text{MnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Los resultados alcanzados se presentan en la Tabla 2, en las cuales se indica el contenido de Mn y Fe y la proporción de Mn por mg de adsorbente sintetizado.

Tabla 2. Resultados del contenido de hierro y manganeso en las síntesis de los materiales adsorbentes para distintas proporciones MnO₂:Fe₃O₄.

Muestra	Cantidad de muestra [g]	Concentración hierro [mg/L]	Concentración manganeso [mg/L]	%Mn	%Fe	mg Mn/mg Adsorbente
Adsorbente sintetizado en medio ácido MnO ₂ :Fe ₃ O ₄ (1:1)	0,136	14,4	11,5	8,50	36,2	11,5
Adsorbente sintetizado en medio básico MnO ₂ :Fe ₃ O ₄ (1:1)	0,121	13,5	12,8	10,6	37,7	12,8
Adsorbente sintetizado en medio ácido MnO ₂ :Fe ₃ O ₄ (2:1)	0,108	5,73	10,7	24,9	16,6	21,9
Adsorbente sintetizado en medio básico MnO ₂ :Fe ₃ O ₄ (2:1)	0,105	5,02	9,96	23,7	14,9	24,9
Adsorbente sintetizado en medio ácido MnO ₂ :Fe ₃ O ₄ (1:2)	0,107	13,4	1,62	2,70	44,7	2,90
Adsorbente sintetizado en medio básico MnO ₂ :Fe ₃ O ₄ (1:2)	0,112	13,1	3,25	6,60	39,0	7,40

Al observar la Tabla 2 se puede establecer que, en general la composición del adsorbente en Mn y Fe al utilizar cualquiera de los métodos resultaron ser muy parecidas. El rendimiento general de la síntesis obtenido en medio básico fue de un 93%. Por el contrario, en la síntesis del material adsorbente en medio ácido, su rendimiento fue sólo del 53%. Esto se debería a que el medio, fuertemente ácido, se disuelve parte de la magnetita y también una parte del dióxido de manganeso. Cabe mencionar que durante el proceso de lavado del sólido obtenido con agua, existe también pérdida del material, contribuyendo así a lograr menores rendimientos al emplear el medio ácido de preparación. Si bien ambos métodos de preparación resultaron ser reproducibles, el método en medio básico resultó ser más práctico también dado que su síntesis no involucra la generación de gases tóxicos y no requiere de energía térmica para llevarse a cabo. Es claro que al disminuir la

proporción de magnetita en la reacción la proporción de manganeso aumenta, lo que mejoraría sus propiedades adsorbentes, pero podría reducir los niveles de saturación magnética (M_s), lo que dificultaría su posterior separación desde la solución a tratar. Cabe señalar que no se llevaron a cabo síntesis del material adsorbente en razones de $MnO_2:Fe_3O_4$ más bajas, debido a que se torna más complejo fijar el MnO_2 en las partículas de magnetita durante los procesos de lavado del adsorbente obtenido. Desde este punto de vista, el adsorbente ideal es aquel que presente la mayor proporción de MnO_2 por sus características adsorbentes, incluyendo su mayor área superficial, pero que contenga a la vez un mínimo de fracción de Fe_3O_4 que asegure un grado de carácter magnético suficiente.

4.2 Caracterización del adsorbente preparado

4.2.1 Análisis mediante microscopía electrónica SEM y TEM

Con el propósito de poder caracterizar en la forma más detallada posible el adsorbente magnético sintetizado, se procedió a someterlo a análisis mediante diferentes metodologías. En particular, y con el propósito de describirlo morfológicamente, se llevaron a cabo análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica que permite analizar propiedades de las partículas tales como tamaño, forma y textura. El equipo genera un haz de electrones de alta energía para en las muestras y posteriormente, con diferentes detectores, se recogen los electrones generados de la interacción con la superficie de las mismas con el fin de generar una imagen la cual recrea sus características superficiales. Por su parte la microscopía electrónica de transmisión (TEM) ocupa el mismo fundamento que la microscopía SEM, pero en este caso el haz de electrones incidente atraviesa la muestra observada, obteniéndose detalles más finos de las características de las muestras, los cuales son capturados en una pantalla mediante un software apropiado. En las Figuras 1 y 2 se presentan las imágenes SEM del adsorbente preparado en medio ácido como en medio básico, respectivamente, empleándose en ambos casos una relación $\text{MnO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ (1:1). A su vez en las Figuras 3 y 4 se muestran las micrografías TEM del adsorbente, obtenidos también en medio ácido y medio básico, respectivamente, y utilizando la misma razón $\text{MnO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ (1:1). De las imágenes SEM se desprende que los

materiales adsorbentes están compuestos de estructuras muy pequeñas y uniformes con una morfología casi esférica. La cristalinidad observable de las muestras se debe a la existencia de la magnetita, la cual constituye el núcleo de las partículas, sobre el cual se recubre con el MnO_2 de naturaleza más bien amorfa. También se observa la formación de aglomerados de partículas del orden de varios micrones, pero constituidos a su vez por partículas cuyos tamaños son bastante inferiores a $1\ \mu\text{m}$. El equipo disponible no permitió obtener imágenes con mayor resolución. Sin embargo, otros autores^[33] han verificado con imágenes SEM de mayor magnificación, que el material adsorbente presenta una estructura de múltiples láminas o nanoplatos, propio del MnO_2 , las cuales crecerían de manera perpendicular desde el núcleo del compuesto.

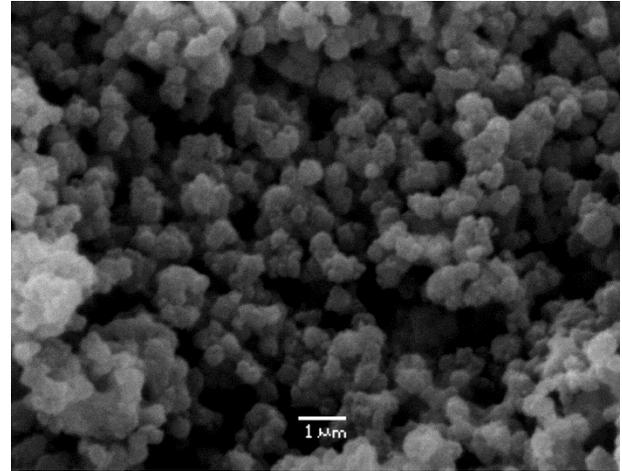
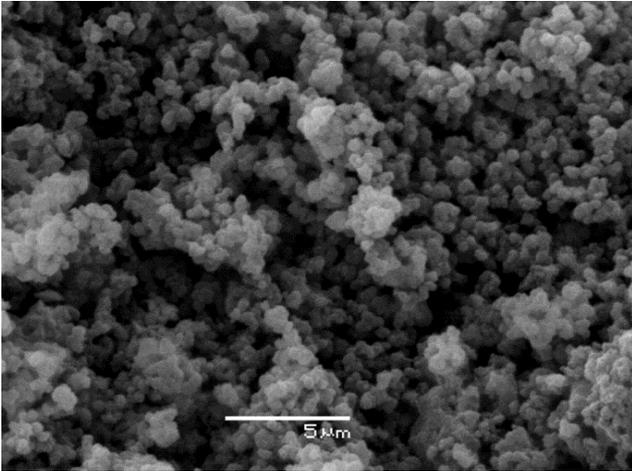


Figura 1. Micrografía SEM del adsorbente sintetizado en medio ácido. MnO₂:Fe₃O₄ (1:1).

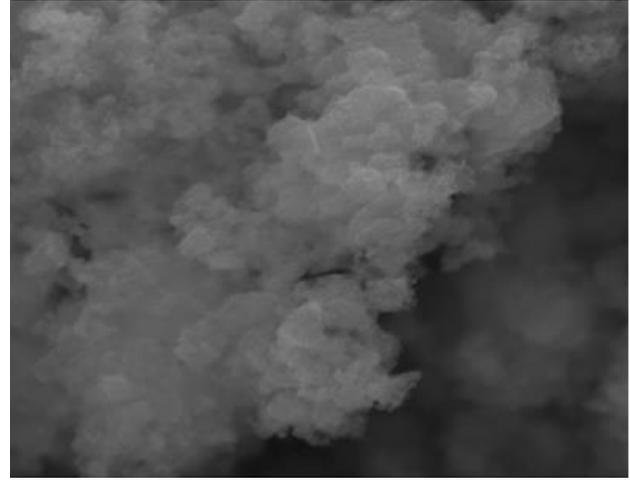
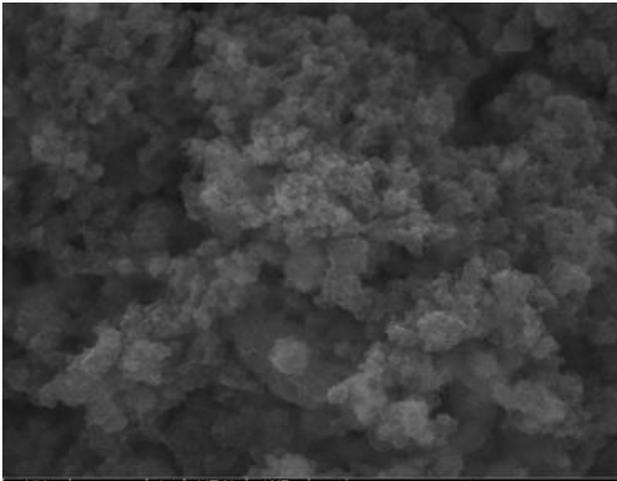


Figura 2. Micrografía SEM de adsorbente sintetizado en medio básico. MnO₂:Fe₃O₄ (1:1).

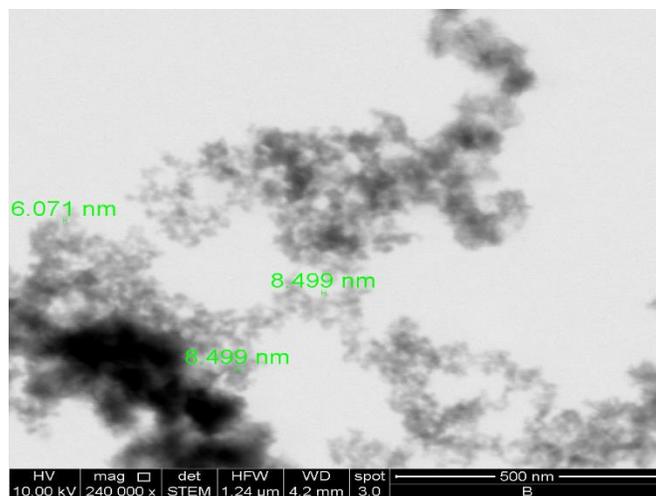
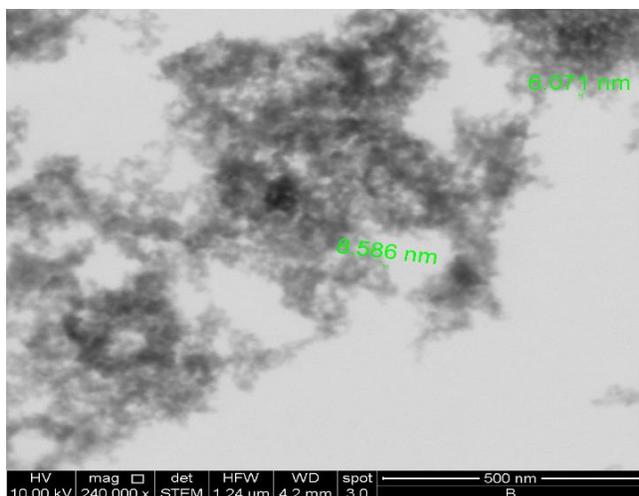


Figura 3. Imagen TEM del adsorbente sintetizado en medio ácido. $\text{MnO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ (1:1).

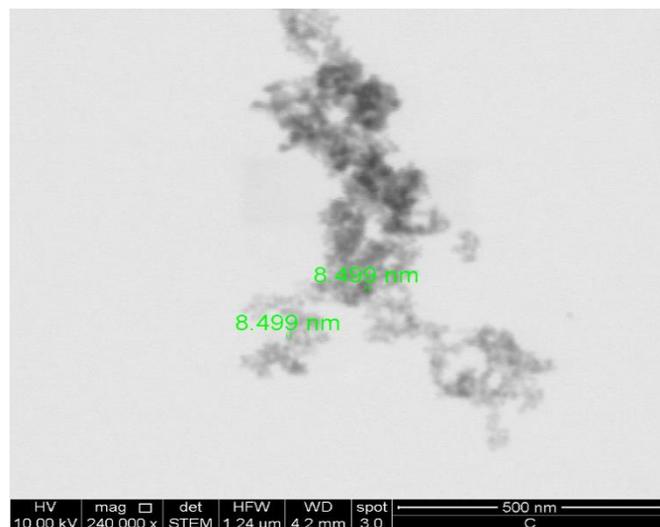
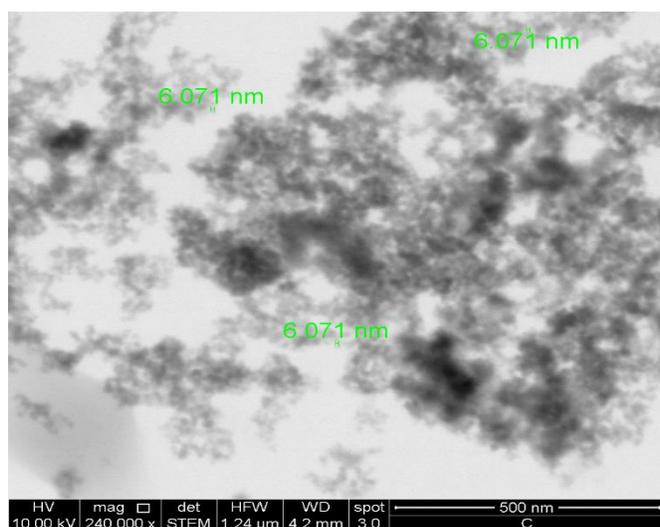


Figura 4. Imagen TEM del adsorbente sintetizado en medio básico. $\text{MnO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ (1:1).

Las imágenes TEM de los adsorbentes presentados en las Figuras 3 y 4, muestran la agregación de pequeñas partículas de forma más bien esféricas, en las cuales la superficie más oscura corresponde al núcleo de magnetita rodeado de la capa amorfa más clara de MnO_2 . Las imágenes TEM permitieron también obtener los tamaños de las partículas que conforman los materiales adsorbentes, alguno de los cuales están indicados en las micrografía TEM, determinándose que los aglomerados de partículas son de un tamaño del orden de varias decenas de nm,

constituidos a su vez por partículas cuyo promedio de tamaño varían entre los 6 y 9 nm, resultando ser un poco más pequeños a los mostrados a las micrografías SEM. Esto se debe a que al estar las partículas secas estas se conforman en aglomerados, lo cual no permite una buena medición de las partículas del material adsorbente. En la Tabla 3 se presentan estos resultados.

Tabla 3. Tamaño promedio de partículas del adsorbente obtenidas mediante análisis TEM.

Muestra	Tamaño promedio de las partículas (nm)
Material adsorbente sintetizado en medio básico en relación $\text{MnO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ (1:1)	6,07
Material adsorbente sintetizado en medio ácido en relación $\text{MnO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ (1:1)	7,60

Los tamaños de muestras que se dan en la Tabla 3, demuestran que las partículas que conforman el material adsorbente están dentro de la escala nanométrica (0,1 nm a 100 nm), lo que les confieren las características de nano partículas.

4.2.2 Análisis de porosimetría del material adsorbente (BET)

El área superficial del material adsorbente, así como también de la magnetita, fue determinada mediante el análisis de porosimetría al aplicar isothermas BET en el equipo de sorptometría de N₂ a 77°K. Para éste análisis se utilizaron aproximadamente 0,5 g de muestra seca, las cuales previamente fueron secadas a 60°C, obteniéndose las correspondientes isothermas BET. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Análisis de porosimetría de los materiales adsorbentes y de la magnetita.

Muestra	S BET (m²/g)	V total poro (cm³/g)
Magnetita sintetizada	92,48	0,23
Adsorbente sintetizado en medio ácido, relación MnO ₂ :Fe ₃ O ₄ (2:1)	150,00	0,29
Adsorbente sintetizado en medio básico, relación MnO ₂ :Fe ₃ O ₄ (2:1)	45,09	0,12
Adsorbente sintetizado en medio ácido, relación MnO ₂ :Fe ₃ O ₄ (1:1)	130,30	0,26
Adsorbente sintetizado en medio básico, relación MnO ₂ :Fe ₃ O ₄ (1:1)	78,23	0,12
Adsorbente sintetizado en medio ácido, relación MnO ₂ :Fe ₃ O ₄ (1:2)	109,20	0,23
Adsorbente sintetizado en medio básico, relación MnO ₂ :Fe ₃ O ₄ (1:2)	104,50	0,21

Resulta claro que la información obtenida corresponde al valor de los aglomerados de partículas, es decir de los compósitos cuyo núcleo es la magnetita rodeada de capas de MnO₂. Las superficies BET son del orden de 100 m²/g o inferiores, similares al área superficial que presenta la magnetita sintetizada en este

estudio y similares en el caso del adsorbente a los valores medidos en un trabajo anterior [34]. Corresponden a valores interesantes, que convierten a estos óxidos de manganeso magnetizados en materiales adsorbentes que presentan una significativa área superficial y por tanto un número importante de sitios activos para el proceso de adsorción. Se observa en los adsorbentes preparados en medio básico, que el área superficial aumenta en la medida que aumenta la proporción de Fe_3O_4 . Es claro también de los resultados informados en la Tabla 4, que en todos los casos, el área superficial del adsorbente y el volumen de poro obtenido en medio ácido resultaron ser superior a los valores logrados en los compósitos sintetizados en medio básico. Sin embargo, las diferencias no serían tan decisivas, presentando la preparación del adsorbente en medio alcalino ciertas ventajas. Tal como se planteó en la sección anterior, y al ser las áreas superficiales similares, en un rango bastante parecido, siempre se preferirá aquel adsorbente que presente mayor fracción de MnO_2 y una saturación magnética suficiente que permita su expedita separación de la solución acuosa tratada.

4.2.3 Tamaño y distribución del material adsorbente

Para determinar el tamaño promedio de las partículas presentes en el material adsorbente y su correspondiente distribución de tamaños, se utilizó el equipo Zetasizer Nano Zs mediante la técnica Dynamic Light Scattering (DLS), en la cual las muestras deben estar suspendidas y dispersas en un medio líquido para llevar a cabo su análisis. Esto implica que las mediciones se hacen basadas en el diámetro hidrodinámico. Esta metodología se fundamenta en las mediciones de fluctuaciones en intensidad de la luz difundida a partir del movimiento browniano de las partículas y la relación con su tamaño. Las partículas más pequeñas tendrán un movimiento browniano más rápido, causando una aceleración mayor de la intensidad de la luz dispersada, mientras que las partículas más grandes producen el efecto contrario.

A continuación, en las Figuras 5 y 6, se presentan los resultados obtenidos, tanto para el material adsorbente sintetizado en medio básico como en medio ácido, respectivamente, empleando en ambos casos una relación $\text{MnO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ (1:1).

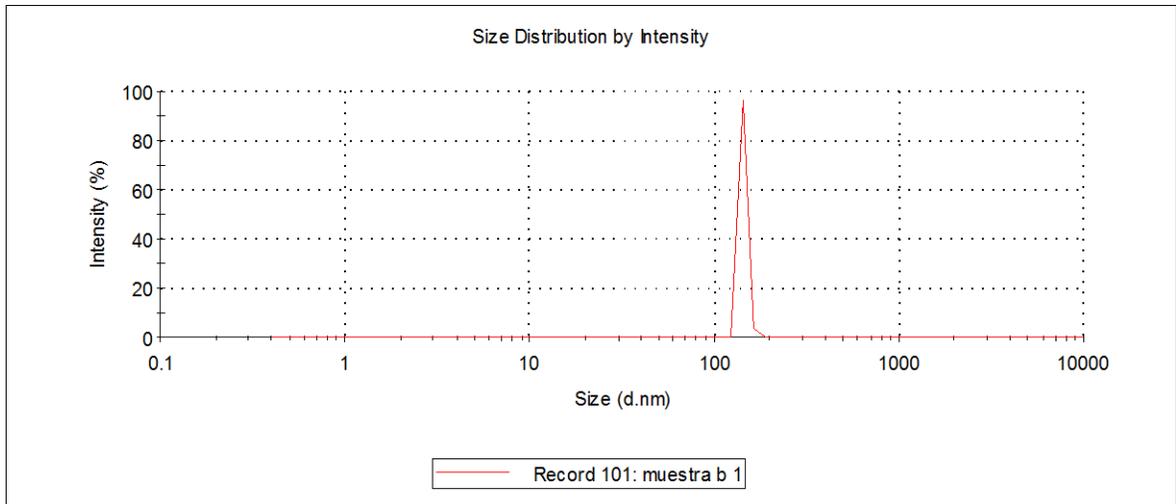


Figura 5. Determinación del tamaño y distribución del tamaño de las partículas que conforman el material adsorbente sintetizado en medio básico con una relación $\text{MnO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ (1:1).

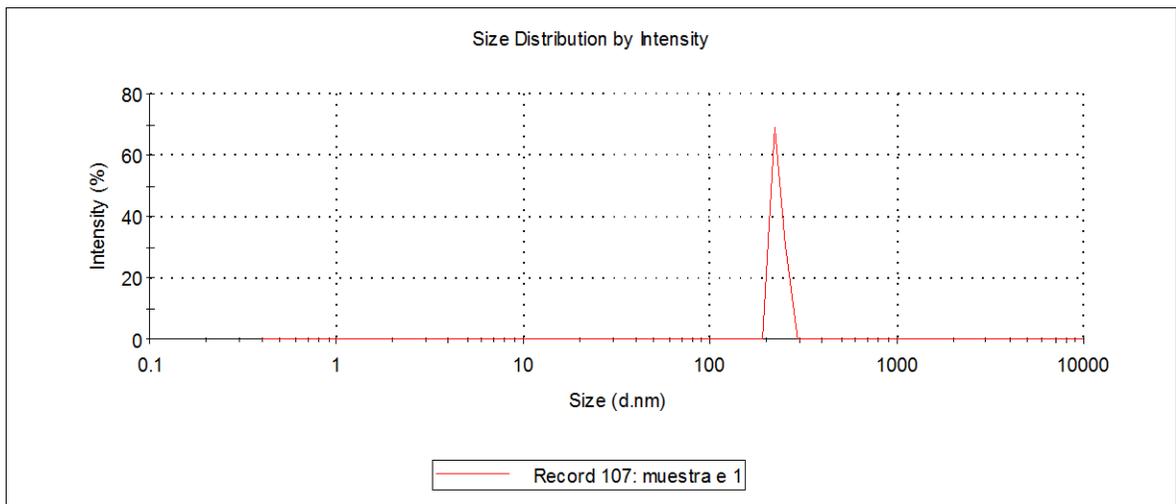


Figura 6. Determinación del tamaño y distribución del tamaño de las partículas que conforman el material adsorbente sintetizado en medio ácido con una relación $\text{MnO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ (1:1).

De ambas Figuras se observa que existe una distribución de tamaños más bien estrecha, obteniéndose tamaños medios de partículas de los materiales adsorbentes sintetizados en medio básico y medio ácido de 145,2 nm y 231 nm, respectivamente. Se observa, sin embargo, que los tamaños de partículas determinados mediante esta metodología son mayores a los determinados mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), en las cuales se observan

valores de partícula del orden de 6 a 10 nm. El mayor tamaño determinado mediante análisis DLS es esperado y es debido obviamente a la agregación de partículas entre sí en el medio acuoso (0,01M NaNO₃) y la solvatación de moléculas de agua alrededor de las partículas que conforman el material adsorbente. Sin duda que la mayor resolución y amplificación de las mediciones TEM las hacen más exactas, sin embargo los resultados obtenidos mediante dispersión dinámica de la luz (DLS) permitieron determinar resultados similares en mismo rango para ambos adsorbentes y una distribución unimodal de carácter más bien estrecho.

4.2.4 Análisis mediante difracción de rayos-X (DRX)

Con el propósito de analizar la estructura del material adsorbente sintetizado en medios ácido y básico, se procedió a analizar los componentes cristalinos de las muestras mediante la técnica de difracción de rayos-X, empleando una longitud de onda $\lambda=1.5406\text{\AA}$, correspondiente a un ánodo de Cu, con una potencia de 40KV/30mA, en un rango de medida de: 6° - 80° en 2θ , y un paso de $0,02^\circ$, por cada 0,1 segundo. El equipo consta de un software para análisis de datos y una base de datos PDF-2 para polvos cristalinos, para lo cual estos deben estar idealmente en el rango de tamaño entre 1 y 5 μm . En la Figura 7 se presentan los difractogramas obtenidos. Las señales en color rojo corresponden al adsorbente sintetizado en medio básico y las de color azul para aquel preparado en medio ácido.

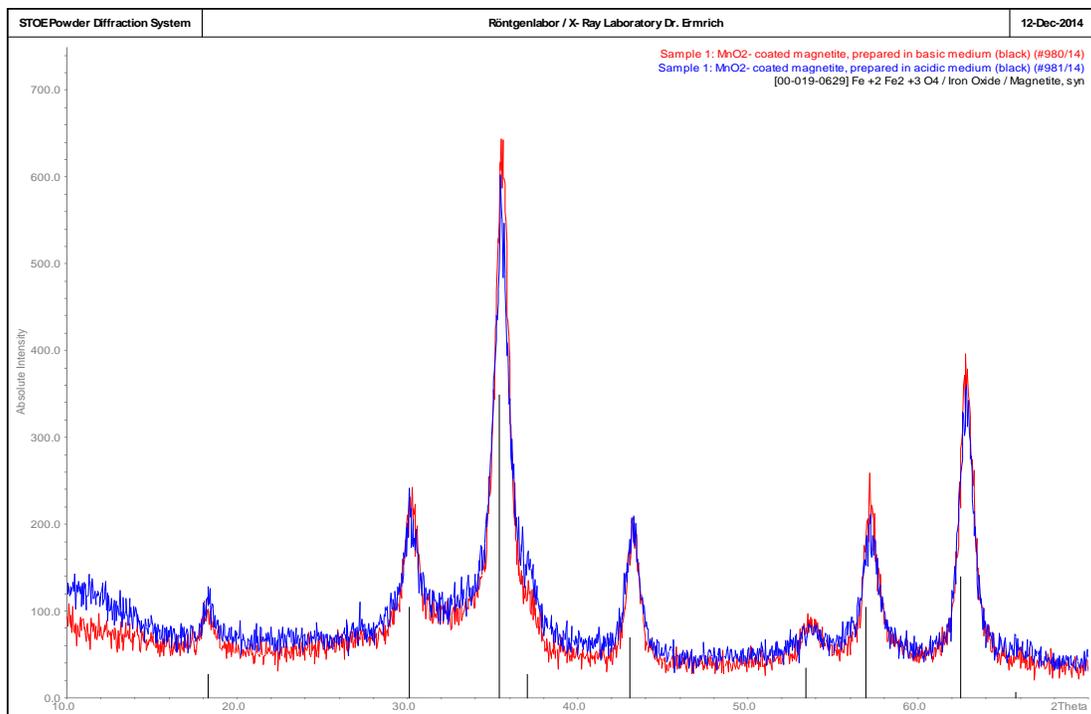


Figura 7. Difractograma correspondiente al material adsorbente sintetizado en medio básico (rojo) y en medio ácido (azul), ambos sintetizados en relación $\text{MnO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4:1:1$.

Las señales encontradas a 2θ de: $30^\circ, 35^\circ, 44^\circ, 58^\circ$ y 65° , fueron correlacionadas a la estructura cristalina de la magnetita. Se observa que los difractogramas para ambos adsorbentes son prácticamente similares, independiente del medio en que fueron sintetizados. Todas las señales corresponden a las propias de la magnetita (Fe_3O_4), de naturaleza cristalina, sin embargo, no fue posible detectar señales propias del dióxido de manganeso. Esto se debería por una parte, al carácter amorfo que presentan en general los óxidos de manganeso y al que se adheriría al núcleo de magnetita formando una capa también amorfa de 3 a 5 nm incorporada a la estructura del adsorbente, empleando un equipo TEM de alta resolución^[35]. En estudios relativos a la síntesis de nano-partículas de derivados de magnetita con Mn, Co y Ni obtenidos mediante métodos solvotérmicos, los resultados de análisis

mediante DRX, han demostrado claramente que los materiales resultantes son más cristalinos mientras mayor es la proporción de Fe_3O_4 respecto al metal incorporado^[36]. Otros autores han indicado que habría un aumento de los lados de la estructura cristalina de la magnetita, debido a la adición de manganeso. Esto evidenciaría que en el proceso de síntesis oxidativa los iones Fe serían reemplazados por iones Mn^{+2} , los cuales presentan un mayor radio iónico^[37,38].

4.2.5 Análisis magnético del material adsorbente

Considerando que el propósito fundamental de este estudio consiste en sintetizar un adsorbente en base a MnO_2 , pero que posea propiedades magnéticas que faciliten su separación de la solución acuosa tratada, un análisis fundamental es poder determinar el grado de saturación magnética que posee, a partir de las curvas de histéresis correspondientes. De acuerdo a lo indicado en una sección anterior, se empleó con estos propósitos un magnetómetro de muestra vibrante (VSM), obteniéndose curvas de magnetización de la magnetita y del material adsorbente bajo diferentes condiciones.

Las curvas de magnetismo consisten en la medición de la magnetización lograda en una muestra, mediante la aplicación de diferentes intensidades de un campo magnético externo. Se efectúa un barrido gradual de intensidad creciente del campo externo hasta alcanzar un valor máximo de magnetización en la muestra, denominado “magnetización de saturación”. Posteriormente, el campo externo disminuye hasta cero Oersted (Oe), luego se invierte y se incrementa hasta la máxima nueva saturación, en el sentido inverso. Las curvas de magnetización obtenidas para las diversas muestras del material adsorbente (distintas razones $\text{MnO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$), se muestran en la Figura 8. En esta Figura se grafica en la ordenada la variación de la magnetización alcanzada por la muestra, expresada en *emu/g*, en función del campo magnético aplicado, expresado en Oe (1 *emu/g*=10 kOe). Se observa un comportamiento distinto según el material al cual se le realizó la determinación.

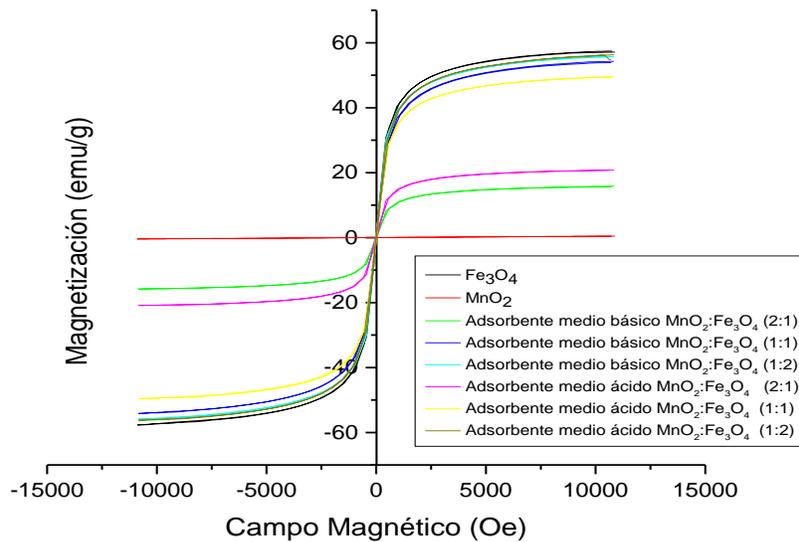


Figura 8. Curvas de saturación magnética (Ms) de los adsorbentes y la magnetita.

Es claro que el óxido de manganeso MnO_2 no presentan ningún grado de magnetización. En todos los otros casos, la magnetización del material, se ve aumentada al incrementar la magnitud del campo magnético aplicado, presentando la magnetita la mayor saturación magnética, del orden de los 57 emu/g.

También fue posible determinar que los materiales adsorbentes, es decir, los compósitos en base al núcleo de magnetita, y las capas externas de MnO_2 presentaron un valor de saturación magnética (Ms), menor al de la magnetita sintetizada. Entre otras razones, se puede indicar que naturalmente el recubrimiento con dióxido de manganeso en torno a la magnetita, disminuye el grado de magnetización de Fe_3O_4 , pero también podría deberse a que durante la síntesis del adsorbente en medio oxidante, parte del contenido de Fe^{+2} de la magnetita se oxida a Fe^{+3} generando la producción de maghemita (Fe_2O_3), la cual posee un menor valor de saturación magnética (Ms).

Rebodos, R. et al, indican que en la síntesis de este tipo de compósitos se removerían cationes de hierro desde los lados de la estructura cristalina de la magnetita, siendo los sitios incompletos reemplazados con iones Mn^{+2} , resultando en una estructura desordenada y con una pérdida insignificante de la fuerza magnética^[39].

A pesar de esto, prácticamente todos los adsorbentes preparados en este estudio, en diferentes condiciones experimentales y distintas proporciones de MnO_2/Fe_3O_4 , lograron ser removidos de la solución tratada mediante el imán de neodimio. En la Tabla 5 se presentan los valores de saturación magnética determinada para los diferentes materiales medidos.

Tabla 5. Valores de saturación magnética de los adsorbentes.

Material	Ms (emu/g)
Fe_3O_4	57,067
Adsorbente, medio básico $MnO_2:Fe_3O_4$ (2:1)	15,84
Adsorbente, medio básico $MnO_2:Fe_3O_4$ (1:1)	54,24
Adsorbente, medio básico $MnO_2:Fe_3O_4$ (1:2)	56,08
Adsorbente, medio ácido $MnO_2:Fe_3O_4$ (2:1)	20,58
Adsorbente, medio ácido $MnO_2:Fe_3O_4$ (1:1)	49,23
Adsorbente, medio ácido $MnO_2:Fe_3O_4$ (1:2)	55,96

Se observa en la Tabla 5 que la magnetita sintetizada en este estudio efectivamente presenta el mayor valor de M_s . Sin embargo, dicho valor (57,07 emu/g) es un tanto menor al que presentan otras magnetitas comerciales también nano-estructuradas, con las cuales se han medido valores del orden de 70 emu/g^[40]. Otra de las características importantes que se obtuvieron en el desarrollo de este experimento, es que en la medición de las curvas de magnetismo de los adsorbentes fue posible observar que estos presentan un valor cercano a cero en coercitividad, lo que permite establecer que sus partículas presentan la característica de ser superparamagnéticas, lo que significa que los adsorbentes presentan un solo dominio magnético (presentan magnetización uniforme ante cualquier campo magnético). Es decir, las partículas separadas mediante el imanes, son fácilmente re-dispersadas mediante una suave agitación en la fase acuosa a tratar, generándose una suspensión estable. Es este hecho el que permitiría re-utilizarlas en nuevos ciclos de adsorción.

4.2.6 Determinación del potencial zeta en función del pH

La importancia de la determinación del potencial zeta, es que se relaciona con la carga eléctrica en la superficie del sólido adsorbente. La superficie de los óxidos e hidróxidos metálicos sólidos se cargan eléctricamente al entrar en contacto con soluciones de electrolitos, carga que depende del pH de la solución^[41]. Se define, por tanto, el pH_{zc} como el pH al cual la carga eléctrica superficial del sólido es igual a cero, es decir, corresponde al pH donde se observa una electroneutralidad en la superficie del sólido, debido a la igualdad de cargas positivas y cargas negativas. Es un concepto muy antiguo y de mucha importancia práctica, en tratamientos de aguas para la remoción de sólidos finos coloidales que suelen no sedimentar por poseer una misma carga superficial que los repele. La adición de compuestos floculantes de carga contraria, permite alcanzar la electroneutralidad y, por tanto, asegurar su remoción por sedimentación forzada. Pero también el concepto de pH_{zc} es fundamental al explicar los fenómenos de adsorción de especies iónicas o neutras sobre la superficie de los sólidos adsorbentes. En un medio ambiente acuoso la superficie de los óxidos e hidróxidos metálicos se encuentran hidroxilada^[42], por lo que son los grupos hidroxilos los que generan cargas eléctricas superficiales. Los óxidos metálicos son en su mayoría anfotéricos^[43] y, por tanto, pueden sufrir reacciones de disociación superficial, las cuales pueden ser representadas mediante las siguientes ecuaciones:



en donde S_M indica la superficie del sólido.

Una de las características por las cuales se escogió en este estudio el empleo del dióxido de manganeso, es sin duda, a su abundancia en la superficie del planeta, pero también porque presenta una superficie activa que lo convierte en un excelente adsorbente, además posee una superficie que tiende a cargarse eléctricamente en función del pH del medio. Es claro que los iones que afectan eléctricamente la carga en la superficie del sólido son los H^+ y OH^- , lo que determinaría, de acuerdo a los diversos mecanismos de adsorción, si los óxidos metálicos adsorberán cationes o especies aniónicas, por ejemplo. Por tanto, la determinación del potencial zeta es indispensable para predecir la carga superficial de los óxidos o hidróxidos y las especies que serán adsorbidas.

El valor del pH_{zc} se relaciona con las constantes de acidez de los grupos superficiales^[44].

Es claro que si el pH de la solución es superior al valor del pH_{zc} , la superficie del óxido tenderá a estar cargada negativamente o menos protonada, lo cual permitiría la adsorción de cationes, tanto si el mecanismo de adsorción controlador del proceso es mediante intercambio catiónico con los iones hidrógenos o bien mediante formación de pares iónicos o atracción electrostática. Por ejemplo, en general, para los diversos óxidos de manganeso del tipo MnO_2 , se ha establecido que el pH del potencial zeta es cercano a 2,2^[45]. Por lo tanto, a valores de pH mayores a 2,2 el grado de protonación de la superficie del dióxido de manganeso

disminuiría con el aumento del pH, lo que en conjunto con la gran área específica que presenta, lo convierte en un excelente adsorbente superficial para cationes^[46].

La técnica por inmersión (TI) para la determinación de pHzc consiste en preparar suspensiones acuosas agregando en cada caso pequeñas cantidades en masa del óxido metálico al cual se determinara el valor del potencial zeta. También se emplea una solución blanco (sin el óxido).

Se procedió a suspender aproximadamente 50 mg del material adsorbente (sintetizado tanto en medio ácido como en medio básico) en 50 mL de soluciones a diferentes pH en un rango variable entre pH 2 a pH 7. Los matraces fueron colocados en un agitador orbital (Shaker), a 25°C y 150 rpm por un período de 24 horas. Transcurrido ése tiempo, que aseguraba alcanzar el equilibrio desde el punto de vista ácido-base, se procedió a medir el pH de las diferentes suspensiones y de la solución blanco. Se estableció la diferencia entre el pH de las suspensiones con el óxido metálico (pH final o de equilibrio) y el pH de la solución blanco. Aquel valor de pH donde se midió la variación mínima en el valor absoluto de pH, $|\Delta\text{pH}|_{\text{mínimo}}$, se establece como el pHzc. Los resultados obtenidos en la realización de este experimento se presentan en las Tablas 6 y 7 para los adsorbentes preparados en medio básico y medio ácido, respectivamente.

Tabla 6. Valores obtenidos de la técnica por inmersión del material adsorbente en medio básico en relación MnO₂:Fe₃O₄ (1:1).

pH inicial	pH equilibrio	pH equilibrio – pH inicial
2,18	2,30	0,12
3,16	4,10	0,94
4,15	6,11	1,96
5,24	6,71	1,47
6,24	7,12	0,88
6,84	7,32	0,48

Tabla 7. Valores obtenidos de la técnica por inmersión del material adsorbente en medio ácido en relación MnO₂:Fe₃O₄ (1:1).

pH inicial	pH equilibrio	pH equilibrio – pH inicial
2,18	2,27	0,09
3,16	3,56	0,4
4,15	5,06	0,91
5,24	5,45	0,21
6,24	5,96	0,28
6,84	5,9	0,94

Al observar ambas Tablas, se observa que en ambos casos el pH de carga cero del material sintetizado tanto en medio básico como en medio ácido se aproxima a valores cercanos a 2,2, lo que quiere decir que sobre estos valores las superficies de los adsorbentes están negativamente cargadas lo que permitiría facilitar la capacidad de adsorción de especies catiónicas, si el mecanismo de adsorción fuese

mediante formación de pares iónicos por atracción electrostática o por intercambio catiónico entre los metales a adsorber y los protones de los grupos superficiales. Con el propósito de comparar estos valores obtenidos, con los de la magnetita, la cual constituye el núcleo del adsorbente, se procedió a realizar la técnica por inmersión a este óxido de hierro (Fe_3O_4), obteniéndose el siguiente resultado. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 9.

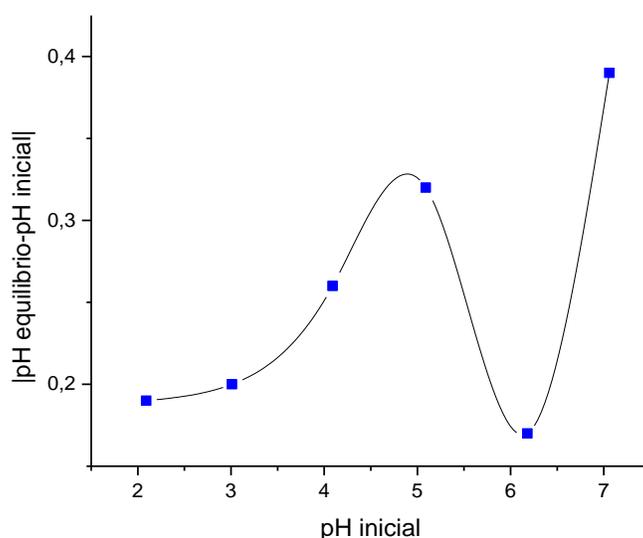


Figura 9. Técnica por inmersión correspondiente a la magnetita.

De la Figura 9 se desprende que el pH al cual la magnetita posee una carga mínima es en un valor de pH cercano a 6, valor que se encuentra dentro de lo establecido en la literatura, en la cual se han indicado para este óxido, valores de potencial de carga cero en función del pH que va en un rango de 5,5 y 7. Estos son valores más altos a los valores medidos para el adsorbente $\text{MnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$, lo que le confiere a los adsorbentes sintetizados en este estudio, una probabilidad mucho más alta de adsorber especies positivas en un rango de pH más amplio, sumados

a que los adsorbentes en base a MnO_2 mantienen marcadas propiedades magnéticas y una gran área superficial específica. Teóricamente la magnetita sólo podría adsorber en forma eficiente cationes sobre pH 6,0, región de acidez donde la existencia de cationes libres es bajísima o nula.

Es notorio que la aplicación de esta técnica para medir el potencial zeta, no otorga un valor exacto del pH_{Zc} , sino más bien entrega una región relativamente estrecha en la cual se encuentra dicho valor.

Con el propósito de determinar de manera más exacta el potencial zeta de ambos tipos de adsorbentes, se realizaron diversas mediciones de la movilidad electroforética de las partículas a diversos valores de pH en un rango similar al anterior, empleando el equipo Zetasizer Nano Zs. La acidez de las suspensiones se ajustó mediante soluciones de HNO_3 0,1M y NaOH 0,1M. En esta determinación se combinan dos técnicas: Electroforesis y Velocimetría Laser Doppler (LDV), denominada en algunos casos Electroforesis Laser Doppler (LDE). Este método mide la velocidad del movimiento de una partícula en un líquido cuando se aplica un campo eléctrico sobre la muestra. Una vez que se conoce la velocidad de la partícula y el campo eléctrico así como la viscosidad y la constante dieléctrica es posible la determinación del potencial zeta, mediante la utilización de cubetas especiales que poseen electrodos en sus esquinas. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 10.

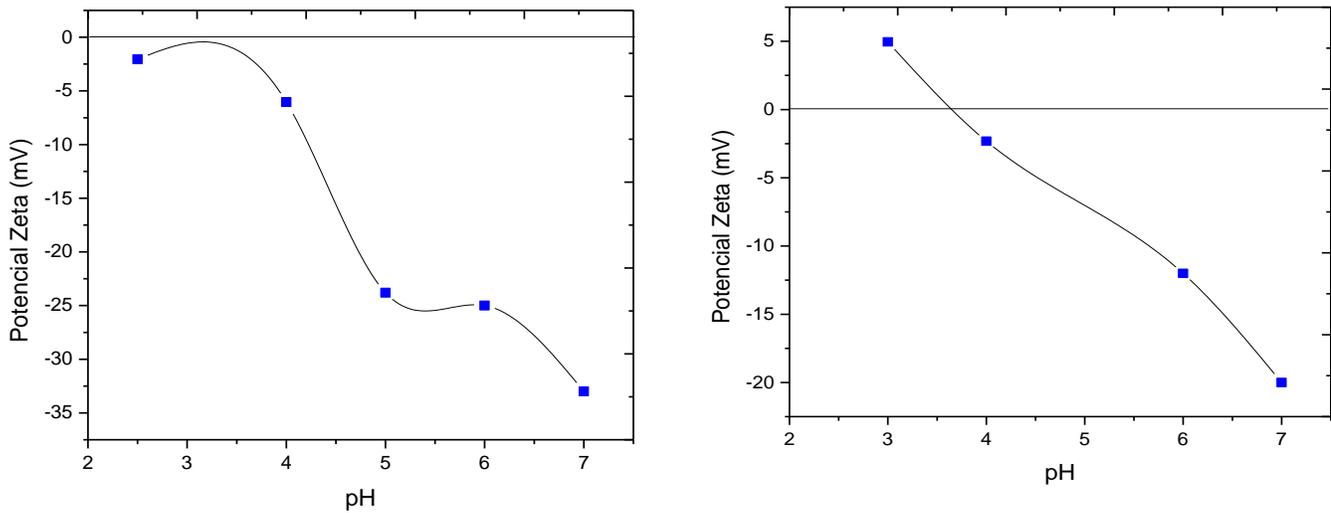


Figura 10. Determinación del potencial Zeta para los materiales adsorbentes sintetizados en medio básico (izq.), y en medio ácido (der).

A partir de la observación de la Figura 10, el potencial zeta del adsorbente sintetizado en medio básico alcanza un valor cercano a pH 3,0 y aquel preparado en medio ácido de 3,4. Es decir, en el valor de potencial entre 0 y ± 5 mv, es decir alrededor del pH_{zc} del óxido metálico, las partículas coagularían entre si perdiendo estabilidad e impidiendo su potencial adsorbente de especies iónicas. Al contrario, mientras más se aleja el pH de la solución a tratar respecto al valor de pH_{zc} del adsorbente (sobre ± 30 mv), las partículas alcanzan una mayor estabilidad y una menor probabilidad de floculación^[47,48].

4.2.7 Estabilidad química del material adsorbente

Considerando que muchas de las aguas residuales industriales o de mina suelen presentar valores de acidez que en muchos casos se acercan a niveles de pH muy bajos, se requiere conocer la estabilidad química que presentan los adsorbentes sintetizados en este estudio. Los adsorbentes a emplear deben presentar un grado de solubilidad en fase acuosa lo más bajo posible, de forma de poder emplearlos y reutilizarlos y que obviamente no contribuyan con su disolución a incrementar el contenido de metales pesados en la solución. Se emplearon muestras del adsorbente preparado en medio básico como ácido. Se prepararon soluciones acuosas a diferentes pH, en un rango de acidez entre pH 2 a 7, contactando 50 mL con 50 mg del material adsorbente obtenido en base a magnetita recubierto de MnO_2 . Los contactos adsorbente/solución acuosa se realizaron en matraces erlenmeyer de 100 mL, los cuales se mantuvieron agitados a 150 rpm a 25°C en el homogeneizador orbital por un período de 24 horas. Las soluciones acuosas se prepararon a partir de H_2SO_4 0,1M y NaOH 0,1M, midiéndose el contenido de manganeso y de hierro total presentes en la solución mediante espectrofotometría de absorción atómica (EAA). Los resultados obtenidos se observan en las Tablas 8 y 9 para los adsorbentes, preparados en medio básico y en medio ácido, respectivamente.

Tabla 8. Resultados de estabilidad química del material adsorbente sintetizado en medio básico en relación MnO₂:Fe₃O₄ (1:1).

pH inicial	2,35	3,17	4,25	5,71	6,23	7,07
Mn [mg/L]	0,823	0,725	0,679	0,630	0,602	0,461
%Disolución Mn	0,082	0,073	0,068	0,063	0,060	0,046
Fe [mg/L]	25,1	0,213	0,147	0,197	0,186	0,155
% Disolución Fe	2,51	0,021	0,014	0,019	0,018	0,015

Tabla 9. Resultados de estabilidad química del material adsorbente sintetizado en medio ácido en relación MnO₂:Fe₃O₄ (1:1).

pH inicial	2,35	3,17	4,25	5,71	6,23	7,07
Mn [mg/L]	14,6	10,8	5,16	3,63	2,65	2,13
% Disolución Mn	1,46	1,083	0,520	0,363	0,265	0,213
Fe [mg/L]	24,3	0,393	0,275	0,190	0,188	0,170
% Disolución Fe	2,43	0,039	0,028	0,019	0,018	0,017

Los resultados contenidos en las Tablas 8 y 9 revelan, por un lado, que la disolución del adsorbente aumenta con el aumento de la acidez de la solución acuosa. Por otra parte, los resultados alcanzados muestran que el adsorbente sintetizado en medio básico presenta una mejor estabilidad. Sumado a esto, las ventajas señaladas en páginas anteriores respecto al compuesto preparado en medio básico, nos lleva a concluir y decidir que sin perjuicio de los experimentos que se exponen en este trabajo, que a futuro, en las siguientes etapas de esta línea de investigación, se empleará solamente el método de síntesis en medio alcalino. La disolución del material en el intervalo de pH más ácido, es atribuida a la interacción del dióxido de manganeso con los protones presentes en la solución, tal como se representa en el siguiente esquema propuesto^[49].

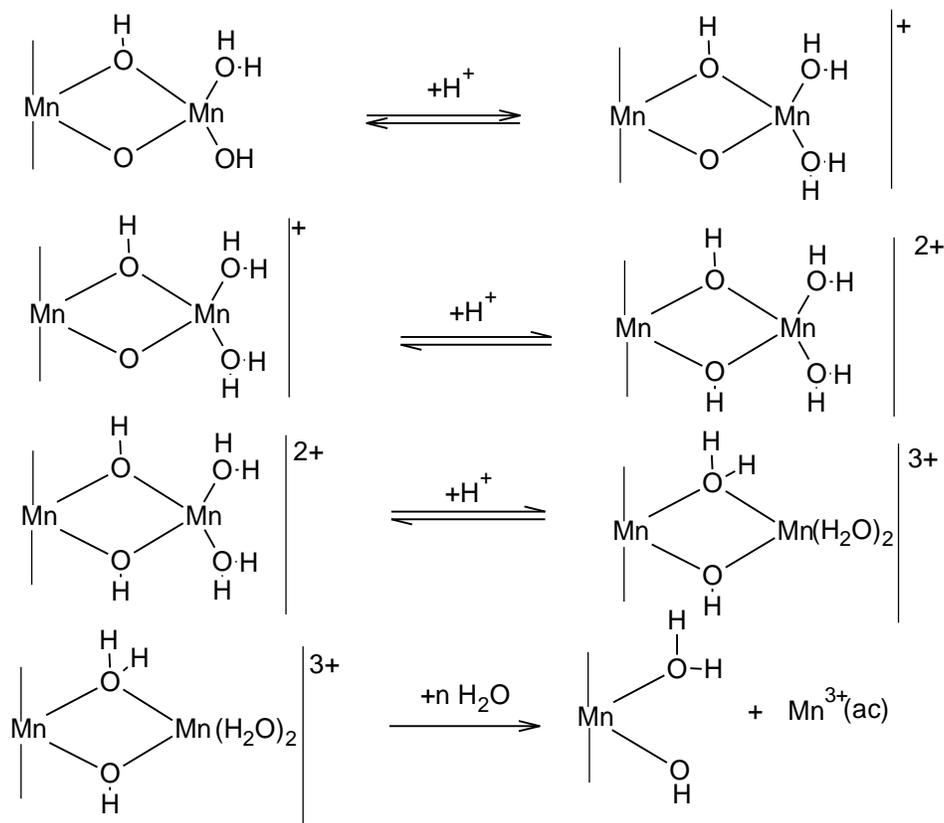


Figura 11. Proceso de disolución en la superficie de un óxido, en presencia de protones.

Los protones presentes en la solución se enlazan a los grupos hidroxilos (OH⁻) presentes en la superficie del óxido poliprotonándolo, lo que promueve su disolución en base a un mecanismo de intercambio de iones Mn por iones hidroxilos. Se están realizando experimentos complementarios en una nueva etapa de este proyecto de investigación, con el propósito de determinar en cuanto aumenta la disolución del adsorbente en condiciones más ácidas incluso, acercándonos a valores de pH inferiores a 1,0, propio de muchas aguas de mina o residuales de procesos minero- metalúrgicos.

4.3 Pruebas de adsorción de iones metálicos

4.3.1 Pruebas de adsorción de iones metálicos a diferentes pH

Tal como se ha planteado en secciones anteriores de este trabajo, el objetivo central de este estudio radica en la síntesis y caracterización de un óxido de manganeso (IV) que presente propiedades de ser un buen adsorbente de especies iónicas desde soluciones acuosas, pero que a su vez, dada su preparación en base a un núcleo de magnetita, se facilite su separación de la solución tratada mediante un simple contacto con un magneto convencional.

Muchas variables afectarían la adsorción de las diversas especies iónicas existentes en fases acuosas mediante óxidos metálicos, sin embargo, todo indica que es la acidez de estas soluciones la que determinaría no solo el grado de adsorción, sino también, el mecanismo que la gobernaría. Efectivamente, el pH de la solución a tratar determinaría la carga de la superficie del adsorbente, protonándola o desprotonándola, lo que permitiría mecanismos de adsorción, que en algunos casos puede ser mediante intercambio iónico (aniónico o catiónico) o mediante alteración electrostática con formación de pares iónicos. Estos distintos mecanismos de adsorción dependerían por tanto también de la especiación iónica que los diferentes metales u oxoaniones metálicos presentasen en soluciones acuosas y en función de la acidez de la solución y de la concentración del metal en ellas.

Se diseñaron varios experimentos exploratorios de adsorción de los metales pesados Cu(II), Cd(II), Zn(II) y Pb(II), en función del pH de la solución que los contiene, utilizando tanto los adsorbentes sintetizados en medio ácido como en

medio básico. Se revisó un rango de pH entre 3 a 6 para el adsorbente sintetizado en medio básico y un rango de pH 4 a 6 para el adsorbente sintetizado en medio ácido. Se ajustó el pH de las soluciones mediante el uso de H_2SO_4 0,1M y NaOH 0,1M. A 50 mg del material adsorbente se agregaron 250 mL de las soluciones acuosas mediante agitación mecánica. La concentración de los metales en solución fue medida mediante EAA. En las Figuras 12, 13,14 y 15 se presentan los resultados obtenidos para la adsorción de Cu(II) , Cd(II) , Zn(II) y Pb(II) , respectivamente.

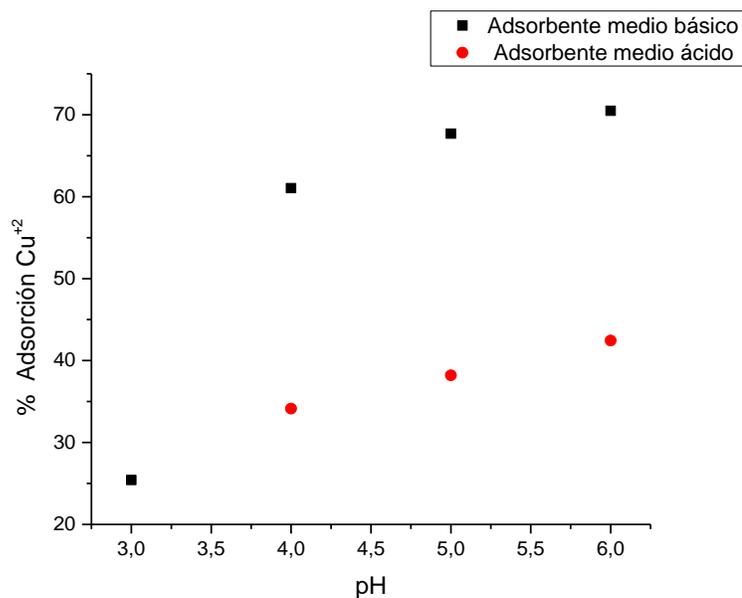


Figura 12. Adsorción de Cu(II) mediante el adsorbente $\text{MnO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ (1:1), en función del pH de equilibrio de la solución tratada. Concentración inicial del metal: 10 mg/L.

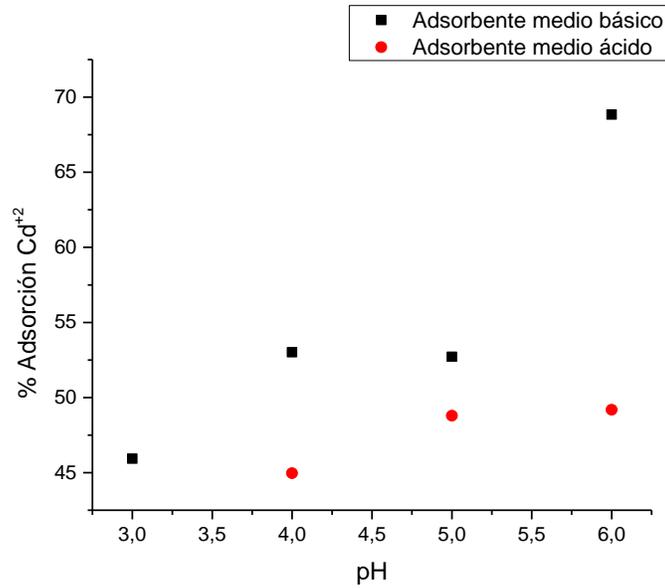


Figura 13. Adsorción de Cd(II) mediante el adsorbente $\text{MnO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ (1:1), en función del pH de equilibrio de la solución tratada. Concentración inicial del metal: 10 mg/L.

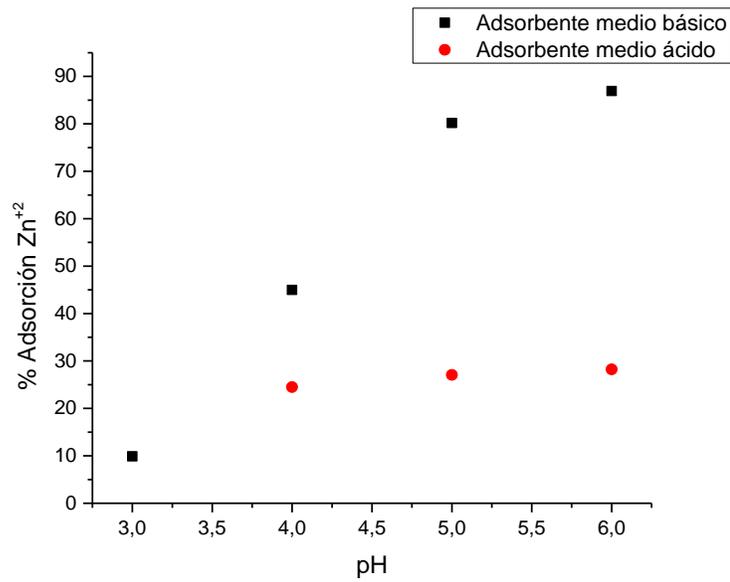


Figura 14. Adsorción de Zn(II) mediante el adsorbente $\text{MnO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ (1:1), en función del pH de equilibrio de la solución tratada. Concentración inicial del metal: 10 mg/L.

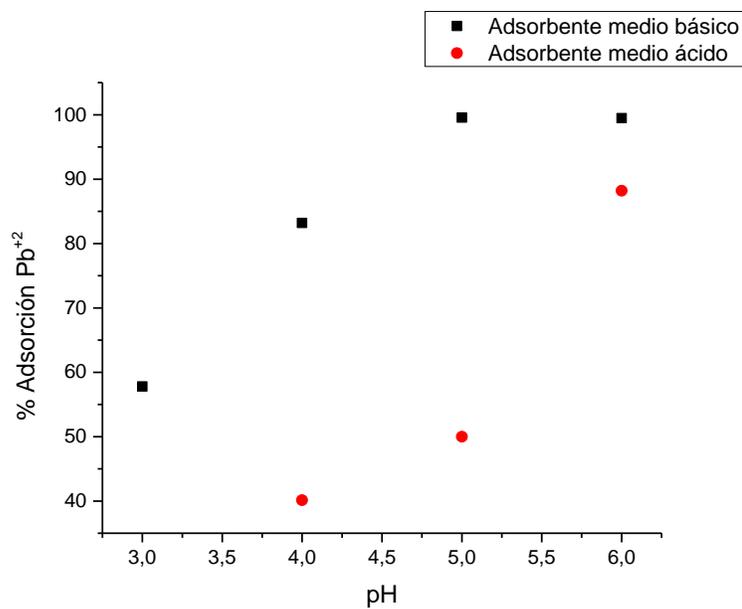


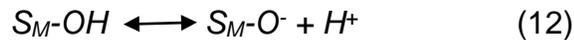
Figura 15. Adsorción de Pb(II) mediante el adsorbente MnO₂:Fe₃O₄ (1:1), en función del pH de equilibrio de la solución tratada. Concentración inicial del metal: 10 mg/L.

Del análisis de las cuatro figuras, se pueden establecer que, efectivamente, en todos los casos la adsorción es dependiente del pH de la solución acuosa, aumentando la adsorción de las especies metálicas en estudio a medida que aumenta el pH. Por otra parte, el adsorbente sintetizado en medio básico presentó también en todos los casos una mejor adsorción que el compuesto adsorbente preparado en medio ácido.

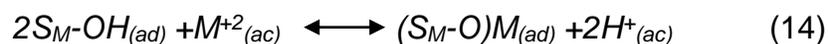
Respecto al efecto de la acidez de la solución acuosa, los menores valores de adsorción a bajos pH, se debería a que en estas condiciones, existiría una gran protonación en la superficie del óxido adsorbente, generándose una competencia entre el ion metálico a adsorber y los protones presentes en la solución. Considerando que se midió un potencial zeta variable según el método de determinación entre 2,2 a 3,4 para los adsorbentes sintetizados, para soluciones acuosas que presenten un pH por sobre este valor, la adsorción de las especies

catiónicas de los metales estudiados, vale decir Cu^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} y Pb^{+2} , aumentó con la disminución de la acidez de la solución acuosa, debido a un intercambio catiónico con los iones hidrógenos presentes en la superficie del adsorbente.

La superficie del óxido adsorbente en medio acuoso tiende a hidroxilarse, originándose especies $S_M\text{-OH}$ (óxidos hidroxilados), los cuales, en función del pH, se protonan (ecuación 10) o deprotonan (ecuación 11), generándose cargas superficiales positivas o cargas superficiales negativas, tal como se representa en las ecuaciones siguientes:



A su vez, la adsorción de cationes bivalentes (M^{2+}), como los estudiados en este trabajo, ocurriría por sobre el valor de pH_{zC} efectivamente mediante intercambio catiónico con los protones del adsorbente, de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



donde M representa al ion metálico a adsorber, S_M el adsorbente metálico y los prefijos (ad) y (ac) denotan en la superficie del adsorbente y en la fase acuosa, respectivamente. En la adsorción de estos cationes divalentes, existiría una coordinación del ion metálico con el átomo de oxígeno dador de la superficie del material adsorbente, produciendo, por lo tanto, la liberación de protones a la solución^[50]. Al contrario, no habría ocurrido una adsorción importante a pH más bajos y menores al potencial zeta (3,4), debido a que, probablemente, bajo estas condiciones la superficie del adsorbente se poliprotonaría, permitiendo por

formación de pares iónicos la adsorción de especies aniónicas, pero no de catiónicas. Es claro que en medio sulfúrico, los cuatro metales estudiados a bajos pH no formarían especies aniónicas adsorbibles por MnO_2 .

Los resultados indicaron también que la adsorción mediante el adsorbente sintetizado en medio básico presentó en todos los casos un mejor comportamiento que aquel preparado en medio ácido. Esto podría deberse, a que en la síntesis de este último se produciría, por una parte, un cierto grado de disolución mayor de la magnetita y el óxido de manganeso (ver Tablas 8 y 9), pero también, probablemente, a que la síntesis ácida, a pesar de los sucesivos lavados del sólido obtenido, dejaría la superficie del óxido cargada positivamente por protonación residual del medio de síntesis, lo que impediría de algún modo la reacción de intercambio catiónico con el metal, tal como se ilustró anteriormente. De todas formas, este es un punto que se sigue estudiando, al tratarse solo de experimentos exploratorios de adsorción. De todas formas, el mejor comportamiento del adsorbente preparado en medio básico constituye una ventaja adicional y muy importante a las otras ya señaladas para el obtenido en medio ácido.

De acuerdo a lo señalado anteriormente, se procedió a realizar también algunos experimentos exploratorios de equilibrio y cinética de adsorción. En particular en primera instancia se realizaron experimentos de equilibrio de adsorción de Pb (II), empleando una solución acuosa de concentraciones variables del ion metálico y cuyo pH inicial fue 4,0, preparada en medio NaNO₃ 0,01 M, la cual fue agregada a 50 mg del adsorbente, procediéndose a determinar los contenidos del metal residual en los refinados resultantes.

Existen muchos modelos que permiten explicar el proceso de equilibrio de adsorción, entre ellos se pueden mencionar las isothermas de Langmuir^[51] y de Freundlich^[51], el primero teórico y el segundo más bien empírico. Es también posible combinarlos, buscando conformar un modelo híbrido semiempírico, denominado modelo de Langmuir-Freundlich^[52]. Por tratarse de un análisis preliminar de los valores experimentales obtenidos, se aplicaron estos modelos, siendo en particular el modelo híbrido descrito por la Ecuación (15):

$$q_e = \frac{qK C_e^{\frac{1}{n}}}{1 + K C_e^{\frac{1}{n}}} \quad (15)$$

donde q_e es la cantidad adsorbida en el equilibrio en $mmol g^{-1}$; q es la adsorción máxima, ambas en $mmol g^{-1}$, K es la constante de Langmuir-Freundlich cuyas unidades son $L^{1/n} mmol^{-1/n}$ y n se relaciona con la intensidad de la adsorción. C_e corresponde a la concentración en equilibrio en $mmol L^{-1}$. Cuando n es igual a 1, el modelo corresponde con el de Langmuir, mientras que a bajas concentraciones del soluto a adsorber, predominaría el modelo de Freundlich. En la Figura 16 se presentan los resultados alcanzados.

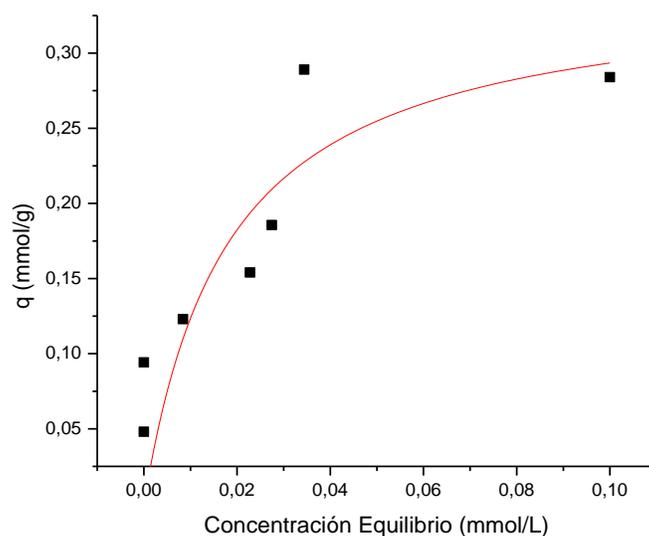


Figura 16. Equilibrio de adsorción de Pb(II). 50 mg de adsorbente MnO₂:Fe₃O₄ (1:1), solución acuosa pH 4,0 en NaNO₃ 0,01M.

De la Figura 16, se observa que el comportamiento del adsorbente al ser contactado con diferentes concentraciones de plomo tiende a un valor de saturación, aunque no ajusta completamente bien los datos experimentales. Aplicando este modelo a los datos experimentales obtenidos durante la adsorción de Pb(II) con el adsorbente magnético, se obtuvieron los parámetros que se informan en la Tabla 10.

Tabla 10. Equilibrio de adsorción de Pb(II). Modelos de Langmuir, Freundlich e híbrido.

Modelo	q [mmol/g]	K [L ^{1/n} mmol ^{-1/n}]	n	r ²
Langmuir-Freundlich	0,35	57,4	0,36	0,48
Langmuir	0,35	55,61	-----	0,59
Freundlich	---	0,633	3,10	0,56

Estos resultados obligan a seguir estudiando con mayor detenimiento el análisis de los experimentos de equilibrio, ya sea probando otros modelos de equilibrio o isotermas de adsorción, que expliquen los resultados o bien replanteando otros experimentos bajo diversas condiciones experimentales.

A continuación se realizaron experimentos de cinética de adsorción de Pb(II) y Cd(II) empleando en ambos casos soluciones acuosas que contenían 10 mg/L del metal, a un pH inicial de 4,0 y en medio NaNO₃ 0,01M. Las experiencias fueron realizadas empleando tanto 50 mg, 100 mg y 200 mg del adsorbente sintetizado a pH básico. En la Figura 17 se presentan los resultados obtenidos para la adsorción de Pb (II) y en la Figura 18, los alcanzados en la adsorción de Cd(II).

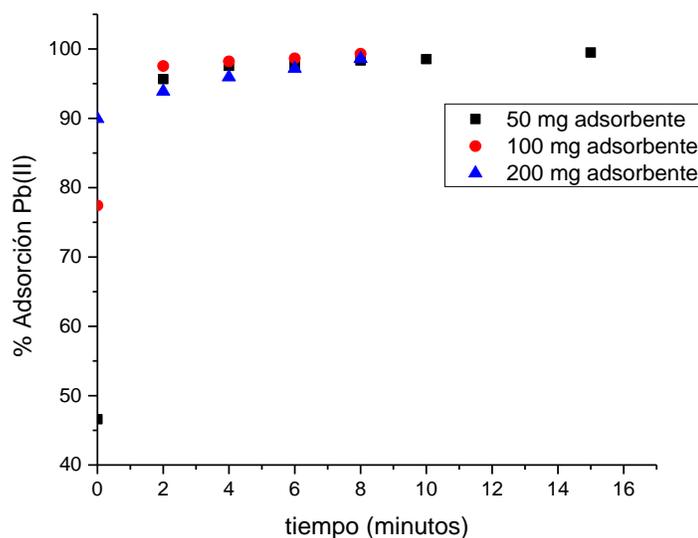


Figura 17. Cinética de adsorción de Pb(II) mediante el adsorbente MnO₂:Fe₃O₄ (1:1). Solución acuosa: 10 mg/L Pb(II), pH 4,0, 0,01 M NaNO₃.

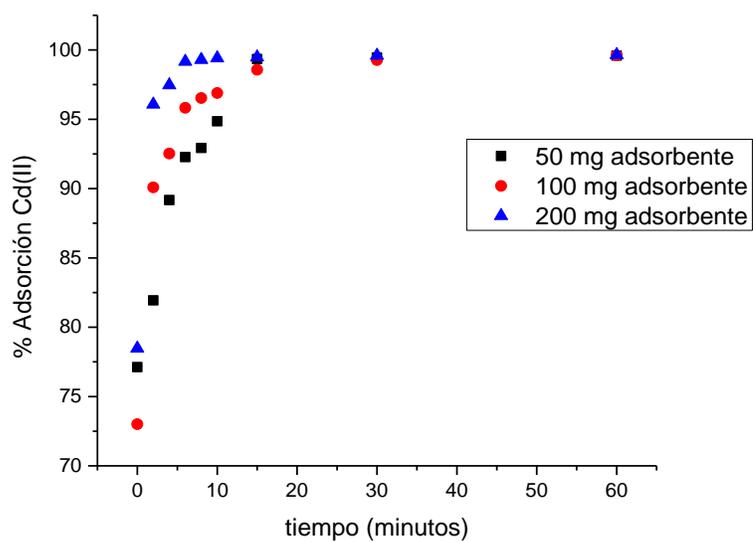


Figura 18. Cinética de adsorción de Cd(II) mediante el adsorbente $\text{MnO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ (1:1). Solución acuosa: 10 mg/L Cd(II), pH 4,0, 0,01 M NaNO_3 .

De las figuras se desprende que en ambos casos es posible lograr la adsorción de metales en MnO_2 magnetizado. Sin embargo, la cinética de adsorción de Pb(II) es más rápida que la de Cd(II), independiente incluso de la masa de adsorbente utilizado en los experimentos. En cambio, la cinética de adsorción de Cd(II) resultó ser dependiente de la masa de adsorbente empleada. Con el fin de explicar los datos cinéticos obtenidos, se procedió a aplicar en ellos modelos cinéticos de pseudo-primer-orden y pseudo-segundo-orden, los cuales habían sido utilizados en estudios anteriores, aunque empleando otro tipo de adsorbentes^[53]. Ambos modelos dependen más de la capacidad adsorptiva del adsorbente que la concentración del sorbato en la solución acuosa a tratar, describiendo ambos modelos como van desapareciendo los sitios activos durante el proceso de adsorción en función del tiempo. El modelo de pseudo-primer-orden no explicó bien los resultados obtenidos, por lo tanto pasamos a explicar el modelo cinético de

adsorción de pseudo-segundo-orden, el cual describe el proceso según la siguiente ecuación:

$$\frac{dq_t}{dt} = -k(q_e - q_t)^2 \quad (16)$$

Donde q_e corresponde a la capacidad de carga del material adsorbente en el equilibrio (mg/g), q_t es la capacidad de carga en el tiempo t (mg/g) y k es la constante cinética del proceso de adsorción (min^{-1}). La fuerza motriz del proceso es obviamente $(q_e - q_t)$, la cual es proporcional al número de sitios activos vacantes de adsorción. Integrando la anterior ecuación para las condiciones de borde $t=0$, $q_t=0$ y a $t=t$, $q_t=q_t$, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (17)$$

En la Figura 19 y Figura 20 se presentan los resultados obtenidos al aplicar este modelo cinético de pseudo-segundo-orden a los resultados experimentales obtenidos en la adsorción de Pb(II) y Cd(II), con el adsorbente $MnO_2-Fe_3O_4$, respectivamente.

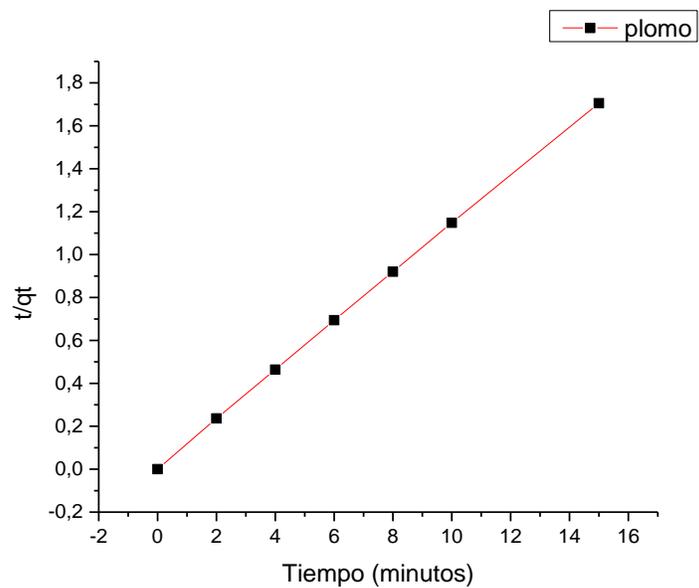


Figura 19. Modelo cinético de adsorción de Pb(II) en MnO₂:Fe₃O₄ (1:1).

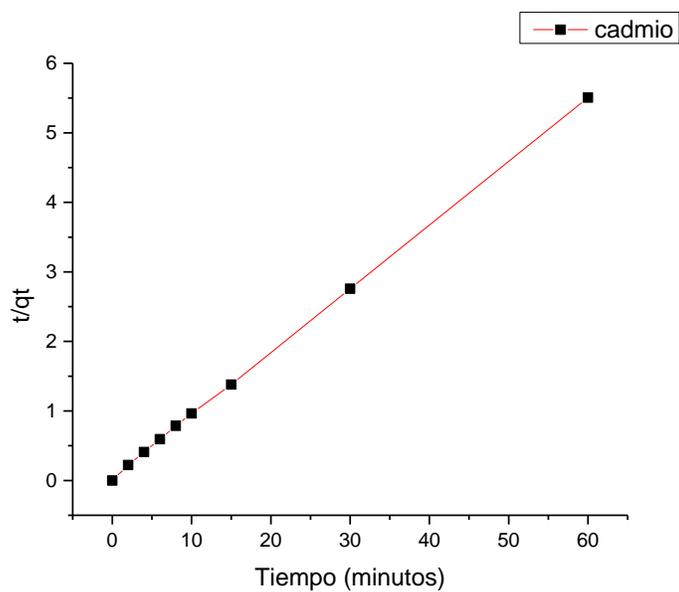


Figura 20. Modelo cinético de adsorción de Cd(II) en MnO₂:Fe₃O₄ (1:1).

Se observa en ambas figuras que el ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de adsorción de pseudo-segundo-orden es bastante bueno, obteniéndose valores de capacidad de carga de adsorción en el equilibrio, q_e , de 8,8 mg Pb(II)/g adsorbente y de 10,97 mg Cd(II)/g adsorbente, ambos valores obtenidos con coeficientes de correlación de 0,9999 y 0,9998 respectivamente.

Finalmente en la Figura 21 se presentan los resultados alcanzados en experimentos de cinética de adsorción de Pb(II) y Cd(II) con 50 mg del adsorbente MnO₂:Fe₃O₄ (1:1), con el adsorbente sintetizado a pH básico, desde una solución de pH 4,0 preparada en medio NaNO₃ 0,01 M y que contenía 10 mg/L de cada uno de los iones metálicos. Se observa y confirma en la Figura 21, que la cinética de adsorción de plomo es favorable respecto a la de Cd(II), alcanzándose incluso para Pb(II) mayores porcentajes de remoción desde la solución que contiene ambos metales. Una de las posibles razones que podrían explicar estos resultados estaría dada por los valores del radio de hidratación de las especies metálicas, los cuales serían de 4,01 y 4,26Å para Pb (II) y Cd(II) respectivamente^[54]. Al ser mayor el radio de hidratación de Cd(II), lo es también su tamaño relativo, lo que afectaría su movilidad o difusión hacia la superficie del adsorbente, respecto al de Pb(II).

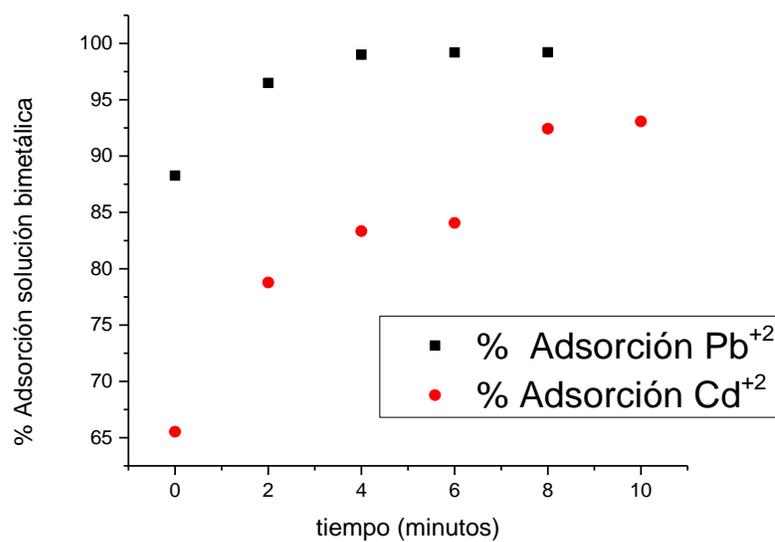


Figura 21. Cinética de adsorción de Pb(II) y Cd(II) mediante el adsorbente MnO₂:Fe₃O₄ (1:1).
Solución acuosa: 10mg/L Pb(II), 10 mg/L Cd(II), pH 4,0, 0,01M NaNO₃.

Complementariamente, se realizaron una serie de experimentos de adsorción del metal en función de la fuerza iónica del medio. Específicamente, se realizaron para estudiar el efecto de esta variable sobre la adsorción de Cd(II). Este metal había sido relativamente bien adsorbido, partiendo de una solución con 10 mg/L del metal, en el rango de pH por sobre el pH_{zc}. En la Figura 22 se presentan los resultados logrados poniendo en contacto 15 mg del adsorbente-preparado tanto en medio básico como medio ácido-con una solución acuosa que contenía 10 mg/L de Cd²⁺, pero a un pH 6,0 y concentraciones variables de NaNO₃.

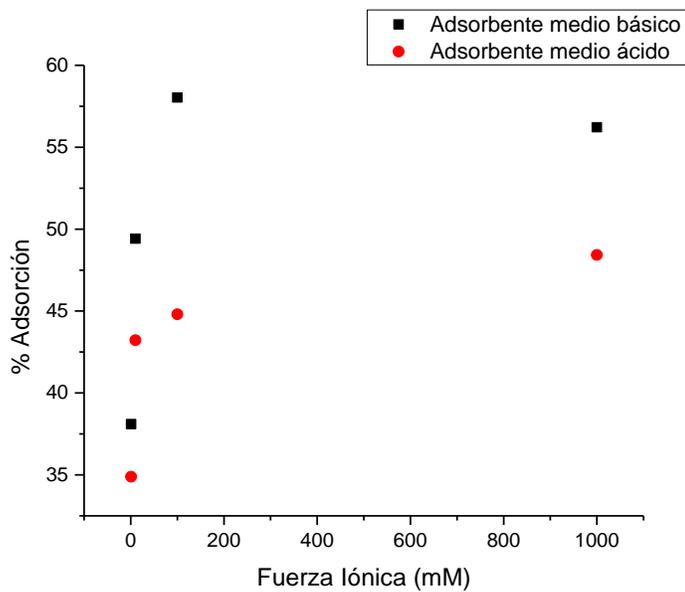


Figura 22. Adsorción de Cd^{+2} , mediante el adsorbente $\text{MnO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ (1:1), en función de la fuerza iónica de la solución acuosa establecida por concentraciones variables de NaNO_3 .

Se observa en la Figura 22 que para asegurar un buen grado de adsorción del metal, en ambos casos se requiere una fuerza iónica mínima, del orden de 100 mM de NaNO_3 , valor que contribuye a aumentar la carga eléctrica sobre la superficie del adsorbente, activando la adsorción de la especie iónica a extraer. Es decir, la adsorción aumentó al aumentar la fuerza iónica hasta al menos los 100 mM de NaNO_3 . Un exceso de fuerza iónica en el medio, no contribuye a mejorar la adsorción de $\text{Cd}(\text{II})$, la que se mantiene en este caso, del orden del 50-60% al emplear el adsorbente sintetizado en medio básico. Sin embargo, tampoco una alta concentración de iones Na^+ afectó la adsorción del ion metálico. Este hecho sería coherente con los más probables mecanismos de adsorción que regirían el proceso son: o intercambio iónico o bien por formación de pares iónicos mediante atracciones de tipo electrostático. Los resultados de este experimento permiten un primer acercamiento respecto a la evidencia de la formación de complejos de esfera

interna y esfera externa en la superficie del adsorbente. Los complejos de esfera externa tienden a ser más sensibles que los complejos de esfera interna a los cambios de fuerza iónica del medio^[55], situación comprobada en estos experimentos, por lo que sus resultados indicarían que para el caso del cadmio con este adsorbente, prevalecerían complejos de esfera interna. Estos corresponden a aquellos que se forman cuando existe un enlace directo entre el ligando y el átomo central, en este caso del adsorbente. Por el contrario, los complejos de esfera externa implicaría la formación de esfera de solvatación externa que no estarían enlazados de manera directa, en este caso al átomo de manganeso.

4.3.2 Estudios de adsorción-desorción y reutilización del material adsorbente

No siempre es posible regenerar el adsorbente utilizado, pues en muchos casos durante la etapa de adsorción a veces el adsorbente sufre algún tipo de degradación física o química, lo que lo imposibilita para su reutilización. En otros casos, la recuperación del adsorbente una vez cargado con las especies removidas es tan compleja que lo torna antieconómica, sobre todo si se considera el bajo valor de obtener o preparar alguno de ellos. Sin embargo, existen otros materiales adsorbentes que sí se pueden regenerar y reciclar para nuevos ciclos continuos de adsorción-desorción. Esto constituye una importante ventaja adicional en su empleo. Con el fin de estudiar la posible reutilización del material adsorbente preparado en este estudio, se procedió a diseñar una serie de experimentos en los cuales una misma masa de $\text{MnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ fue probada en cuatro ciclos consecutivos de adsorción-desorción, mediante contacto sucesivo con una solución que contenía 10 mg/L de Pb(II) y un pH de 6. La regeneración del adsorbente se realizó con una solución a pH 3,5. El plomo fue seleccionado en base a los resultados previos y dada la buena afinidad que el adsorbente presentó hacia él. En la Figura 23 se presentan los resultados alcanzados. En ella se grafica la adsorción del metal “q” expresada en mg metal adsorbido por cada gramo de $\text{MnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ en cada uno de los ciclos, tanto en experimentos realizados con el adsorbente sintetizado en medio ácido como básico.

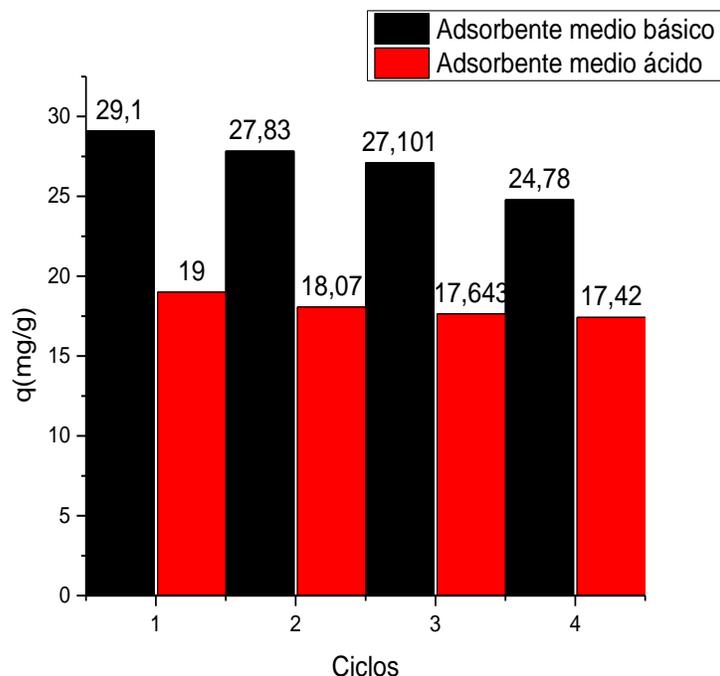


Figura 23. Adsorción de Pb(II) en $\text{MnO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ (1:1), preparado en medio básico y en medio ácido. Solución acuosa: 10 mg/L Pb(II) y pH 6,0.

De la Figura 23, se confirma que la adsorción con el material preparado en medio básico siempre resulta más eficiente, observándose también una leve disminución de la capacidad de adsorción a medida que aumentan los ciclos de contacto adsorbente/ solución acuosa. Esto podría deberse a que probablemente la desorción de Pb(II) del sólido no es completa, manteniéndose después del proceso de desorción y lavado algunos sitios activos de adsorción en la superficie del adsorbente ocupados con el metal, lo que podría solucionarse revisando el medio de adsorción. La otra posibilidad que explique por qué se va perdiendo capacidad de adsorción a medida que avanzan los ciclos de contacto es, sencillamente, por una pérdida estructural o de tipo fisicoquímico del adsorbente. Sin embargo, dada la naturaleza del medio de adsorción ocupado en estos experimentos y los

resultados de estabilidad del adsorbente en función de la acidez de la solución acuosa antes indicados, es difícil pensar que durante la desorción se pierda una parte significativa del compuesto por solubilidad en el medio. Todos estos puntos serán estudiados con detención en la siguiente etapa de este proyecto de investigación.

Se midieron los porcentajes de desorción de Pb^{+2} desde el adsorbente después de cada ciclo, determinándose que la liberación del metal desde el MnO_2 magnetizado fue prácticamente cuantitativa, al emplear el adsorbente sintetizado en medio básico, y muchísimo menor al utilizar el adsorbente sintetizado en medio ácido. Es probable entonces que en este caso y en las condiciones que se realizaron los experimentos de adsorción, el adsorbente efectivamente va perdiendo actividad a medida que transcurren los ciclos de adsorción.

Corresponderá estudiar en una próxima etapa en detalle este punto, como también la selectividad que presenta el adsorbente frente a las diferentes especies iónicas presentes en la solución acuosa a tratar. Sin duda que se puede esperar cierta especificidad de adsorción en función del metal y de su estructura química. De hecho, en los resultados de los experimentos exploratorios expuestos en esta Memoria, se observó una mejor adsorción para $Pb(II)$ respecto a los otros iones divalentes estudiados- $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$ -lo que podría explicarse no solo por la naturaleza de cada ion a extraer y las especies que presentaría en la vecindad de la superficie del adsorbente, sino también por los diferentes mecanismos que explicarían la adsorción.

El tipo de adsorción depende de la afinidad del adsorbente por el metal en estudio. En un proceso de adsorción no específico, uno o más iones metálicos están

enlazados en forma simultánea por fuerzas electrostáticas al adsorbente, reduciendo así el balance de cargas negativas sobre la superficie del adsorbente. Adicionalmente, los iones metálicos adsorbidos pueden ser reemplazados por otros cationes, de acuerdo a mecanismos no siempre fáciles de explicar.

Por otro lado, en una adsorción específica, los iones están enlazados mucho más fuertemente a la superficie del adsorbente. Por ejemplo, específicamente respecto a la adsorción de Pb(II) por óxidos de manganeso no magnetizados, algunas investigaciones sugieren que el plomo formaría complejos de esfera interna en la superficie del material adsorbente del tipo $MnOPb_2OH^{+2}$ [56], lo que explicaría su eficiente adsorción. Sin embargo, una mayor especificidad de adsorción podría significar también una mayor dificultad durante la desorción del metal removido.

5 CONCLUSIONES

A partir de los resultados experimentales y las discusiones correspondientes se puede concluir lo siguiente:

1. Se logró sintetizar un material adsorbente con propiedades magnéticas en base a Fe_3O_4 recubierto con MnO_2 , tanto en medio básico como en medio ácido, mediante el método de la precipitación oxidativa. Estos adsorbentes fueron sintetizados con diferentes proporciones de $\text{MnO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$, obteniéndose rendimientos promedios del 93 y 53%, en medio básico y medio ácido, respectivamente. La capacidad de adsorción del compuesto preparado en medio básico también resultó ser superior y su síntesis no involucra la evolución de gases ni requiere energía térmica.

2. Respecto a la caracterización del adsorbente, las imágenes SEM indican que estaría compuesto de estructuras muy pequeñas de forma esférica y uniforme. Se manifiesta también la formación de aglomerados de partículas del orden de varios micrones, pero constituidos por partículas de menor tamaño variables aproximadamente entre 100 a 200 nm. Las micrografías TEM indicaron que el tamaño promedio de las partículas varían entre los 6 y 9 nm. Los análisis mediante DLS, en los cuales las muestras están suspendidas en un medio líquido, indicaron una distribución de tamaño más bien estrecha y unimodal, si bien estimaron un tamaño de partícula mayor, aunque en determinaciones menos exactas que las mediciones TEM de mayor resolución y amplificación. Los análisis de porosimetría

BET señalan que el adsorbente y magnetita sintetizada en este estudio poseen áreas superficiales significativamente grandes, del orden de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ o levemente inferiores, disponiéndose así de un número importante de sitios activos para el proceso de adsorción. Análisis mediante difracción de rayos X señalaron que el compuesto consta de un núcleo cristalino de magnetita, recubierto por capas nanométricas de MnO_2 amorfas. El análisis de magnetismo demostró que las nanopartículas del adsorbente poseen coercitividad cero, es decir, presentan características de ser superparamagnéticas. La magnetita sintetizada en este estudio presentó el mayor valor de saturación magnética ($57,07 \text{ emu/g}$), en cambio el MnO_2 no presenta comportamiento magnético. Sin embargo, el compuesto adsorbente $\text{MnO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ preparado presentó en todos los casos suficiente grado de magnetismo para permitir su fácil separación de la solución acuosa tratada, no aglomerándose una vez que se le retira el campo magnético, lo que permite reutilizarlas en nuevos ciclos de adsorción. Se determinó el pH_{zpc} del material adsorbente sintetizado, obteniéndose valores entre 2,2 y 3,4, variable según el método utilizado. Sobre estos valores de pH , las superficies de los adsorbentes tienden a estar negativamente cargadas, lo que beneficiaría la adsorción de especies catiónicas. El adsorbente preparado en medio básico resultó ser químicamente muy estable, incluso en soluciones muy ácidas cercanas a $\text{pH } 2,0$, rango en el cual su disolución resultó ser inferior al 0,1% en manganeso y de solo 2,5% en Fe, lo que le permitiría su empleo en un amplio rango de acidez.

3. Respecto a pruebas preliminares de adsorción de especies iónicas desde fases acuosas, realizadas con soluciones contenedoras de Cu^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} y Pb^{+2} , se estableció que la adsorción aumenta a medida que aumenta el pH, hecho coherente con el potencial zeta medido para los adsorbentes sintetizados, que explicaría un mecanismo de adsorción basado en un intercambio catiónico con los iones hidrógeno presentes en la superficie del adsorbente. Complementariamente a otras ventajas que ofrece la síntesis de este adsorbente en medio básico, se observó una mejor adsorción con él que con el compuesto adsorbente sintetizado en medio ácido. Resultados de experimentos de equilibrio de adsorción de Pb(II) no pudieron ser explicados totalmente por las isothermas de Langmuir, Freundlich o su modelo híbrido. A su vez, un modelo cinético de adsorción de pseudo-segundo-orden ajustó muy bien los datos experimentales observados con el adsorbente sintetizado en medio básico. Se concluye también que se requiere de una fuerza iónica mínima de 0,01 M en la fase acuosa para asegurar una adsorción suficiente del metal.

4. Como conclusión global de este trabajo, podemos indicar que el adsorbente preparado presenta una serie de ventajas, tanto en su facilidad de preparación y costo, como en su potencial como adsorbente de especies iónicas, las que lo convierten en una alternativa promisorio para su empleo en el tratamiento de soluciones acuosas contaminadas.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Economopoulos, A.P, A rapid approach to rational water pollution control strategies ,*Environmental Monitoring and Assessment* **43**, 61-67(1996).
- [2] J. M. Wood, Biological cycles for elements in the environment, *Naturwissenschaften* **62**,357-364(1975).
- [3] D. Johnson, K. Hallberg, Acid mine drainage remediation options: a review, "Sci. Total Environment" **3**,(338) (2005).
- [4] P. Ziemkiewicz, J. Skousen, D. Brant, P. Sterner, R. Lovett, Acid mine drainage treatment with armoured limestone in open limestone channels, *J. Environmental Quality* **26**, 1017(1997).
- [5] F.Valenzuela, J. Cabrera, C. Basualto, J. Sapag, Separation of Zinc ions from an Acidic Mine Drainage using a Stirred Transfer Cell-Type Emulsion Liquid Membrane Contactor, *Sep. Sci., Technol* **42**,363 (2007).
- [6] M.Kalin, A. Fyson, W. Wheeler, The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage, *Sci. Total Environment*. **366**,395(2006).
- [7] Z. Aksu, J. Acikel, Equilibrium modelling of individual and simultaneous biosorption of chromium (VI) and nickel (II) onto dried activated sludge, *Water Research* **36**, 3063-3073 (2002).
- [8] Comision Nacional del Medio Ambiente, D.S.N° 90/2000, Ministerio general de la Presidencia de la Republica, Chile (2000).SINIA-Sistema Nacional de Informacion Ambiental, <http://www.sinia.cl/1292/article-2753.html> [consulta: 20/01/2015].
- [9] E.R.Christensen, and J.T.Delwiche, Removal of heavy metals from electropalting rinsewaters by precipitation, flocculation and ultrafiltration, *Water Research* **16**,729-737(1982).
- [10] S.S.Tripathy, K. Sarangi, Extraction of Cadmium (II) by supported liquid membrane using TOPS-99 as mobile carrier, *Separation Science and Technology* **37**,112-119(2002).

- [11] S. Stenstrom, Extraction of Cadmium from phosphoric acid solutions with amines. Part. III. A thermodynamic extraction model ,*Hydrometallurgy* **18**,1-20 (1987).
- [12] Z. Aksu, Acikel, Equilibrium modelling of individual and simultaneous biosorption of chromium (VI) and nickel (II) onto dried activated sludge, *Water Research* **36**,3063-3073 (2002).
- [13] J. Peric, M. Trgo, Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite a comparison of adsorption isotherms, *Water Research* **38**,1893-1899 (2004).
- [14] R. Leyva-Ramos, J.R. Rangel-Mendez, Adsorption of Cadmium (II) from aqueous solution onto activated carbón, *Water Science and Technology Selected Proceedings of the 1st International Specialized Conference on Adsorption in the Water Environment and Treatment Processes* **35**,205-211(1997).
- [15] R.W Puls and H.L. Bohn, Sorption of Cadmium, Nickel, and Zinc by Kaolinite and Montmorillonite Suspensions, *Soil Sci Soc Am. J.* **52**,1289-1292 (1988).
- [16] B.Volesky, Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century, *Hydrometallurgy* **59**,203-216 (2001).
- [17] Z. Aksu, Acikel, Equilibrium modelling of individual and simultaneous biosorption of chromium (VI) and nickel (II) onto dried activated sludge, *Water Research* **36**,3063-3073 (2002).
- [18] Davranche, Heavy metals desorption from Synthetized and Natural iron and manganese oxyhydroxides: effect of reductive conditions, *Journal of colloid and interface sciences* **227**, 531-539 (2000).
- [19] S.B.Kanungo, S.S. Tripathy, Adsorption of Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} onto amorphous hydrous manganese dioxide from simple (1-1) electrolyte solutions, *Journal of Colloid and Interface Science* **269**,11-21 (2004).
- [20] S.B Kanungo, S. S. Tripathy, Adsorption of Co, Ni, Cu and Zn on hydrous manganese dioxide from complex electrolyte solutions resembling sea water in major ion content, *Journal of Colloid and Interface Science* **269**,1-10 (2004).
- [21] D.Dong, L. Liu, Comparison of lead, cadmium, copper and cobalt adsorption onto metal oxides and organic materials in natural surface coatings ,*Microchemical Journal* **85**,270-275 (2007).

- [22] M.S. Al-Sewailem, E.M. Khaled, Retention of copper by desert sands coated with ferric hydroxides, *Geoderma* **89**,249-258 (1999).
- [23] R.M.Mc Kenzie, Manganese oxides and hydroxides, *Minerals in Soil Environments*. J.B. a. W. Dixon, S.B. Madison, Wisconsin,USA, *Soil Science Society of America*, 439-465 (1989).
- [24] Zhang, R.S. Vigneswaran, Magnetic ion Exchange (MIEX®) resin as a pretreatment to a submerged membrane system in the treatment of biologically treated wastewater, *Desalination International Congress on Membranes and Membrane Processes* **192**,296-302 (2006).
- [25] Mergen, M.R.D., B. Jefferson, Magnetic ion-exchange resin treatment: Impact of water type and resin use, *Water Research* **42**,1977-1988 (2008).
- [26] L. Zhang, J. Ma, The microtopography of manganese dioxide formed in situ and its adsorptive properties for organic micropollutants ,*Solid State Sciences* **10**,148-153 (2008).
- [27] L. Oliveira, R. Rios, Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in wáter, *Carbon* **40**,2177-2183 (2003).
- [28] X. Peng, Z. Luan, Carbon nanotubes-iron oxides magnetic composites as adsorbent for removal of Pb(II) and Cu(II) from water, *Carbon* **43**,880-883 (2005).
- [29] Jose. S. Gaete C., Síntesis de Nanopartículas de Magnetita (NPM) recubiertas con extractantes organofosforados y evaluación de su efectividad para la extracción de metales lantánidos. *Memoria de Químico. Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas*. 28-29 (2014).
- [30] W. Driehaus, Arsenentfernung mit Mangandioxid und Eisenhydroxid in der Trinkwasseraufbereitung, Berlin, *Technischen Universität Berlin*:117 (1994) .
- [31] Z.Li,Y. Ding, Y.Xiong,Y. Xie, Rational Growth of Various a-MnO₂ Hierarchical Structures and b-MnO₂ Nanorods via a Homogeneous Catalytic Route. *Cryst, Growth Des.* **5**, 1953-1958 (2005).
- [32] K. Bourikas, J. Vakros, Potentiometric Mass Titrations: Experimental and Theoretical Establishment of a New Technique for Determining the Point of Zero Charge (PZC) of Metal (Hydr)Oxides, *The Journal of Physical Chemistry* **107**,9441-9451 (2003).

- [33] Kim Eun-Ju, Lee Chung-Seop, Chang Yoon-Seok, Hierarchically Structured Manganese Oxide-Coated Magnetic Nanocomposites for the Efficient Removal of Heavy Metals Ions from Aqueous Systems, *ACS. APPLIED MATERIALS & INTERFACE* **5**, 9628-9634 (2013).
- [34] F. Valenzuela, H. Wolfgang Holl, C. Calderon A., Matthias Franzreb, Magnetic Manganese dioxide as an amphoteric adsorbent for removal of harmful inorganic contaminants from water, *Reactive & Functional Polymers* **70**, 516-520 (2010).
- [35] Kim Eun-Ju, Lee Chung-Seo, Chang Yoon-Young, Chang Yoon-Seok, Hierarchically Structured Manganese Oxide-Coated Magnetic Nanocomposites for the Efficient Removal of Heavy Metals Ions from Aqueous Systems, *ACS. APPLIED MATERIALS & INTERFACE* **5**, 9628-9634 (2013).
- [36] Yañez-Vilar, M. Sanchez-Andujar, A Simple solvothermal synthesis of MFe_2O_4 ($M=Mn, Co$ and Ni), *NP.J Solid State Chem* **182**, 2685-2690 (2009).
- [37] S.O. Hwang, C. H. Kim, Y. Myung, S. Park, H.J. Park, J. Kim, C.S. Han, J.Y. Kim, Synthesis of vertically manganese-doped Fe_3O_4 nanowire arrays and their excellent room-temperature gas sensing ability, *J. Phys. Chem. C* **112**, 13911-13916 (2008).
- [38] P. Predeep, A.S. Prasad, S.N. Dolia, M.S. Dhawan, D. Das, S.K Chaudhuri, S. K, V. Ghose, Nanocrystalline Spinel Mn Cu Fe O Ferrites- Synthesis and Structural Elucidation Using X-Ray Diffraction and Positron Annihilation Techniques, *IEEE Trans. Magn* **46**, 847-851 (2010).
- [39] R.L. Rebodos, P. Vikesland, Effects of oxidation on the Magnetization of Nanoparticulate Magnetite, *J. Langmuir* **26**, 16745-16753 (2010).
- [40] D. Caruntu, G. Carnutu, C.J. O'Connor, Magnetic Properties of Variable-sized Fe_3O_4 Nanoparticles Synthesized from Non-aqueous Homogeneous Solutions of Polyols, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 5801-5809 (2007).
- [41] M. A Anderson, A.J. Rubin, Adsorption of Inorganic at Solid Liquid Interfaces, *Ann Arbor Science Publishers: Ann Arbor, MI; Chapter 1* (1981).
- [42] M.A.A. Schoonen, Calculation of the point of zero charge of Metal-Oxides Between 0 and 350°C, *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 2845 (1994).
- [43] M.A. Anderson, A.J. Rubin, Adsorption of Inorganic at Solid Liquid Interfaces, *Ann Arbor Science Publishers: Ann Arbor, MI; Chapter 1* (1981).

- [44] K. Bourikas, J. Vakros, Potentiometric Mass Titrations: Experimental and Theoretical Establishment of a New Technique for Determining the Point of Zero Charge (PZC) of Metal (Hydr)Oxides, *The Journal of Physical Chemistry* **107**,9441-9451 (2003).
- [45] J.W.Murray, The surface chemistry of hydrous manganese dioxide, *J. Colloid Interface Sci.* **46**, 357-371(1974).
- [46] W. Stumm and J.J. Morgan, Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters , *New York, Wiley* (1966).
- [47] R. Greenwood, K. Kendall, Electroacoustic studies of moderately concentrated colloidal suspensions, *Journal of the European Ceramic Society* **19**, 479-488 (1999).
- [48] D.A.H. Hanaor, M. Michelazzi, C. Leonelli, C.C. Sorrell, The effects of carboxylic acids on the aqueous dispersion and electrophoretic deposition of ZrO₂, *Journal of the European Ceramic Society* **32**,235-244 (2012).
- [49] W.S.a.G. Furrer, The dissolution of oxides and aluminium silicates. Aquatic surface chemistry: chemical processes at the particle-water interface, *W. Stumm, Wiley-IEEE* **87**,205-206 (1987).
- [50] P.W.Schindler, W. Stumm, The surface chemistry of oxides, hydroxides, and oxide minerals, *Aquatic surface chemistry, Chemical processes at the particle-water interface*,W. Stumm, John Wiley & Sons, Inc (1987).
- [51] E. Lissi, Fisico Química 2: Fisico Química de Interfases, Apuntes de Fisicoquímica 2 semestre primavera, Biblioteca Facultad de Cs. Químicas y Farmaceuticas Universidad de Chile, 60-80.
- [52] Martina Havelcova, Jin Mizera, Ivana Sykorova, Miloslav Pekar, Sorption of metal ions on lignite and the derived humic substances, *Journals of Hazardous Materials* **161**, 559-564 (2009).
- [53] Giancarlo Mario Barassi Infante, "Estudio cinético y de equilibrio de extracción de cromo (VI) desde soluciones acuosas en batch y columnas rellenas con microcapsulas que contienen aliquat 336 como extractante". *Memoria de Químico. Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas.* 30-33 (2008).

[54] M.E., Essington, Soil and water chemistry: an integrative approach. CRC Press.

[55] K.F.Hayes, C. Papelis, J.O.J. Leckie, Distinguishing between interlayer and external sorption sites of clay minerals using x-ray absorption spectroscopy, *Colloid Interface Sci.***125**,717-726 (1988).

[56] G. Morin, J. D. Ostergren, XAFS determination of the chemical form of lead in smelter-contaminated soils and mine tailings; importance of adsorption processes. *American Mineralogist* **84**, 420-434 (1999).

7 GLOSARIO

- **AA:** Absorción Atómica.
- **Cd:** Cadmio.
- **Cu:** Cobre.
- **DLS:** Dispersión Dinámica de la Luz.
- **DR-X:** Difracción de Rayos-X.
- **g:** gramos.
- **Gauss:** Unidad de inducción magnética en sistema CGS equivalente a 1 maxwell/cm^2 .
- **LDV:** Velocimetría Laser Doppler.
- **LDE:** Electroforesis Laser Doppler.
- **M:** Molaridad (moles soluto/Litros de solución).
- **mL:** Mililitros.
- **Ms:** Magnetización de Saturación.
- **nm:** nanómetros.
- **NPM:** Nanopartículas de Magnetita.
- **Oe:** Oersted, unidad de campo magnético equivalente a $1000/4\pi$ (Ampere/Metro).
- **Pb:** Plomo.
- **pH_{zc}:** pH de carga cero.
- **q:** Capacidad de carga (mg de metal /g adsorbente).
- **SEM:** Microscopía Electrónica de Barrido.
- **TEM:** Microscopía Electrónica de Transmisión.
- **TI:** Técnica por Inmersión.
- **VSM:** Magnetometría de muestra vibrante
- **Zn:** Cinc.