



Universidad de Chile
Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas
Departamento de Ciencia de los Alimentos y Tecnología Química
Laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia

“Síntesis y caracterización de silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Mg(II) y Fe(III) para su aplicación en la remoción de fosfatos y arseniatos desde aguas ácidas de mina”

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE QUÍMICO

Leonardo Andre Martorana Iligaray

PROFESOR PATROCINANTE:

FERNANDO VALENZUELA LOZANO
Profesor Titular
Químico, Master Ingeniería Química

DIRECTORES DE MEMORIA:

Prof. GONZALO MONTES ATENAS
Ingeniero Civil Químico
Dr. Ingeniería Química

Srta. VIVIANA IDE OPAZO
Química, Candidata. Dr. Química

Santiago de Chile

2015

**Agradecimientos a FONDECYT por el apoyo económico
brindado a través del proyecto N° 1140331.**

Dedicado a mi madre por su esfuerzo, amor y cariño

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi familia por el apoyo que me han brindado durante todos mis años de formación, agradezco especialmente a mi madre Madelen porque sin su amor incondicional, sus cuidados, consejos y compañía no sería la persona que soy hoy día. A mí querida abuela Tini quien me ha brindado su enorme cariño y atenciones desde siempre y a mi abuelo Lino quien con su ejemplo de rectitud y esfuerzo me ha enseñado valiosas lecciones de vida.

Agradezco a mi polola Francisca por el apoyo y amor que me ha entregado en estos años y por todos los momentos alegres que hemos vivido juntos. Te amo mucho.

Agradezco a mi profesor Fernando Valenzuela por acogerme como tesista y por el apoyo la paciencia y la confianza que me brindo.

A mis grandes amigos: Napo, Jason y mi hermano Pancho, por estar a mi lado compartiendo en las buenas y en las malas.

A mis amigos de Universidad: David, Pamela, Alexis y Erik, por todos los momentos alegres compartidos y la ayuda que nos hemos brindado mutuamente en estos años.

A mis Profesores y compañeros del Laboratorio de Operaciones de Unitaria: Vivi, Lore, Navarro, Esponja, Pablo, Alejandro, Kami y Mireya, por hacer del laboratorio un gran lugar de compañerismo y buena onda. Agradezco especialmente al Feña por tu siempre pronta ayuda y tu amabilidad

ÍNDICE

Resumen	
Abstract	
1 INTRODUCCIÓN	1
2 OBJETIVOS.....	7
2.1. Objetivo General.....	7
2.2. Objetivos Específicos.....	7
3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	8
3.1 Reactivos y Equipos.....	8
3.1.1 Reactivos.....	8
3.1.2 Equipos e instrumental analítico utilizado	9
3.2 Síntesis de silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Mg(II)	11
3.3 Síntesis de silicato de calcio nano-estructurado modificado con Fe(III)	13
3.4 Caracterización de silicatos de calcio modificados con Mg y Fe	15
3.5 Remoción de fosfato y arseniatos con silicatos de calcio modificado con Mg y Fe.....	15
3.6 Determinación de ion fosfato y arsénico en soluciones acuosas.....	18
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	19
4.1 Síntesis de silicatos de calcio nano-estructurados.....	19
4.1.1 Síntesis de silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Mg(II)	19
4.1.2 Síntesis de silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Fe(III).....	21
4.2 Caracterización de silicatos de calcio nano-estructurados modificados	24
4.2.1 Caracterización de silicato de calcio nano-estructurado modificado con Mg.....	24
4.2.2 Caracterización de silicato de calcio nano-estructurado modificado con Fe	31
4.3 Resultados de adsorción de iones fosfatos y arseniatos	36
4.3.1 Remoción de fosfato mediante CaSiO_3 nano-estructurado modificado con Mg	36
4.3.2 Remoción de arseniatos usando CaSiO_3 nano-estructurado modificado con Fe.....	48
5 CONCLUSIONES.....	58
6 BIBLIOGRAFÍA.....	61

Resumen

En esta Memoria se estudió la síntesis y caracterización de silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Mg y Fe para su uso como adsorbente para la remoción de iones fosfatos y arseniatos respectivamente, en el tratamiento de aguas ácidas de mina. La modificación con Mg se realizó reemplazando durante la síntesis de los silicatos, átomos de Ca por Mg empleando $Mg(OH)_2$. A su vez, la modificación con Fe se realizó empleando alternativamente $FeCl_3$ o $Fe(OH)_3$ preparado *in situ*. La síntesis de los silicatos modificados resultó ser sencilla y reproducible, obteniendo rendimientos promedios cercanos al 80-90%. No obstante, se observó un límite de reemplazo de los átomos de Ca por Mg alrededor del 30% molar, y de 13% molar para la modificación con Fe. Ambos adsorbentes fueron caracterizados mediante análisis SEM, difracción de rayos X, porosimetría BET y determinación de distribución de tamaño de partícula. Estos revelaron que los adsorbentes poseen una estructura amorfa y una superficie porosa, con áreas superficiales variables entre 60 y 150 m^2/g y una distribución de tamaño de partículas del orden de 350 nm. Análisis químico confirmaron el % de reemplazo de los átomos de calcio por Mg y Fe en la estructura de los silicatos.

La adsorción de iones fosfato mediante los silicatos de calcio nano-estructurado modificado con Mg y de arseniatos con los silicatos de calcio nano-estructurado modificado Fe resultó ser eficiente y muy rápida en todo el rango ácido estudiado. Se midieron capacidades de carga variable entre 60-125 $mg PO_4^{3-}/g$ de silicato y de 2,5-14 mg de arseniato/ g de silicato. El mecanismo de adsorción se basa en la presencia en el silicato de átomos de Ca, Mg y Fe que actúan como sitios de enlace para la formación de fosfatos y arseniatos insolubles y estables. La aplicación de un modelo cinético de pseudo-segundo-orden se ajustó a los resultados experimentales obtenidos durante la adsorción de ambos aniones al emplear ambos adsorbentes silicatados modificados. Es claro que estos adsorbentes presentan un gran potencial de uso en el tratamiento de aguas ácidas contaminadas con especies iónicas.

Abstract

“Synthesis and characterization of nano-structured calcium silicates modified with Mg and Fe to be used as sorbents to remove phosphates and arsenates ions from acid water mines”

In this work is studied the synthesis and characterization of nano-structured calcium silicates modified with Mg and Fe in order to use them as sorbents for removing phosphate and arsenates respectively, as treatment of acid mine waters. The modification with Mg was conducted by replacing during the silicate synthesis, Ca atoms by Mg using $\text{Mg}(\text{OH})_2$. In turn, the modification with Fe was carried out employing alternatively FeCl_3 or $\text{Fe}(\text{OH})_3$ prepared *in situ*. The synthesis of modified silicates is simple and reproducible being obtained yields close to 80-90%. However, the modification presented some limits: 30% molar for the replace of Ca by Mg atoms and 13% molar for the modification with Fe due a loss of the nano-structure of the sorbents over these values. Both sort of sorbents were characterized using SEM analysis, X-ray diffraction, BET porosimetry and measurements of distribution of particle size. The analysis revealed that the sorbents present an amorphous structure with a porous surface, having surface areas variable between 60 and 150 m^2/g and a particle size distribution around 350 nm. Chemical analysis confirmed the replacing of Mg and Fe atoms by calcium on the silicate structure.

The adsorption of phosphate ions by means of nano-structured calcium silicates modified with Mg and that of arsenates by nano-structured calcium silicates modified with Fe were highly efficient and fast in all the studied pH range. It were measured the following sorption loading capacities: 60-125 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{g}$ silicate and 2.5-14 mg de As/g silicate. The adsorption mechanism is based on the presence in the silicate of Ca, Mg and Fe that act as bonding sited for the formation of very insoluble and stable phosphate and arsenate salts. A pseudo-second-order-kinetic model was applied to explain the experimental results obtained during the sorption process, being observed a very good agreement between the experimental values and those calculated by the model. Finally, it is possible to state that these sorbents present a huge potential for using them in the treatment of acid waters polluted with ionic species.

1 INTRODUCCIÓN

El crecimiento de la actividad industrial en el último siglo ha provocado un aumento sustancial de la cantidad de residuos sólidos, líquidos y gaseosos que ella genera. Es por ello que con el devenir de los años, se han impuesto exigencias cada vez más estrictas en cuanto al cuidado del medio ambiente y a la emisión de contaminantes. Los residuos industriales líquidos (Riles), de no ser tratados apropiadamente, pueden llegar a contaminar tanto los cuerpos de aguas continentales incluyendo aguas superficiales y napas subterráneas como cuerpos de aguas marítimos, poniendo en riesgo a la población que hace uso de ellas. En particular en el campo del manejo de aguas residuales industriales, se ha mantenido una búsqueda constante de nuevas tecnologías de bajo costo que permitan un tratamiento más eficiente de los diversos agentes contaminantes presentes en las aguas de desecho industrial.

En nuestro país los Riles están regulados mediante el Decreto Supremo 90 del Ministerio de la Secretaria General de la Presidencia que dicta la norma de descarga de residuos industriales líquidos a cuerpos de aguas continentales y marinas, en la cual se incluyen normas regulatorias relativas a la máxima concentración de emisión o descarga de los contaminantes que es posible descargar en cuerpos de aguas protegidos (mg/L) como también normas de máxima emisión diaria (g/día) de dichos contaminantes, incluyendo la establecida para distintos metales pesados, aniones tóxicos, material suspendido, grasas y aceites, materia orgánica biodegradable (DBO), pH, poder espumante y temperatura, entre otras [1].

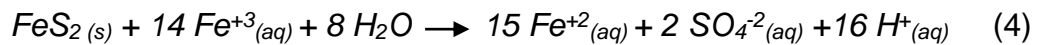
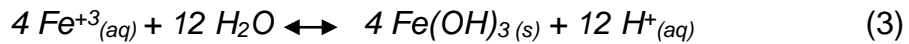
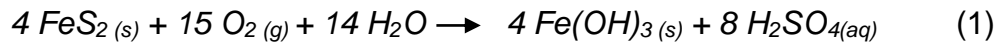
Sin embargo, uno de las mayores dificultades que conlleva el tratamiento de riles industriales, incluyendo los de actividades mineras, es en muchos casos, las bajas concentraciones en las cuales se encuentran muchos de estos contaminantes en los efluentes de descarga, aunque por sobre las normas de emisión que los regula. Esto provoca un encarecimiento de los procesos de remoción de polutantes, los cuales en su mayoría están diseñados para remover altos contenidos y desde bajos volúmenes de aguas residuales a tratar. Uno de los procesos más ampliamente usados, debido a su relativo bajo costo, es la precipitación química, sin embargo esta metodología no está exenta de dificultades de procesamiento, al generar por ejemplo grandes volúmenes de lodos de difícil disposición, el empleo de reactivos químicos muchas veces caros y que suelen generar contaminación secundaria, existiendo además una alta probabilidad de redisolución de los precipitados [2,3].

Otras metodologías alternativas utilizadas para la remoción de especies iónicas contaminantes desde soluciones acuosas, son entre otras, los procesos de extracción con solvente (SX) mediante el empleo de compuestos extractantes disueltos en diluyentes orgánicos apropiados [4,5]. Estos extractantes orgánicos pueden ser muy selectivos, ideales de emplear cuando además es posible recuperar económicamente los metales presentes en fases acuosas, o bien, ser empleados colectivamente, bajo determinadas condiciones experimentales, lo que permitiría remover dos a más iones metálicos desde las aguas contaminadas. Son compuestos químicos que presentan una alta capacidad y cinética de extracción, sin embargo hoy en día se utilizan más ampliamente en minería en procesos productivos más que como metodologías de descontaminación, no estando

exentos los extractantes de variados problemas de degradación [6,7]. Se han empleado también métodos de fitorremediación basados en el uso de adsorbentes naturales vegetales de bajo costo, capaces de remover muchos contaminantes desde aguas contaminadas, sin embargo, presentan una baja selectividad y no siempre una alta capacidad de adsorción del contaminante. Suelen poseer una baja cinética de adsorción y limitada posibilidad de reutilización [8,9].

Durante los últimos 30 años, en el Laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile se han venido desarrollando, una serie de proyectos de investigación con el objetivo de estudiar metodologías de recuperación de metales con valor económico desde minerales, concentrados y aguas de mina, como así también en estudios planificados para el tratamiento de aguas residuales industriales y de procesos minero-metalúrgicos, mediante metodologías simples y de bajo costo que puedan ser implementados a nivel industrial. Entre estos estudios podemos mencionar el empleo de membranas líquidas de soporte sólido [10-12], membranas líquidas emulsificadas o surfactantes [13-16], métodos de microencapsulación de extractantes en matrices poliméricas hidrofóbicas [17,18], procesos de biosorción [19,20] y el uso de adsorbentes inorgánicos del tipo óxidos metálicos magnetizados [21,22] o del tipo silicatos de calcio nano-estructurados [23]. Todos estos estudios han posibilitado recabar importante información sobre tratamiento de aguas y han permitido discriminar las ventajas y desventajas que estas metodologías presentan.

Una de las actividades industriales más relevantes en Chile es la minería y en ella es de especial preocupación el tratamiento de los denominados drenajes ácidos de mina (DAM), generado por la acción oxidativa de sulfuros metálicos por causas químicas o microbiológicas [24,25]. Su origen está en los depósitos sulfurados polimetálicos asociados a minerales pórfidos de metales de transición, destacando entre estos compuestos sulfurados, la presencia de FeS₂ (pirita de hierro), de sulfuros de Cu, Zn, Cd y Pb, entre otros, los cuales sufren reacciones químicas de oxidación, catalizadas muchas veces por la presencia de bacterias del tipo *acidithiobacillus ferroxidans*, generando soluciones ácidas con altos contenidos de iones sulfatos y metales pesados disueltos, tal como se puede apreciar en el siguiente esquema de ecuaciones:



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), oxidación que suele ser acelerada por la presencia de la bacteria *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.

Esta memoria se enmarca dentro del proyecto FONDECYT N°1140331 [26], que presenta precisamente como objetivo general, la aplicación de nuevos métodos de adsorción para la remoción de contaminantes presentes en drenajes ácidos de mina y en riles industriales. En el proyecto se están estudiando el comportamiento de dos tipos de adsorbentes: a) el empleo de óxidos de manganeso con propiedades magnéticas [22] y b) el uso de silicatos de calcio nano-estructurados modificados [23].

En particular en esta Memoria de Título se contempla la utilización como adsorbentes de contaminantes de aguas ácidas de mina, i) silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Mg con el propósito de remover particularmente aniones fosfatos y iones metálicos y ii) silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Fe dirigidos a la remoción de iones arseniatos desde soluciones acuosas del tipo drenajes ácidos de mina. En ambos casos, el estudio considera la síntesis y caracterización química, física y morfológica de los adsorbentes como las respectivas pruebas preliminares de adsorción de las especies indicadas bajo determinadas condiciones experimentales.

La presencia de fosfato en riles se debe generalmente a la utilización de detergente en reactores y tuberías y como fertilizante de microorganismos. Sin embargo, en Chile también se encuentran asociados a depósitos minerales metálicos y no metálicos. Los fosfatos son precursores del fenómeno de *eutrofización*, que es el aumento descontrolado de algas y otras especies vegetales marinas, causando un consumo excesivo del oxígeno disuelto en las aguas, lo que provoca un estancamiento de éstas y finalmente la muerte del ecosistema acuático [27-29].

A su vez, el arsénico se encuentra de forma natural en la naturaleza producto de la meteorización y erosión de sulfuros minerales. De hecho, uno de los sulfuros más comunes en los minerales de cobre y oro en Chile es la enargita (CuAsS_2), la cual genera muchas dificultades en los procesamientos hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos. Sin embargo, también tiene un origen antropológico, al ser liberado este metaloide al ambiente por ejemplo, en la combustión de carbón. Incluso aún se usan en muchas partes plaguicidas en base a este elemento. El arsénico es muy tóxico para los seres humanos y es causa del desarrollo de varios tipos de cáncer, además de enfermedades cardiovasculares, gastrointestinales, entre otras [30-33].

En etapas anteriores de esta línea de investigación financiada en anteriores proyectos FONDECYT se han sintetizado silicatos de calcio nano estructurados sin modificar, mediante métodos sencillos y de bajo costo [34], los cuales fueron utilizados básicamente como adsorbentes de algunos metales pesados [35]. Su eficiencia radica por un lado en su pequeño tamaño de partícula y la gran área superficial que poseen, y en su estructura compuesta por columnas de platos de nano-tamaño de tetraedros con iones calcio y grupos silanoles e hidróxidos que actúan como sitios de enlace con las especies iónicas a extraer.

2 OBJETIVOS

2.1. Objetivo General

Sintetizar y caracterizar los adsorbentes silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Mg(II) y Fe(III) y utilizarlos en la remoción de los iones fosfatos y arseniatos, presentes en soluciones acuosas que simulan drenajes ácidos de mina.

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar el adsorbente silicato de calcio nano-estructurado ($n\text{-CaSiO}_3$) a partir de la reacción química entre Na_2SiO_3 líquido y Ca(OH)_2 .
- Modificar los silicatos de calcio nano-estructurados ($n\text{-CaSiO}_3$) con Mg mediante adición de Mg(OH)_2 .
- Modificar los silicatos de calcio nano-estructurados ($n\text{-CaSiO}_3$) con Fe mediante adición de FeCl_3 o Fe(OH)_3 .
- Caracterizar química, física y morfológicamente los silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Mg y Fe.
- Realizar pruebas de remoción de los iones fosfato y arseniatos, desde soluciones acuosas ácidas que simulan drenajes ácidos de mina empleando los silicatos de calcio nano-estructurados modificados.

3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Reactivos y Equipos

3.1.1 Reactivos

Reactivos utilizados en las síntesis de CaSiO_3 nano-estructurado modificado con Mg(II) y Fe(III) .

- **Silicato de sodio, (Na_2SiO_3):** Usado en forma de solución, densidad 1,39 g/mL a 25 °C. Su composición es 26,5% SiO_2 , 10,6% Na_2O y el resto es agua para conformar la sal soluble.
- **Hidróxido de calcio, Ca(OH)_2 :** Sólido blanco de peso molecular 74,09 g/mol, pureza del 96%.
- **Ácido clorhídrico, (HCl):** Reactivo p.a. concentrado al 37%, de densidad 1,19 g/mL.
- **Etanol:** Líquido incoloro de 99,5 % de pureza, densidad 0,79 g/mL y peso molecular 46,07 g/mol, de fórmula empírica $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.
- **Hidróxido de magnesio, Mg(OH)_2 :** Sólido blanco de peso molecular 58,3 g/mol, pureza del 95%.
- **Cloruro de férrico hexa-hidratado, ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$):** Sólido amarillo anaranjado de peso molecular 270,33 g/mol, pureza del 99%.

Reactivos utilizados en la preparación de las soluciones acuosas contenedoras de arsénico y fosfato.

- **Arseniato de sodio dibásico hepta-hidratado, ($\text{HAsNa}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$):** Polvo cristalino incoloro de peso molecular 312,01 g/mol, pureza del 98%, altamente tóxico.
- **Fosfato de potasio di-hidrogenado, (KH_2PO_4):** Polvo cristalino blanco de peso molecular 136,08 g/mol y pureza del 99,5%.
- **Cloruro de amonio, (NH_4Cl):** Polvo cristalino blanco de peso molecular 53,49 g/mol.
- **Ácido sulfúrico, (H_2SO_4):** Reactivo de concentración 95-97% y densidad 1,84 g/mL.
- **Hidróxido de sodio, (NaOH):** Peso molecular 40,01 g/mol.

3.1.2 Equipos e instrumental analítico utilizado

- **Espectrofotómetro de Absorción Atómica de Llama:** La determinación de la concentración de los iones metálicos se determinó en un espectrofotómetro de absorción atómica Modelo PinAAcle 900F de Perkin Elmer (Figura 1).

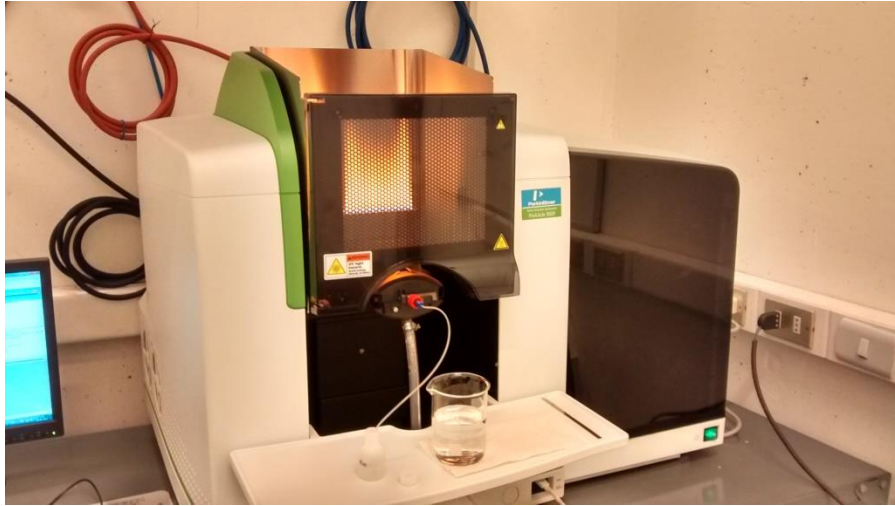


Figura 1: Equipo Espectrofotómetro de absorción atómica de Llama

- **Espectrofotómetro UV-Visible:** Marca JENWAY, equipo modelo 6715, Multi-Cell Changer.
- **Microscopio Electrónico de Barrido SEM:** Marca FEI, modelo INSPECTOR F50, perteneciente a la Universidad de Chile.
- **Difractómetro de Rayos X:** Se empleó un equipo Bruker D8 Advance, con detector lineal LynxEye, para muestras policristalinas, que posee software analizador de datos Diffract Plus 2005, Longitud de onda utilizada: $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, correspondiente a un nodo de Cu.
- **Análisis de Superficie BET:** La determinación del tamaño de poro, diámetro de poro y área superficial del adsorbente se obtuvo mediante porosimetría BET utilizando un método de adsorción en un sorptómetro de N_2 a 77 K en un equipo Micrometrics ASAP 2010.

- **Medición Tamaño de Partícula:** Para la determinación del tamaño de las partículas se ocupó un equipo Zetasizer Nano ZS marca Malvern Instruments.
- **Agitador Orbital (shaker):** agitador de tipo orbital provisto con baño termorregulador Polyscience.
- **Agitador Mecánico:** agitador mecánico IKA-Labor Technik modelo RW 20 con impulsor de hélice marina (4 aspas).
- **Medidor de pH:** Oakton pH 500, provisto de un electrodo Ag/AgCl de vidrio con sensor de temperatura.
- **Balanza Analítica:** Precisa 125 A, modelo 300-9251/F.

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

La síntesis de los silicatos de calcio nano-estructurados (CaSiO_3) modificados con Mg(II) se realizó mediante la reacción de silicato de sodio líquido (Na_2SiO_3) con los hidróxidos de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y de magnesio $\text{Mg}(\text{OH})_2$, de acuerdo a la imagen presentada en la Figura 2. En una primera etapa, en un reactor cerrado de vidrio, que permite una velocidad de agitación de 2000 rpm sin producir derrames, se mezcló hidróxido de calcio e hidróxido de magnesio en determinadas proporciones, según el experimento, adicionando además una porción de agua destilada. La mezcla se sometió a agitación mecánica del orden de 1000 rpm empleando un agitador mecánico con impulsor de hélice. Seguidamente se procedió a agregar lentamente una solución de HCl al 33% adicionando a continuación de forma rápida la solución de silicato de sodio líquido, junto con una cantidad adicional de agua destilada. Posteriormente, se elevó la

velocidad de agitación a 2000 rpm, generándose de forma inmediata la precipitación de los silicatos deseados. La mezcla de reacción se mantuvo agitada durante 2 horas, período en el cual se arrastraron los sólidos acumulados en la pared del reactor con una mínima cantidad de agua destilada hacia el seno de la suspensión. Finalizado ese tiempo, la mezcla se dejó decantar un mínimo de 8 horas, permitiendo así una buena separación de los sólidos obtenidos. Finalmente la suspensión se filtró al vacío, obteniéndose una torta húmeda, la cual fue lavada con una solución de etanol, para que las nano-partículas se refuercen y dispersen [36]. La torta húmeda se secó a 110 °C durante 2 días, tiempo suficiente para obtener un sólido al estado de polvo seco. Se realizaron varias síntesis modificando el porcentaje de reemplazo molar de calcio por átomos de magnesio, en un rango de 5 a 50 %.



Figura 2: Reactor empleado en la síntesis de silicatos de calcio modificados con Mg

3.3 Síntesis de silicato de calcio nano-estructurado modificado con Fe(III)

Se estudiaron 2 procedimientos de modificación con Fe de los silicatos de calcio nano-estructurados, a) uno mediante contacto de silicatos de calcio nano-estructurados previamente sintetizados, con hidróxido de hierro precipitado *in situ* utilizando FeCl_3 y NaOH [37] y b) el otro mediante el reemplazo directamente durante la síntesis, de un porcentaje molar de los átomos de calcio del silicato por átomos de hierro utilizando como fuente de hierro $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

En el primer caso, para realizar la modificación mediante contacto con hidróxido de hierro precipitado con silicatos de calcio nano-estructurados ya sintetizados, se procedió de la siguiente forma: se tomó una cierta cantidad de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en polvo y se disolvió en agua destilada hasta lograr una solución estable. Esta solución fue llevada a pH 8,0 mediante la adición de NaOH , provocando que todo el hierro de la solución precipitara como hidróxido de hierro. A continuación se adicionaron 5 g de silicato de calcio nano-estructurado sobre el hidróxido de hierro, manteniéndose una agitación enérgica durante 1 minuto. Finalmente el sólido obtenido se filtró y se secó a $85\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 día. Se realizaron diferentes síntesis variando los parámetros de concentración de hierro, volumen de agua en el reactor y la velocidad de agitación de contacto entre los silicatos de calcio y el hidróxido de hierro.

Para realizar la modificación con Fe mediante reemplazo molar de átomos de calcio por átomos de hierro, se utilizó el mismo procedimiento de síntesis de los silicatos de calcio nano-estructurados en base a la metodología descrita en la sección 3.2 pero

reemplazando la modificación con Mg(II) por Fe(III) y empleando el sistema experimental señalado en la Figura 3. En la síntesis un determinado porcentaje molar de Ca fue reemplazado por Fe(III), mediante la adición de $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ como fuente de este metal. Se realizaron varias pruebas de síntesis de los silicatos modificados con hierro, variando el reemplazo de los átomos de calcio por hierro, en un rango entre 5% y 35% molar.



Figura 3: Reactor empleado en la síntesis de silicato de calcio modificado con Fe

3.4 Caracterización de silicatos de calcio modificados con Mg y Fe

Para la caracterización química, física y morfológica de ambos silicatos, se emplearon diferentes metodologías. Entre ellas, los silicatos fueron analizados mediante difracción de rayos-X en el equipo anteriormente indicado, buscando determinar si el sólido obtenido era cristalino o amorfo. También se determinó el tamaño de partícula y la distribución del tamaño de los sólidos obtenidos. La morfología de los silicatos modificados y su estructura se obtuvo mediante micrografías SEM. Las características de porosidad del adsorbente fueron obtenidas mediante sorptometría de N₂ en el equipo Micrometrics ASAP 2010. Adicionalmente, se realizaron análisis químicos del sólido preparado, para determinar su composición en calcio, hierro y magnesio. Con tal propósito, muestras de los silicatos modificados sintetizados fueron sometidas a una digestión ácida hasta lograr su disolución completa, analizando posteriormente los elementos disueltos mediante espectrofotometría de absorción atómica de llama.

3.5 Remoción de fosfato y arseniatos con silicatos de calcio modificado con Mg y Fe

Con el objetivo de obtener información respecto del comportamiento como adsorbente del silicato de calcio modificado con magnesio hacia el ion fosfato y del silicato de calcio modificado con hierro hacia especies arsenicales, se diseñaron y realizaron distintos experimentos de sorción, contactando diferentes masas del

adsorbente con volúmenes establecidos de soluciones acuosas contenedoras de estos contaminantes.

Todos los experimentos de adsorción se realizaron en *batch*, empleando reactores de vidrio de 100 mL de capacidad, dispuestos en un agitador orbital a una velocidad constante de 120 rpm durante 2 horas a una temperatura de 25 °C. En la mayor parte de los experimentos se contactaron 200 mg del silicato respectivo con 25 mL de la solución acuosa contenedora de la especie a remover. Se estudió el efecto de varias variables sobre el grado de adsorción.

Entre ellas, se revisó el efecto del pH inicial de la fase acuosa a tratar, el cual fue variado entre pH 2,0 a 6,0 el cual corresponde a la acidez que presentan normalmente las aguas de mina incluidos los drenajes ácidos.

Se estudió también el efecto del porcentaje de reemplazo molar de Mg o Fe por los átomos de calcio sobre la estructura del silicato y sobre su capacidad de adsorción. Estas pruebas se justifican, pues experimentos exploratorios nos han indicado que por sobre un cierto porcentaje de reemplazo de los átomos de calcio, se empieza a deteriorar la nano-estructura del adsorbente.

Se realizaron también pruebas de equilibrio de adsorción para determinar la capacidad de carga de los adsorbentes. Con este propósito se efectuaron experimentos de equilibrio a distintas concentraciones iniciales del ion a remover, en un rango de 250 a 2500 mg/L para el ion fosfato, y en un rango de 1 a 100 mg/L para arseniato. Todos los experimentos fueron realizados a pH inicial 4,0 a 120 rpm y durante 2 horas a la

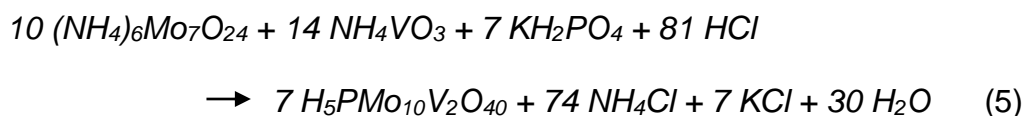
temperatura de 25 °C en triplicado, de forma de poder observar la reproducibilidad de los resultados obtenidos.

Se realizaron también pruebas de cinética de adsorción con ambos tipos de silicatos de calcio modificados. Los experimentos de cinética de adsorción de fosfato fueron realizados en los mismos reactores que operan en *batch* variando el tiempo de proceso entre 2 minutos y 2 horas, utilizando dos diferentes concentraciones iniciales del anión: 200 y 2000 mg/L. En la pruebas cinéticas de adsorción de arseniatos se realizaron experimentos variando el tiempo de contacto entre el adsorbente y la solución acuosa, entre 2 minutos y 2 horas, empleando tres concentraciones iniciales diferentes de arseniatos: 10, 50 y 100 mg/L. Para observar la reproducibilidad de los resultados obtenidos, se procedió a realizar los experimentos en duplicado.

En el caso particular de la remoción de fosfato, se estudió también el efecto de la presencia de ion amonio en la solución acuosa sobre la adsorción de este anión. Para ello se realizaron experimentos de equilibrio de adsorción, empleando soluciones acuosas de pH inicial 4,0 y cuya concentración inicial de fosfato se varió entre 250 a 2500 mg/L. A cada una de las soluciones acuosas se le adicionó una concentración de 500 mg/L de ion amonio. Este ion suele aparecer en riles industriales junto a soluciones acuosas residuales o naturales, particularmente en conjunto con ion fosfato y otras especies nitrogenadas [38] precursoras del fenómeno de eutroficación. Estos experimentos se realizaron contactando 200 mg de silicato con 25 mL de solución acuosa contenedora del ion amonio y fosfato, procediéndose a repetir los experimentos en triplicado buscando verificar la reproducibilidad de los mismos.

3.6 Determinación de ion fosfato y arsénico en soluciones acuosas

La cuantificación del ion fosfato en todas las soluciones acuosas utilizadas en este estudio (soluciones iniciales o refinados de extracción) se realizó de forma directa mediante el método de espectrofotometría UV-Visible, basado en la reacción con vanadato-molibdato, a una longitud de onda de 400 nm. El método se basa en la reacción del molibdato de amonio en condiciones ácidas con los fosfatos para formar un heteropoliácido, el ácido molibdo-fosfórico. Este a su vez en presencia de vanadio forma ácido vanado-molibdo-fosfórico de color amarillo. La intensidad del color amarillo es proporcional a la concentración de fosfatos. La siguiente reacción representa el proceso:



La linealidad de este método se presenta entre 1 y 18 mg/L de fosfato para una longitud de onda entre 400 y 470 nm, tal como se ha observado en estudios anteriores [39].

La cuantificación de arseniatos presentes en las soluciones acuosas empleadas en este estudio (soluciones iniciales o refinados de extracción) se realizaron de forma directa mediante el método de espectrofotometría de absorción atómica, el cual mide el arsénico total presente en las soluciones acuosas. Se empleó una llama acetileno/aire utilizando una lámpara de descarga sin electrodos (EDL) específica para arsénico. Las mediciones se realizaron a una longitud de onda de $\lambda = 193,7$ nm, en la cual se observa una linealidad de medición entre 0 y 25 mg/L siendo su límite de detección de 0,59 mg/L.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Síntesis de silicatos de calcio nano-estructurados

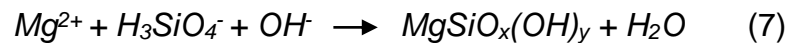
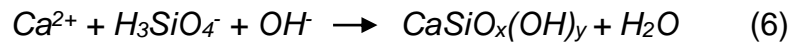
4.1.1 Síntesis de silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Mg(II)

La síntesis de los silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Mg, fue descrita en la sección 3.2 de la presente Memoria. Se realizaron varios experimentos de síntesis manteniendo constante una alta velocidad de agitación (2000 rpm) durante la reacción del Na_2SiO_3 líquido con los hidróxidos de calcio y magnesio. Luego se dejó decantar para posteriormente filtrar al vacío y lavar con etanol para obtener una torta húmeda que es secada durante 2 días a $110\text{ }^\circ\text{C}$, obteniéndose un polvo fino de color blanco que presenta buena dispersión entre sus partículas. Se realizaron diferentes experimentos de síntesis en las que se varió la relación molar de los átomos de Mg y Ca, tomando como base una cantidad total de 0,2 moles, de acuerdo a lo indicado en la Tabla 1.

Tabla 1: Síntesis de silicatos de calcio modificados con diferentes porcentajes de Mg

Silicato de calcio	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ [moles]	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ [moles]	Na_2SiO_3 líquido [moles]
Modificado 5% Mg	0,19	0,01	0,24
Modificado 10% Mg	0,18	0,02	0,24
Modificado 20% Mg	0,16	0,04	0,24
Modificado 30% Mg	0,14	0,06	0,24
Modificado 40% Mg	0,12	0,08	0,24
Modificado 50% Mg	0,10	0,10	0,24

Durante la síntesis se producen múltiples reacciones entre los reactantes, siendo la más probable, aquellas en las cuales ocurriría una relación equimolar entre el ion Ca(II) o Mg(II) y el anión silicato, tal como se puede observar en las ecuaciones 6 y 7. Es probable también pensar en otros múltiples productos de reacción, dependiendo entre otras variables, de la proporción de los reactantes participantes, pudiendo generarse *in situ* los ácidos H₂SiO₃, H₄SiO₄ y el ácido H₂Si₂O₅, y originar por tanto diversos silicatos.



Durante la modificación con Mg las especies silicatadas de Ca y Mg que han sido descritas corresponden al metasilicato de calcio y magnesio de fórmula estructural CaO·MgO·2SiO₂ y el ortosilicato de calcio y magnesio 3CaO·MgO·2SiO₂. Sin embargo, una de las sales que se obtienen como producto más probable es aquella cuando *x* e *y* en las ecuaciones 6 y 7 anteriores son iguales a 2, generándose los silicatos básicos de Ca(II) y Mg(II). Son estas las estructuras que se consideran para el cálculo del rendimiento, al asumirlas efectiva y teóricamente como altamente posibles de obtener. Considerando esto, el cálculo del rendimiento del producto obtenido, se obtuvo de acuerdo a la siguiente expresión:

$$RS_{NC} = \frac{m_{NC}}{m_{NCT}} \cdot 100 [\%] \quad (8)$$

Donde RS_{NC} , corresponde al porcentaje de rendimiento de la síntesis del silicato de calcio nano-estructurado, m_{NC} corresponde a la masa de silicato obtenido en g y m_{NCT} a la masa de silicato teórico a obtener también expresada en g.

En todos los experimentos de síntesis se obtuvieron rendimientos alrededor del 90%, lo que indica por una parte una alta eficiencia del proceso de preparación y una buena reproducibilidad de la síntesis, esto al mantener constantes las variables operacionales incluyendo la velocidad de agitación durante el proceso y la proporción de reactantes. Cabe destacar que el procedimiento de síntesis resultó ser simple de ejecutar, en base a reactivos de bajo costo, lo que es particularmente importante al proyectar el proceso a una escala mayor.

4.1.2 Síntesis de silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Fe(III)

De acuerdo a lo señalado anteriormente, se realizaron múltiples experimentos de síntesis de silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Fe. Una de las rutas empleadas se realizó reemplazando cierto porcentaje de átomos de calcio por átomos de Fe al inicio de la síntesis, de manera homóloga a la modificación con Mg. La otra ruta de modificación de los silicatos de calcio se realizó contactando silicatos de calcio sin modificar, previamente sintetizados, con una suspensión de hidróxidos de Fe durante un breve período de tiempo, intentando impregnar con átomos de hierro la superficie de los silicatos de calcio.

La primera ruta indicada resultó ser más eficiente. Se realizaron diferentes experimentos de síntesis variando la relación molar de los átomos de hierro y calcio, tomando como base la cantidad total de 0,2 moles, de acuerdo a lo informado en la Tabla 2, obteniéndose en todos los casos, sólidos granulares cuyo color variaba de color naranja/café a rojo/café, a medida que aumentaba el porcentaje de hierro en la síntesis. Sin embargo, a medida que se aumentaba el porcentaje de hierro de reemplazo en el silicato de calcio, se modificaba su consistencia de un polvo impalpable tal como se deseaba, a un sólido de consistencia dura y quebradiza.

Tabla 2: Síntesis de silicatos de calcio modificados con diferentes porcentajes de Fe

Silicato de Calcio	Ca(OH) ₂ [moles]	FeCl ₃ [moles]	Na ₂ SiO ₃ líquido [moles]
Modificado 5% Fe	0,190	0,010	0,26
Modificado 9% Fe	0,182	0,018	0,26
Modificado 13% Fe	0,174	0,026	0,26
Modificado 17% Fe	0,166	0,034	0,26
Modificado 25% Fe	0,150	0,050	0,26

Tal como se mencionó anteriormente, durante la síntesis de los diversos silicatos, es posible esperar que se produzcan múltiples reacciones en paralelo entre los reactantes, dada las proporciones de especies silicatadas y de agua participante en el proceso. Sin embargo, se postula como una de las más probables, la ecuación siguiente [40]:



Considerando esta reacción, en la cual se obtendrían 1 mol de la sal básica de hierro a partir de un ion-gramo de Fe(III) y dos moles de iones hidroxilos, fue posible estimar un muy alto rendimiento de la modificación con Fe en el silicato de calcio, casi cuantitativo.

Por otra parte, al emplear la ruta de modificación de los silicatos de calcio mediante contacto con la suspensión de hidróxido de hierro, el producto obtenido correspondió a un sólido granular que presentó una textura quebradiza y que se aglomeraban entre sí, especialmente bajo la presencia de agua residual en ellos, observándose en ellos un color disparejo en su superficie variable entre naranja y rojo. En la Tabla 3 se presentan las condiciones experimentales empleadas en cada uno de las síntesis.

Tabla 3: Síntesis de silicatos de calcio modificados mediante contacto con Fe(OH)₃

N° Síntesis	Mol Fe(OH) ₃	Volumen (mL)	Velocidad de agitación (rpm)
1	0,01	500	100
2	0,01	250	100
3	0,02	250	100
4	0,01	250	250
5	0,01	500	250
6	0,02	500	250
7	0,01	500	500
8	0,01	500	800
9	0,02	250	800
10	0,03	250	800
11	0,02	250	1200
12	0,03	250	1200

La impregnación de los silicatos de calcio con hidróxido de hierro no resultó ser eficiente, ni en rendimiento ni en la naturaleza del producto obtenido, debido a que la

impregnación sobre el silicato de calcio no fue homogénea. Dado estos resultados, en los siguientes experimentos se empleó preferentemente la primera ruta de modificación, basada en el reemplazo molar de átomos de Ca por Fe, durante la síntesis de los silicatos.

4.2 Caracterización de silicatos de calcio nano-estructurados modificados

4.2.1 Caracterización de silicato de calcio nano-estructurado modificado con Mg

La caracterización de los silicatos de calcio modificados con magnesio se realizó mediante diferentes metodologías, siendo una de las más importantes desde el punto de vista morfológico, el análisis mediante microscopía electrónica de barrido (análisis SEM), presentándose en la Figura 4 algunas de las micrografías obtenidas.

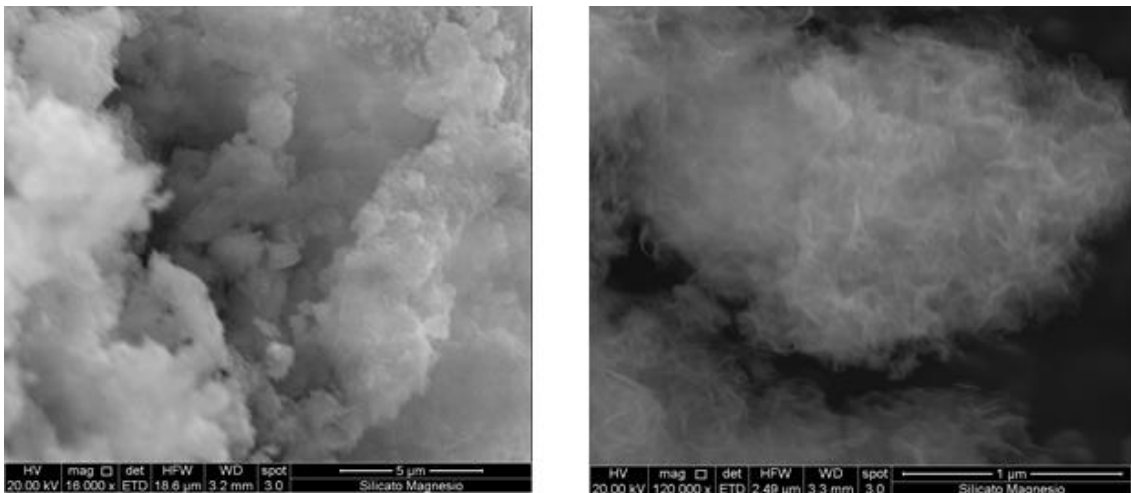


Figura 4: Micrografías SEM de silicatos de calcio modificados con 30% Mg(II)

Se puede observar en ellas un carácter de los sólidos obtenidos más bien amorfo con vestigios de especies cristalinas en su superficie porosa, la cual deja espacios o intersticios que podrían ser ocupados por las especies a remover durante los experimentos de adsorción. Es decir, su estructura no varía de la obtenida en la preparación de los silicatos de calcio sin modificar, también amorfos pero que poseen enormes propiedades adsorbentes, especialmente de iones metálicos [23]. La estructura amorfa de los silicatos se debería probablemente a que durante su síntesis mediante precipitación desde soluciones acuosas generaría sólidos coloidales de estructura desordenada, dada la existencia de iones silicatos de tamaño variable y especies polimerizadas [41]. Análisis realizados en etapas anteriores de esta línea de investigación, mediante resonancia magnética nuclear reflejaron para los silicatos de calcio una estructura de esqueletos de platos de tetraedros de silicatos con iones calcio y grupos silanoles, constituyéndose ambas especies en sitios de enlace para las especies iónicas a extraer [35]. Se identificaron nano-capas de silicatos de espesor variable entre 10-20 nm y diámetros entre 80-100 nm, en los cuales parte de los átomos de Ca observados en la Figura 5 serían reemplazados por átomos de Mg,

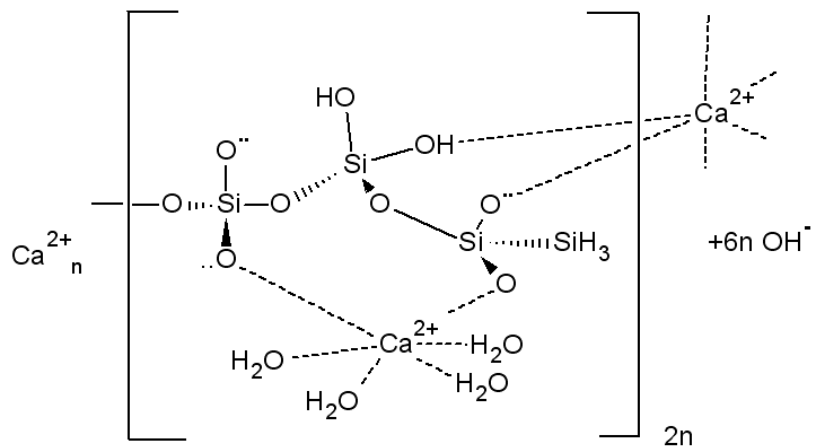


Figura 5: Modelo estructural de silicato de calcio nano-estructurado

Con el propósito de obtener información sobre el área superficial de los adsorbentes sintetizados, se procedió a realizar análisis de porosimetría BET mediante sorptometría de N_2 , en particular para los silicatos nano-estructurados modificados con un 30% de Mg(II), y cuyos resultados se observan en la Tabla 4.

Tabla 4: Análisis de porosimetría de silicatos de calcio modificados con magnesio

Silicato de calcio modificado con 30% Mg	S_{BET} (m^2/g)	Diámetro poro (nm)	V total de poro (cm^3/g)
	62,7	138,8	0,4364

De la Tabla se desprende que los sólidos obtenidos presentan un área superficial de $62,7 m^2/g$, valor que está en el rango de área superficial obtenida para silicatos de calcio modificados con 30 % de magnesio obtenidos en experimentos previos. Sin embargo, hemos comprobado que al modificar en una mayor proporción los átomos de

calcio por magnesio (sobre 30%), se empieza a perder progresivamente la nano-estructura del silicato y particularmente su área superficial, la cual decrece en forma importante, reduciéndose a valores inferiores a 30 m²/g. Esta variable es la más importante entre las propiedades de los adsorbentes, al proveer los sitios activos para la adsorción de las especies a remover desde las soluciones acuosas tratadas. Si comparamos los valores de área superficial obtenidos en este estudio (62,7 m²/g), resultaron ser también menores a los obtenidos para silicatos de calcio sin modificar [42], sin embargo, y tal como lo informamos más adelante en esta Memoria, fue suficientemente grande como para asegurar una muy buena remoción de iones fosfatos. El volumen de poro resultó ser comparable a los obtenidos anteriormente, presentando eso sí, un mayor diámetro de poro, aunque siempre cercano a un rango que lo define como nano-estructurado. Los análisis de distribución de tamaño de partícula realizados a los adsorbentes sintetizados y correspondientes a silicatos de calcio modificados con 30% de Mg, mostraron que poseen un *peak* de distribución a los 350,8 nm, tamaño consistente con una estructura nanométrica, tal como se observa en la Figura 6.

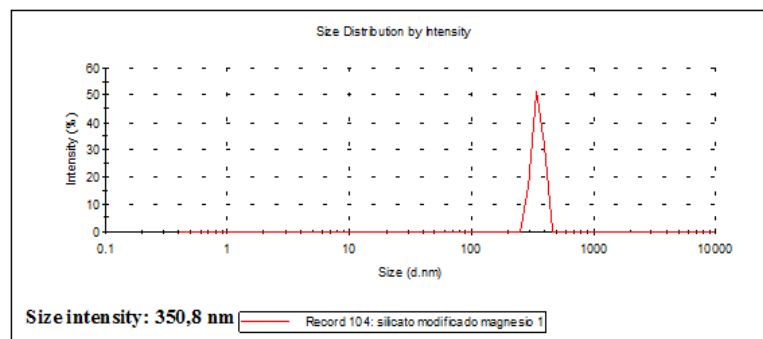


Figura 6: Distribución de tamaño de partícula de silicato de calcio modificado con 30% Mg

A partir de los análisis de sorptometría de N₂ realizados, es posible también conocer las isothermas de adsorción-desorción. En la Figura 7 se presentan las isothermas para el silicato de calcio modificado con 30% Mg. En ellas se grafica la adsorción y desorción del gas N₂ en función de la presión relativa aplicada. Se aprecia en la Figura 7 una mínima diferencia entre las curvas de adsorción y desorción, es decir, un grado de histéresis mínima, lo cual indica que los poros obtenidos son muy regulares y uniformes, que no se deformarían durante la adsorción del gas, confirmando sus buenas propiedades como adsorbentes.

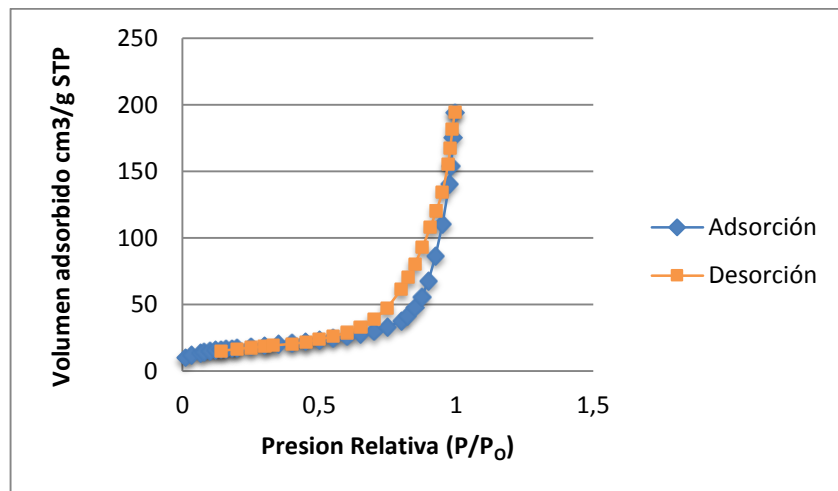
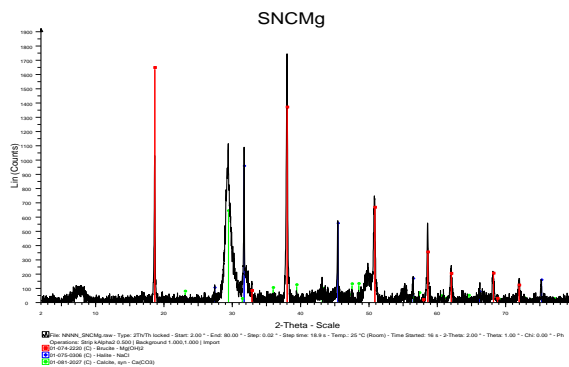


Figura 7: Isothermas de adsorción/desorción de silicato de calcio modificados con 30% Mg

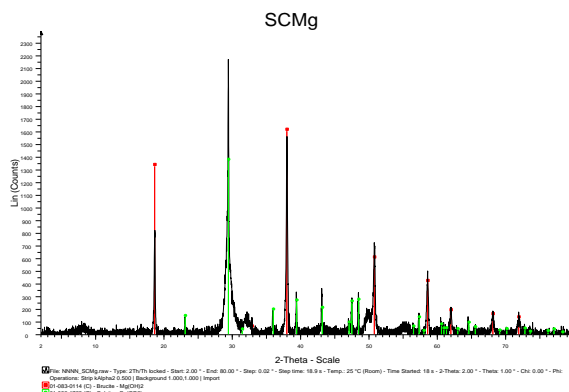
Los silicatos fueron sometidos a análisis mediante difracción de rayos X, para identificar posibles especies cristalinas presentes en su estructura o eventualmente para confirmar su carácter amorfo. Para ello se analizaron dos muestras de silicatos de calcio modificados con magnesio, uno posterior a su síntesis sin haber estado en contacto con

alguna solución acuosa (SNC Mg) y otro grupo de muestras que se recuperaron y secaron posteriormente a un experimento de adsorción con una solución acuosa contenedora del ion fosfato (SC Mg). Los difractogramas presentados en las Figura 8 y 9 corresponden a ambos tipos de muestras. A mayor cristalinidad del sólido analizado, mayores señales se generan en el difractograma, debido a la mayor ordenación interna del material en ángulos entre sus caras y a las distancias de sus enlaces, de acuerdo a las características propias de cada uno de los sistemas cristalinos existentes.



Nombre Compuesto	Fórmula	Color
Brucita	Mg(OH) ₂	Rojo
Calcita	CaCO ₃	Verde
Halita	NaCl	Azul

Figura 8: Difractograma de n-CaSiO₃ modificados con Mg previos a la adsorción



Nombre Compuesto	Fórmula	Color
Brucita	Mg(OH) ₂	Rojo
Calcita	CaCO ₃	Verde

Figura 9: Difractograma de n-CaSiO₃ modificados con Mg posterior a la adsorción

En los difractogramas se puede confirmar la presencia de 3 compuestos, la brucita [Mg(OH)₂] (*peaks* color rojo), la calcita [CaCO₃] (*peaks* color verde) y la halita [NaCl] (*peaks* color azul). La brucita [Mg(OH)₂] correspondería a la presencia de magnesio en el silicato modificado logrado mediante el reemplazo de átomos de calcio por átomos de magnesio durante la síntesis, y que estarían enlazados a los grupos polisilanoles del adsorbente, Sin embargo es también posible, aunque menos probable, que la detección de su presencia en el difractograma se deba a la adsorción superficial de Mg(OH)₂ residual sobre el adsorbente, durante su preparación. La presencia de calcita [CaCO₃] probablemente se deba a impurezas en los reactivos utilizados o bien debido a la carbonatación durante la preparación del n-silicato por absorción de CO₂ desde el aire. Por último la presencia de halita [NaCl] puede deberse a impurezas de los reactivos o a una formación *in situ* durante la síntesis por la reacción del HCl y el silicato de sodio. La ausencia de la halita en los silicatos que fueron contactados con la solución acuosa contenedora de ion fosfato, podría deberse a que se haya disuelto en esta solución acuosa o se haya modificado químicamente. De los difractogramas se confirma el carácter amorfo de los silicatos de calcio modificados con Mg, no observándose señales asociadas a silicatos de calcio o de magnesio. Cabe mencionar que las intensidades de las señales en los difractogramas no están relacionadas con la cantidad relativa de los compuestos cristalinos detectados.

Por último se realizó un análisis químico del silicato de calcio modificado con 30 % de magnesio. Para ello se tomaron 100 mg de silicato modificado y se lo sometió a una digestión ácida con HCl concentrado. El residuo se disolvió en agua desionizada,

procediéndose a medir los contenidos de Ca y Mg mediante absorción atómica de llama. Se detectaron contenidos de 213,6 mg de Ca/g silicato y 56 mg de Mg/g de silicato, lo cual corresponde a 21,36 % de Ca y 5,6 % Mg en la muestra, respectivamente, valores que son coherentes con el % de Mg a reemplazar por Ca en la síntesis del silicato de calcio modificado.

4.2.2 Caracterización de silicato de calcio nano-estructurado modificado con Fe

Análisis similares se realizaron para caracterizar los silicatos de calcio nano-estructurados modificados con hierro. En la Figura 10 se presentan las micrografías SEM obtenidas al someter las muestras que fueron modificadas con un 13 % molar de hierro y obtenidas con la ruta de síntesis de reemplazo durante la reacción química de preparación.

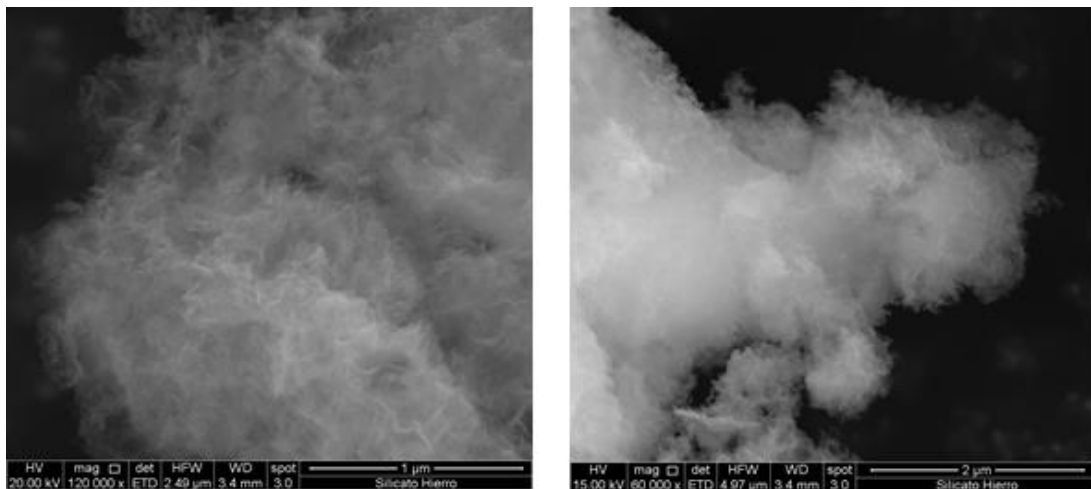


Figura 10: Micrografías SEM de silicatos de calcio modificados con 13% Fe(III)

Se observa que su aspecto y estructura es muy similar a las obtenidas con los silicatos modificados con magnesio, es decir, son de naturaleza amorfa y de una superficie llena de poros o intersticios que se convierten en sitios activos de adsorción de las especies a remover. Estos resultados confirman que durante la síntesis del adsorbente a partir de silicato de sodio líquido y su reacción con Ca(OH) y los iones Fe³⁺, se generan estructuras desordenadas, más bien del tipo coloidales, causadas también por las cadenas de poli-silicatos que se van produciendo en el medio de reacción.

Los silicatos de calcio modificados con 13% molar de hierro fueron también sometidos a análisis de porosimetría BET mediante sorptometría de N₂ a 77K. Estos análisis se aplicaron a dos grupos de silicatos de calcio modificados con Fe, sintetizados a dos distintas velocidades de agitación. Los resultados se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5: Análisis de porosimetría de silicatos de calcio modificados con 13% hierro

Velocidad de Agitación (rpm)	S _{BET} (m ² /g)	Diámetro poro (nm)	V total de poro (cm ³ /g)
Sintetizado a 2000	149,3	116,9	0,2174
Sintetizado a 1200	67,1	153,0	0,2565

Se puede observar en primer término el efecto de la velocidad de agitación durante la síntesis, obteniéndose partículas del adsorbente que poseen una mayor área superficial al aumentar esta variable en el seno de la reacción de síntesis. Si bien los volúmenes de poro son relativamente similares e incluso menor a los obtenidos para los silicatos de calcio modificados con magnesio, es el área superficial la que fija la capacidad adsorbente del compuesto sintetizado. En una próxima etapa, se realizarán

experimentos de síntesis empleando un sistema de agitación de alta cizalla del tipo Ultra-Turrax con el cual es posible obtener velocidades de agitación muchísimo mayores. Complementariamente, se obtuvieron también las isothermas de adsorción-desorción para este silicato de calcio modificado con 13% Fe sintetizado a 2000 rpm, las cuales se presenta en la Figura 11. Se aprecia que las isothermas presentan una histéresis mínima, es decir prácticamente coinciden la de adsorción y la de desorción, lo que implica que el volumen de los poros no sufre modificación ni deformación durante la adsorción, lo que eventualmente podría significar la posibilidad de reusar el adsorbente tras la adsorción en nuevos ciclos de sorción. Esto se manifiesta cuando los poros son regulares y uniformes. Este resultado es similar al observado para los silicatos de calcio sin modificar y para los silicatos modificados con Mg, lo que permite deducir, que la modificación con Mg y con Fe al menos, no modifica en lo sustancial la nano-estructura del adsorbente silicatado.

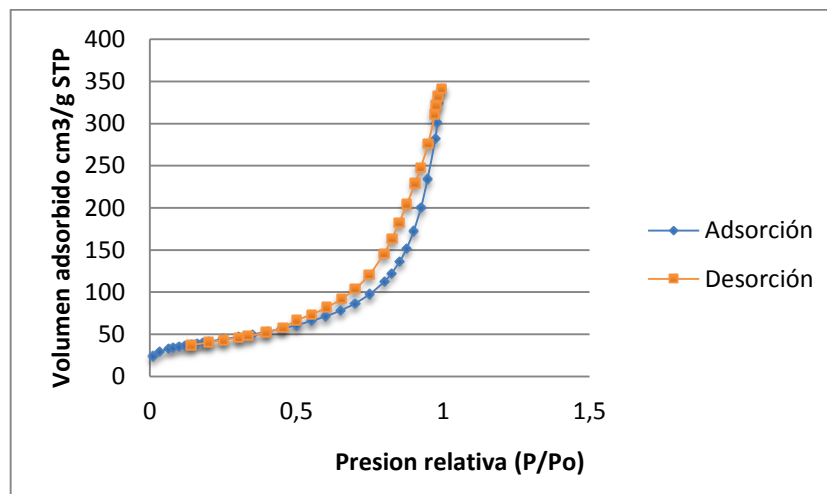


Figura 11: Isothermas de adsorción-desorción de silicato de calcio modificado con 13% Fe

Complementariamente se realizó también un análisis de distribución de tamaño de partícula en el equipo Zetasizer-Malver para los silicatos modificados con un 13% de hierro mostrando un *peak* bien definido de distribución a los 358,9 nm, lo que corrobora que corresponden a partículas con una estructura interna nanométrica, como se observa en la Figura 12.

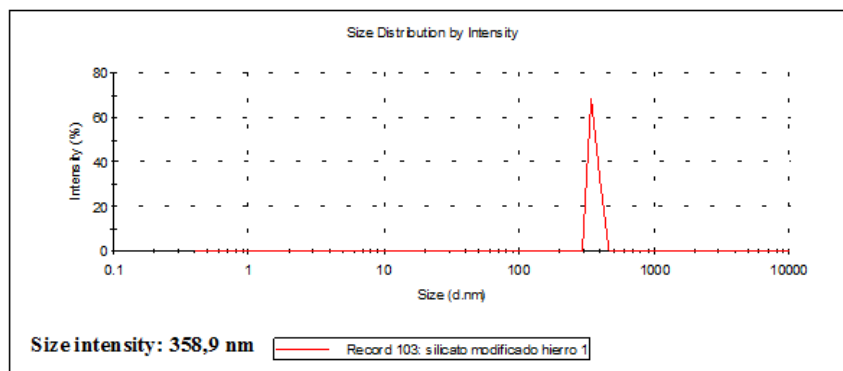
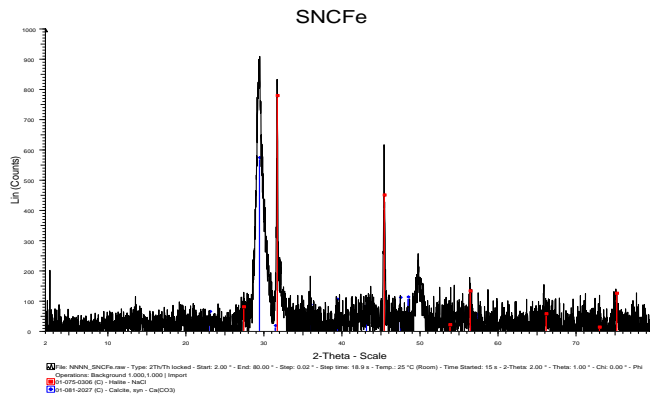


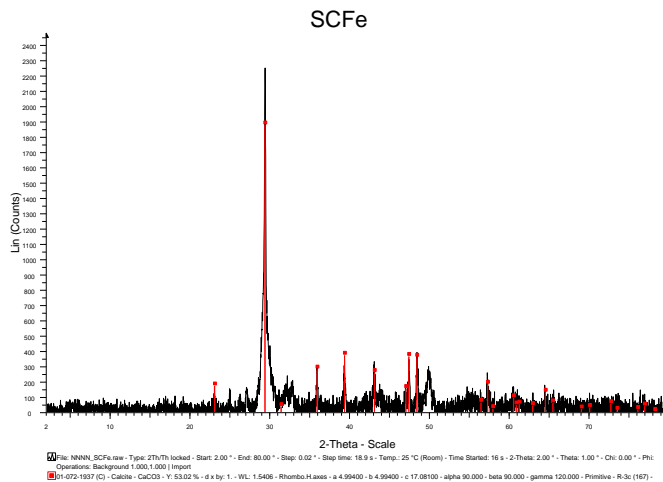
Figura 12: Distribución de tamaño de partícula de silicato de calcio modificado con 13%Fe

Los silicatos de calcio modificados con Fe fueron sometidos a análisis de difracción de rayos X, de forma de poder obtener información sobre su eventual cristalinidad o la confirmación del carácter amorfo que han presentado las muestras de los silicatos nano-estructurados previamente sintetizados. Se analizaron dos tipos de muestras de silicatos modificados con Fe, una posterior a su síntesis sin haber estado en contacto con alguna solución acuosa (SNC FE) y la otra correspondiente a una muestra del adsorbente filtrada y secada en forma posterior a un experimento de adsorción de arseniatos (SC Fe). Los difractogramas se presentan en las Figura 13 y Figura 14, respectivamente.



Nombre Compuesto	Fórmula	Color
Calcita	CaCO ₃	Azul
Halita	NaCl	Rojo

Figura 13: Difractograma de n-CaSiO₃ modificados con Fe previo a la adsorción



Nombre Compuesto	Fórmula	Color
Calcita	CaCO ₃	Rojo

Figura 14: Difractograma de n-CaSiO₃ modificados con Fe posterior a la adsorción

En ambos difractogramas se identifica la presencia de calcita [CaCO₃] la cual y al igual que en el caso de los silicatos modificados con magnesio, pueda ser atribuida a impurezas en los reactivos empleados en la síntesis, particularmente del empleo de Ca(OH)₂, o debido a su carbonatación vía adsorción de CO₂ desde el aire. Análogamente, en la muestra de silicatos modificados no utilizada en pruebas de

adsorción, se detectó también halita [NaCl], debido a impurezas en los reactivos de síntesis o a su formación *in situ* durante la preparación del adsorbente. De la misma forma, la ausencia de este compuesto en el difractograma del adsorbente recuperado tras la adsorción, se explicaría por su disolución al contactarlo con la solución acuosa tratada. No se observó tampoco señales correspondientes a silicatos de calcio y/o hierro, lo que confirma el carácter amorfo de todos estos adsorbentes.

Finalmente se realizó un análisis químico del silicato de calcio modificado con 13% hierro, empleando una digestión ácida y siguiendo la misma metodología señalada para el análisis químico del silicato modificado con Mg. Análisis mediante espectrofotometría de absorción atómica de llama indicaron contenidos de Ca y Fe en la muestra del silicato de 279,50 mg de Ca/g silicato y de 61,83 mg de Fe/g de silicato, lo cual correspondería al considerar la masa de adsorbente, a un 27,95 % de Ca y 6,18 % Fe, respectivamente, valores consistentes con el grado de reemplazo de Fe por Ca durante la síntesis.

4.3 Resultados de adsorción de iones fosfatos y arseniatos

4.3.1 Remoción de fosfato mediante CaSiO_3 nano-estructurado modificado con Mg

Si bien los objetivos principales del primer año de proyecto y de esta Memoria de Título, residían en la síntesis y en la caracterización de los silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Mg y Fe, nos pareció importante poder verificar si los silicatos modificados preparados y caracterizados, poseían efectivamente capacidad de

adsorción de los aniones fosfatos y arseniatos. Es decir, una de las formas de caracterizar los adsorbentes es justamente medir su capacidad adsorptiva mediante experimentos de contacto de ellos con soluciones acuosas contenedoras de los contaminantes definidos para estos efectos. Sin duda, una de las variables más importantes en química de soluciones y que controlarían el proceso de adsorción de los contaminantes es el pH de las soluciones acuosas a tratar. La acidez de los riles industriales, incluyendo los de la minería pueden variar en un amplio rango, siendo de preferencias bastante ácidos. La acidez del medio controla entre otros aspectos, la especiación química de las distintas especies contaminantes. También si están al estado iónico (catiónico o aniónico) o neutro, o bien si se encuentran suspendidos, disueltos o sedimentados precipitados en la solución acuosa. Se realizaron experimentos de adsorción a diferentes pH iniciales en el rango entre 2,0 y 6,0 empleando en ellos una concentración inicial de ion fosfato de 150 mg/L y empleando 200 mg de silicatos de calcio nano-estructurados modificados con 30% de magnesio. Los resultados se muestran en la Figura 15.

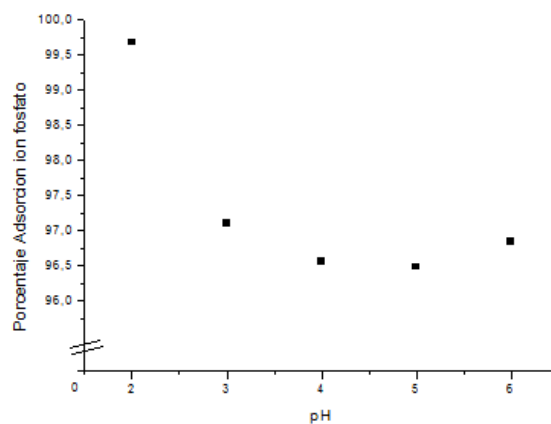
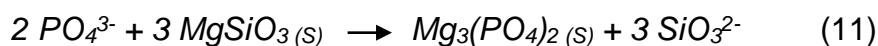


Figura 15: Efecto del pH inicial de la fase acuosa sobre la adsorción de iones fosfato mediante silicatos modificados con Mg

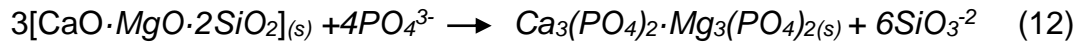
Se observan en todos los casos altísimos niveles de adsorción de fosfato, superior al 96 %, incluso para los niveles de mayor acidez. Se procedió a medir el pH de equilibrio tras la adsorción, observándose en todos los casos una inmediata alcalinización del medio, alcanzándose pH de equilibrio en un rango entre 8,0 y 9,0, el cual se mantiene estable, actuando los nano-silicatos prácticamente como un *buffer*, que evita la redisolución de los precipitados generados, hecho que constituye una ventaja por ejemplo, respecto a la habitual precipitación química con cal (CaO) o ceniza de soda (Na₂CO₃) en las cuales normalmente el pH de equilibrio se retrotrae a pH más ácidos, produciéndose la redisolución de una parte de los precipitados hidroxilados formados. Estos precipitados además suelen ser bastante coloidales, por tanto difíciles de separar por filtración convencional o decantación natural.

La remoción de los iones PO₄³⁻ se produciría mediante la formación de fosfatos de calcio y magnesio muy insolubles y estables, fácilmente separables de la solución acuosa dado su carácter más bien granular, tal como se presenta en las ecuaciones 10 y 11, que dan cuenta de la formación por separado de los silicatos de calcio y silicato de magnesio, respectivamente.



Sin embargo, si se considera efectivamente la formación durante la síntesis del adsorbente de un silicato doble de calcio y magnesio, por reemplazo parcial de algunos átomos de Ca por átomos Mg, generándose una estructura del tipo CaO·MgO·2SiO₂

(metasilicato de Ca y Mg), la adsorción de los iones fosfatos se regiría por la siguiente reacción química:



Esta reacción ocurriría en todo el rango de acidez estudiado, generándose siempre el fosfato doble de calcio y magnesio, muy insoluble y estable.

Una de las dudas a aclarar en este estudio se refería a saber cuál era la máxima proporción molar de reemplazo de Mg por átomos de calcio en el silicato. Con este objetivo, se diseñaron y realizaron varios experimentos de remoción de ion fosfato utilizando silicatos de calcio nano-estructurados modificados con distintas proporciones de reemplazo de magnesio. Los experimentos se realizaron en duplicado a un pH inicial 4,0 y utilizando una concentración inicial de 1000 mg/L de ion fosfato. Se contactaron 25 mL de solución acuosa con 200 mg del adsorbente a 25°C. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 16.

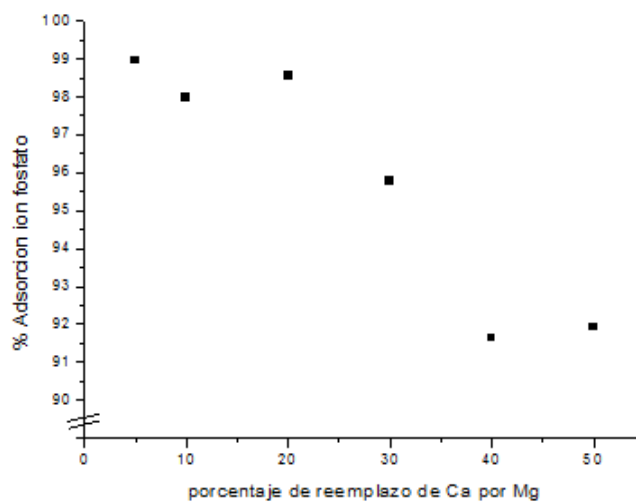


Figura 16: Efecto del porcentaje de reemplazo de Ca por Mg en la adsorción de ion fosfato

Se puede apreciar en general una muy buena remoción del ion fosfato mediante adsorción con los silicatos modificados con magnesio, sin embargo es claro que el porcentaje de extracción de este anión empieza a decrecer al emplear silicatos de calcio modificados con una fracción de magnesio superior al 30%. Análisis SEM de los adsorbentes indican que la nano-estructura del silicato se ve alterada al incrementar el contenido de magnesio en él, ocurriendo por tanto una pérdida de la estructura de la wollastonita (CaSiO_3), detectándose mediante análisis EDS, Mg disperso en la superficie silicatada concentrado en pequeñas regiones en la superficie del silicato como $\text{Mg}(\text{OH})_2$ no integrado en el adsorbente lo que provocaría una disminución en su actividad como adsorbente. Es decir, el silicato de calcio se puede modificar con Mg(II) mientras no cambie su estructura de wollastonita a una del tipo MgSiO_3 . Esta última especie también es menos granular que la wollastonita, lo que dificulta su separación de la solución acuosa tratada tras la adsorción. En la Figura 5 presentada anteriormente en esta Memoria, se observa la estructura del silicato de calcio nano-estructurado obtenido y sobre la cual se dispersarían los contenidos de magnesio, observándose la presencia de átomos de calcio y eventualmente de magnesio como sitios de enlace para aniones fosfato. Pero es claro que los silicatos de calcio y magnesio son estructuras amorfas que no presentan una estructura química definida, y corresponde más bien a un modelo, tal cual lo hemos indicado en una publicación anterior [23]. La presencia de Mg(II) en ellos amplía sus usos como adsorbente a especies aniónicas, de hecho la remoción de iones fosfatos en presencia de estos silicatos es más rápida y completa, que realizarla sólo con fuentes de Ca(II) o Mg(II), como la cal o hidróxido de magnesio. Esta modificación con

Mg, no ha afectado la gran capacidad de adsorción de este adsorbente hacia cationes de metales pesados, como Cu(II), Cd(II), Zn(II), a través de la existencia de los grupos OH⁻ de los polisilanoles de este adsorbente [41].

Se realizaron también pruebas de equilibrio para determinar la capacidad de carga o capacidad de adsorción de fosfato de estos silicatos de calcio modificados con 30% de magnesio. Los experimentos se realizaron en *batch* contactando los silicatos con soluciones acuosas a pH inicial 4,0, manteniendo constante la masa de adsorbente (200 mg) y los volúmenes de solución (25 mL), variando las concentraciones de ion fosfato en el rango entre 250-2500 mg/L. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 17.

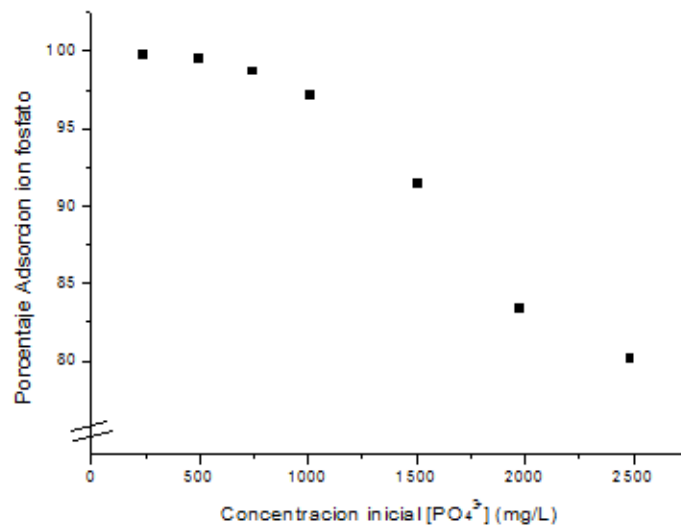


Figura 17: Adsorción de iones fosfatos en función de su concentración en la fase acuosa

Se observa una natural disminución del porcentaje de fosfato adsorbido a medida que aumenta la concentración de este anión en la fase acuosa. Se observa una remoción

cuantitativa de PO_4^{3-} incluso en un rango de este anión entre 500-650 mg/L, equivalentes a una capacidad de carga entre 62,5 y 81,3 mg de PO_4^{3-} /g de silicato. Estos valores son bastante altos, comparables, incluso superiores a otros adsorbentes naturales de este anión [43]. La alta adsorción de iones fosfatos, permite asegurar que en la gran mayoría de los casos, es posible obtener refinados de adsorción con concentraciones de fosfato inferiores a 79 mg/L cumpliendo así con la norma de descarga de residuos líquidos industriales a cuerpos de aguas fluviales [1].

La presencia de iones fosfatos en aguas de mina está directamente relacionada con la composición del mineral que se explota, siendo particularmente alta en depósitos de minerales no-metálicos o de compuestos salinos o bien en minerales de metales de transición asociados a depósitos naturales de fosfatos. Igualmente en muchos riles industriales, la presencia de ion fosfato está ligada a la presencia de nitrógeno inorgánico, como ion amonio o iones nitratos. Fosfatos y especies nitrogenadas, tal como se ha mencionado anteriormente, son precursores del fenómeno de “eutrofización” al verterlos en cuerpos de agua en forma conjunta. Sin embargo la coexistencia de iones fosfatos con ion amonio en las soluciones acuosas a tratar, permitiría mejorar la adsorción del ion fosfato, producto de la formación *in situ* de una sal doble, específicamente de un fosfato de magnesio y amonio muy insoluble. Es por esta razón que se realizaron un conjunto de experimentos de remoción de cantidades variables de fosfato en presencia de ion amonio (500 mg/L) manteniendo constantes la masa de adsorbente silicatado modificado con magnesio (200 mg) y el volumen de solución acuosa a tratar (25 mL). Los resultados alcanzados se presentan en la Figura 18.

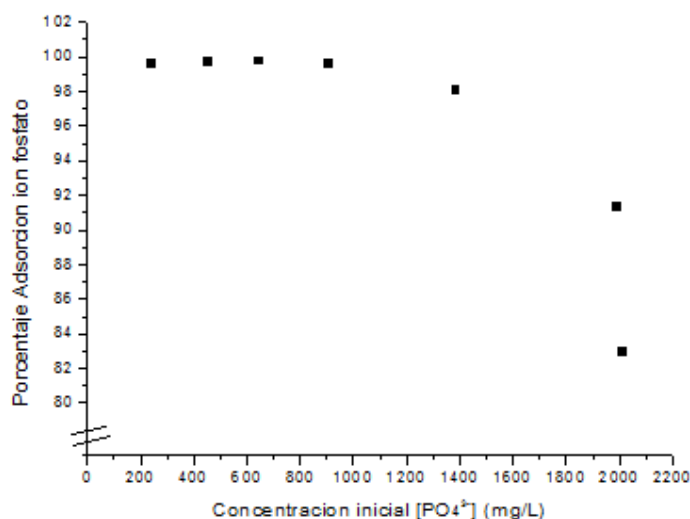
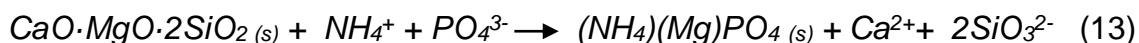


Figura 18: Efecto de la adsorción de PO₄³⁻ con n-silicatos de calcio modificados con 30% Mg en presencia de 500 mg/L de NH₄⁺

Se aprecia claramente que la presencia de amonio en la solución de fosfato aumenta la capacidad de remoción de fosfato por parte del silicato modificado con Mg, produciéndose un notorio aumento de la capacidad de carga del silicato en comparación a las pruebas realizadas en ausencia de amonio, obteniéndose valores de 110 a 125 mg PO₄³⁻/g silicato. En presencia de ion amonio, efectivamente se formaría una sal doble de magnesio y amonio, muy insoluble y estable, la cual se puede separar con facilidad de la solución acuosa tratada mediante filtración. La formación de la sal doble de magnesio y amonio se puede representar por la siguiente reacción.



De esta forma la adsorción de fosfatos con silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Mg permitiría de paso también cumplir con la norma de descarga de nitrógeno amoniacal de riles industriales a agua superficiales, las cuales varía entre 10 y 75 mg/L, según la capacidad de dilución del cuerpo receptor.

Finalmente, se realizaron un conjunto de experimentos preliminares de cinética de adsorción de iones fosfatos utilizando el silicato de calcio modificado con un 30% de Mg. Los experimentos se realizaron empleando dos concentraciones iniciales distintas de PO_4^{3-} en las soluciones acuosas de 200 y 2000 mg/L, cuyo pH inicial se ajustó en un valor de 4,0 en un período de tiempo variable entre 2 a 120 minutos y empleando en todos los casos una masa de adsorbente de 200 mg. Los resultados observados se presentan en la Figura 19.

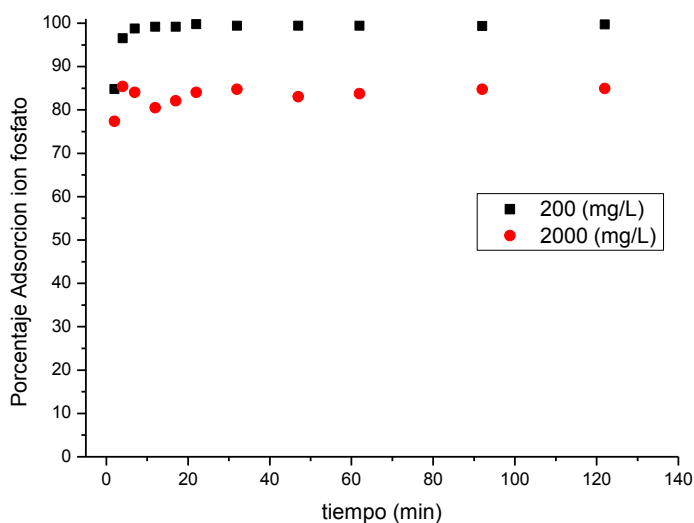


Figura 19: Adsorción de fosfato mediante silicatos de calcio modificados con Mg en función del tiempo

Se desprende de los resultados mostrados en la Figura 19 lo siguiente: en primer lugar la adsorción es prácticamente cuantitativa al emplear una concentración de PO_4^{3-} de 200 mg/L, lo que está relacionado con la capacidad de carga del adsorbente. Sin embargo, al emplear una concentración del anión diez veces mayor, la cinética de adsorción es igualmente rápida, removiéndose incluso valores cercanos al 80-90 % del fosfato en solución, con la misma cantidad de adsorbente. La remoción de PO_4^{3-} , que estaría regida por un mecanismo de adsorción química, al formar la sal doble insoluble fosfatada de Ca y Mg, se completaría en los primeros 2 a 4 minutos de proceso. Finalmente, se intentó explicar los resultados obtenidos de cinética de adsorción de PO_4^{3-} con silicatos de calcio modificados con Mg, mediante la aplicación de modelos cinéticos de adsorción, los cuales han sido utilizados en trabajos anteriores del Laboratorio de Operaciones Unitarias. En particular en este caso, se empleó el modelo cinético de pseudo-segundo-orden [44]. El modelo se basa por un lado en la reacción química entre la especie a remover (iones fosfatos) y el adsorbente, sin embargo se basa también en la capacidad de adsorción del adsorbente empleado, más que en la concentración del metal en la fase acuosa. El modelo cinético considera además los aspectos físicos de la adsorción tales como la difusión del adsorbato (iones fosfatos) en la fase acuosa hacia la superficie del adsorbente. Discriminar cual de ambos fenómenos es el controlador de la cinética de adsorción, es materia de un posterior estudio comprometido en el proyecto Fondecyt bajo el cual se enmarca esta Memoria de Título.

El modelo de pseudo-segundo-orden predice la adsorción de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\frac{dq_t}{dt} = k \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (14)$$

Reordenando la ecuación anterior e integrando entre los límites (a $t = 0, q = 0$ y a $t = t, q = q_t$) se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (15)$$

Donde q_e y q_t representan la cantidad extraída del ion fosfato en el equilibrio y a tiempo t , respectivamente, ambos expresados en (*mg/g de adsorbente*). A su vez, k es la constante cinética del proceso en (*g/mg · min*) y t es el tiempo de proceso en (*min*). La obtención de la cantidad de fosfato adsorbido en el tiempo t se determinó mediante la siguiente expresión:

$$qt = \frac{v(C_0 - C_t)}{m} \quad (16)$$

Donde V es el volumen de solución de alimentación utilizado expresado en *litros*, siendo C_0 y C_t la concentración inicial del metal en la solución de alimentación y en el refino a tiempo t , ambas expresadas en (*mg/L*), respectivamente, y m la masa en (*gramos*) de adsorbente empleada en el experimento. Los resultados se presentan en la Figura 20.

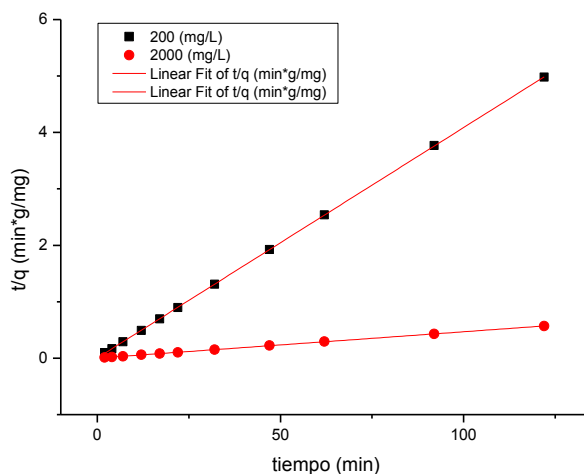


Figura 20: Modelo cinético de pseudo segundo orden para la adsorción de fosfato en silicatos de calcio modificados con Mg

Los parámetros cinéticos obtenidos para los silicatos de calcio modificados con Mg contactados con distintas concentraciones iniciales de fosfato, se muestra en la Tabla 6. Es claro, a partir de los resultados observados, que el modelo teórico ajustó muy bien los resultados experimentales obtenidos al emplear distintos contenidos de fosfato en la solución acuosa.

Tabla 6: Parámetros del modelo cinéticos de pseudo segundo orden para la adsorción de fosfato en silicatos de calcio modificados con Mg

[PO ₄ ³⁻] inicial (mg/L)	q_e (mg/g)	k (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
200	24,51	0,314	1
2000	212,76	0,013	0,9999

Se observa además que la capacidad de carga de iones fosfatos de estos silicatos modificados con Mg es muy alta, y muy sensible al contenido del anión en solución acuosa, si bien se produce una disminución de la constante cinética al aumentar el contenido del adsorbato en la solución acuosa de alimentación.

4.3.2 Remoción de arseniatos usando CaSiO_3 nano-estructurado modificado con Fe

Al igual que en el caso anterior, el objetivo fundamental del primer año de proyecto era sintetizar y caracteriza el silicato de calcio nano-estructurado modificado con Fe(III), buscando obtener un adsorbente que presentase una mayor especificidad para la remoción de especies arsenicales desde soluciones acuosas residuales de origen industrial. Tal como se informó anteriormente, de las dos rutas presentadas para modificar el silicato de calcio, la más efectiva fue la que se basa en el reemplazo de parte de los átomos de calcio por hierro, utilizando como fuente de este metal FeCl_3 . Los experimentos preliminares de adsorción se realizaron con el adsorbente preparado por esta ruta.

En los primeros experimentos se estudió el efecto del pH de la solución acuosa a tratar, sobre la adsorción de arsénico, presente en medio ácido básicamente en las forma de arseniato (AsO_4)³⁻. El pK del ácido arsénico es levemente superior a 2,2, en cambio el del ácido arsenioso es superior a 9,0, por tanto la posibilidad de encontrar especies arsenito (AsO_3)³⁻ en medio ácido es más bien baja. Sin embargo la presencia de estas y

otras especies arsenicales depende también del potencial *redox* del medio, predominando nuevamente en general la existencia de arseniatos sobre arsenitos en fase acuosa. Las pruebas de adsorción se realizaron empleando soluciones acuosas ácidas de pH inicial variable entre 2,0 y 6,0 y cuya concentración total de arsénico fue de 20 mg/L. Se contactaron 25 mL de solución con 200 mg de adsorbente conformado por un silicato de calcio nano-estructurado modificado con un 13% molar de Fe. En la Figura 21 se presentan los resultados experimentales obtenidos.

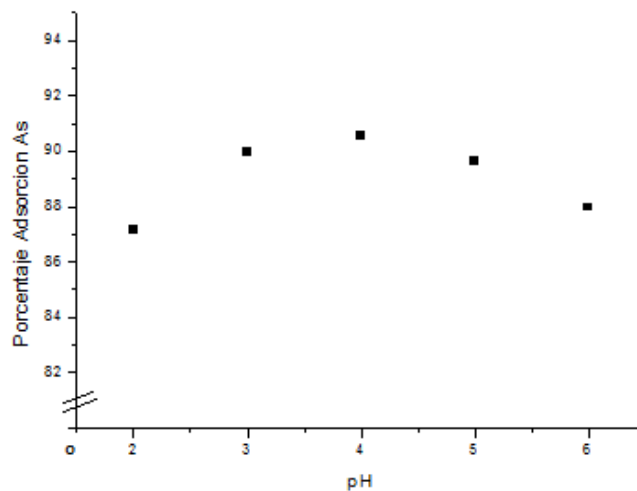
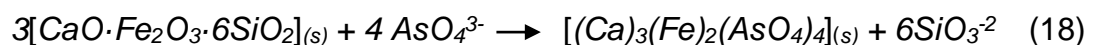
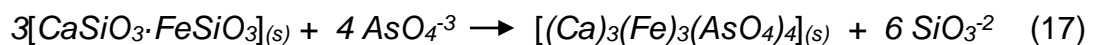


Figura 21: Efecto del pH inicial en la adsorción de arsénico mediante silicatos de calcio modificados con hierro

Se observan en general para todo el rango de acidez estudiado buenos porcentajes de remoción de arsénico, en una curva que presenta un máximo de adsorción en el rango de pH entre 3,0 y 4,0 el cual corresponde efectivamente a una zona de acidez natural de encontrar en drenajes ácidos de mina. A su vez, se detectó una leve disminución de la adsorción a pH muy ácidos, inferiores a pH 3, condición en la cual las

especies de arsénico predominantes son el ácido arsénico (H_3AsO_4) y especies poliprotionadas en general, menos factibles de ser adsorbidas por el adsorbente, en comparación a especies aniónicas como los iones arseniatos e incluso arsenitos. A su vez, es posible pensar que en condiciones de menor acidez, cercanas a la neutralidad o en un rango alcalino, predominarían las especies básicas de arsénico, las cuales serían también menos probables de ser extraídas por el adsorbente. La remoción de As ocurriría mediante la formación de sales insolubles de calcio y hierro, que requieren de una buena disociación de las especies ácido arsénico hacia iones arseniatos, lo que estaría relacionado con el pK de este ácido. De todas formas, corresponden a experimentos preliminares, que serán analizados en detalle durante el segundo año de proyecto. Se midió el pH de equilibrio de las soluciones acuosas resultantes en estos experimentos (refinos de adsorción), produciéndose en todos ellos, y al igual que en los experimentos de remoción de iones PO_4^{3-} , una fuerte y rápida disminución de la acidez, obteniéndose valores muy estables, en un rango de pH entre 8,0 y 9,0, generando los nano-silicatos una suerte de efecto *buffer* que impedía la redisolución de los precipitados formados. En base a estos resultados, se decidió seguir trabajando en todos los siguientes experimentos de adsorción con soluciones acuosas de pH inicial 4,0. La remoción de arsénico se produciría predominantemente mediante la formación de las sales dobles del tipo arseniato de calcio y hierro $[(\text{Ca})_3(\text{Fe})_3(\text{AsO}_4)_4]$, $[(\text{Ca})_3(\text{Fe})_2(\text{AsO}_4)_4]$, $[(\text{Ca})_3(\text{Fe})(\text{AsO}_4)_3]$, de acuerdo a las siguientes probables reacciones:



Las especies formadas corresponden a arseniatos dobles de Ca y Fe muy insolubles y muy estables, lo que permitiría su disposición final en tranques de relaves, sin riesgo a contaminación de napas de aguas subterráneas.

Se procedió también a comparar la eficiencia como adsorbentes de iones arseniatos tanto del silicato modificado mediante reemplazo molar con FeCl_3 como aquel obtenido mediante contacto directo del silicato de calcio nano-estructurado con hidróxido de hierro. Los experimentos se realizaron empleando en todos los casos soluciones acuosas (25 mL) con una concentración inicial de arsénico total de 27 mg/L, las cuales fueron contactadas con 0,2 g del adsorbente. En el caso de silicatos modificados con $\text{Fe}(\text{OH})_3$, se realizaron doce procedimientos de síntesis mediante el procedimiento descrito en la sección 3.3. Con los adsorbentes así preparados se realizaron múltiples experimentos de adsorción, en los cuales se variaron algunos parámetros de experimentación y cuyos resultados se presentan en la Figura 22.

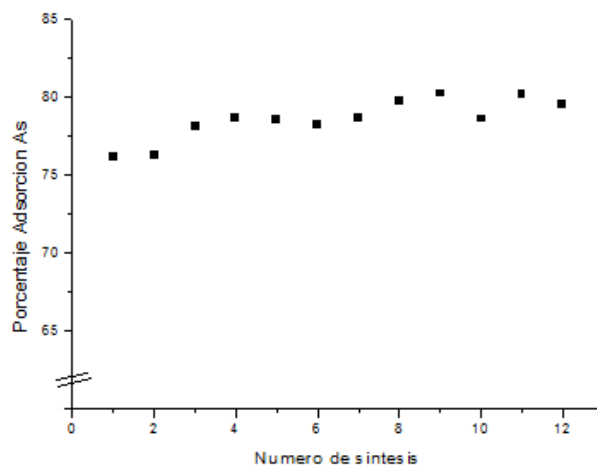


Figura 22: Pruebas de adsorción con silicatos de modificado mediante contacto con $\text{Fe}(\text{OH})_3$

En la Figura 22 se observa un rendimiento de adsorción constante variable entre un 76 al 80%, sin embargo no fue posible mejorarlo.

A su vez, en la Figura 23 se presentan los resultados obtenidos para la adsorción de arsénico en función del porcentaje molar de modificación de Fe provocando en el silicato de calcio nano-estructurado.

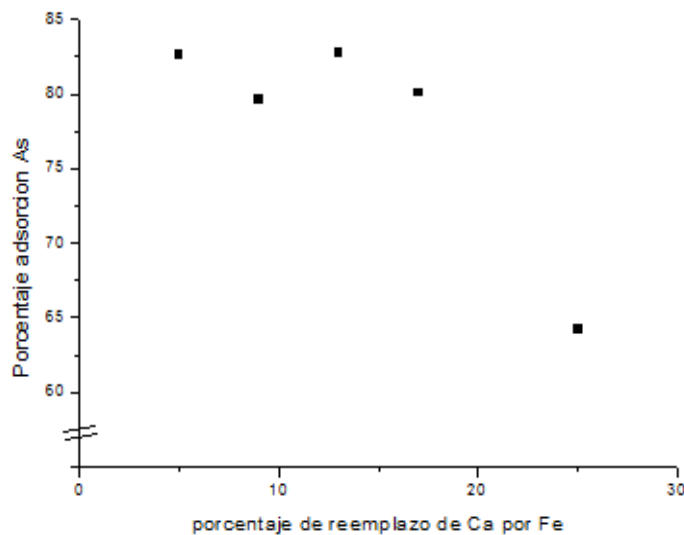


Figura 23: Efecto del porcentaje de reemplazo de Ca por Fe en la adsorción de arseniato

Se observa un resultado similar al obtenido al modificar el silicato de calcio nano-estructurado con magnesio. Es decir, la modificación sólo es posible hasta un cierto grado, en este caso cercano al 13-15%, pues al aumentarlo se observó que se empieza a producir una pérdida de la nano-estructura del silicato, se pierde la estructura de polvo fino y disperso del adsorbente, debido sin duda a cambios en la estructura del adsorbente. De hecho, los silicatos modificados por sobre un 17% molar de hierro

presentaron una clara pérdida de consistencia, estando conformados por aglomerados duros de un color rojizo fuerte, que indicaría la formación de óxido de hierro(III) y que llevaría a romper la estructura de los silicatos de calcio nano-estructurados en base a un esqueleto de silicatos tetraédricos. Esto trae por consecuencia que junto con una dificultad para separar el adsorbente de la solución tratada, disminuye obviamente el grado de adsorción de arsénico, como disminuyó también la adsorción de PO_4^{-3} al aumentar por sobre un 30 % la modificación con Mg.

Sin perjuicio que en el proyecto de investigación en curso seguiremos probando diversas formas de modificación con Fe, nos parece que hasta este punto de desarrollo del estudio, es la modificación hasta un 13% molar con FeCl_3 la más adecuada.

A continuación con el adsorbente así preparado, se procedió a realizar diferentes experimentos de equilibrio de adsorción con el propósito de determinar mediante saturación la capacidad de carga máxima aparente del silicato modificado con Fe. Se empleó en todos los casos una masa constante de 200 mg del adsorbente, siendo contactado con 25 mL de soluciones acuosas de pH inicial 4,0 contenedoras de arseniatos cuyo contenido de arsénico se varió en un rango entre 1 a 100 mg/L. En la Figura 24 se presentan los resultados obtenidos.

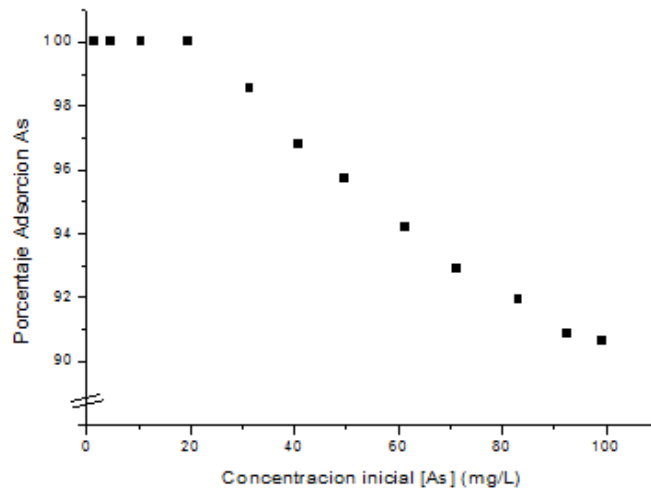


Figura 24: Adsorción de arseniato en función de su concentración en la fase acuosa

Se observa en general una muy buena adsorción de arseniato en todo el rango de concentración revisado, obteniendo incluso para el caso de 100 mg/L de arseniato en solución una remoción del orden del 90%. La adsorción es cuantitativa hasta aproximadamente contenidos de este metaloide del orden de 20 mg/L, lo que representa bajo las condiciones en que se realizó el experimento, una capacidad de carga preliminar de arseniato de los silicatos de calcio nano-estructurados modificados con un 13% de hierro variable entre 2,5 a 14,0 mg de arseniato/g de silicato. Todos los experimentos fueron realizados por duplicado para evaluar su reproducibilidad

Complementariamente se realizaron una serie de experimentos de cinética de adsorción, utilizando tres concentraciones iniciales distintas de As, contactando 25 mL de solución acuosa con 200 mg de adsorbente, durante un lapso de tiempo variable entre 2 y 120 min. Los resultados logrados se aprecian en la Figura 25.

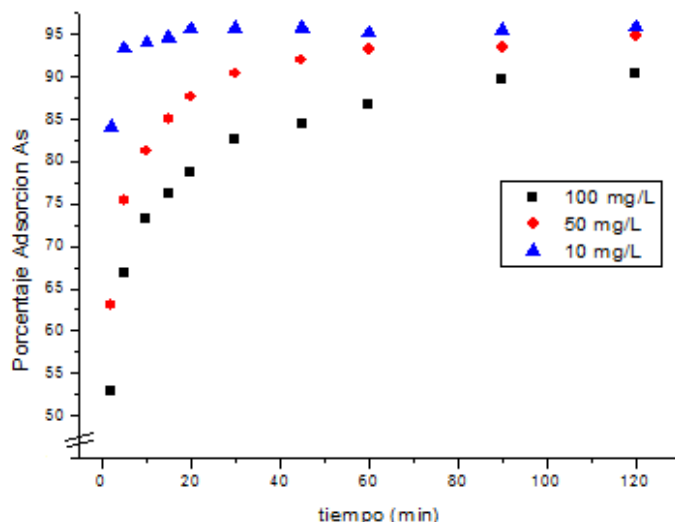


Figura 25: Cinética de adsorción de As mediante silicatos de calcio modificados con Fe

La adsorción es en general bastante rápida, particularmente al emplear un contenido de arseniato de 10 mg/L en la fase acuosa, condición en la cual se obtuvo también el máximo grado de remoción de arseniato de la solución acuosa. Es claro que al emplear una mayor concentración del metaloide en la fase acuosa, se requerirá una mayor masa de adsorbente para lograr un mismo nivel de adsorción, sin embargo estos resultados nos indican que la adsorción es eficiente y rápida, los adsorbentes cargados con el arsénico removido resultaron ser fáciles de separar, siendo efectivamente menos coloidales que los obtenidos al removerlo sólo con cal o lechada de cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Comparando estos resultados de cinética de adsorción con estos nano-silicatos respecto a los obtenidos con otros adsorbentes, incluyendo estudios de adsorción de arsénico con carbón activado dopado con hierro, los logrados en esta Memoria resultaron ser más

rápidos y efectivos [45]. Los resultados de cinética de adsorción con silicatos de calcio modificados con Fe fueron también analizados empleando el modelo cinético de pseudo-segundo-orden. Los resultados se presentan a continuación:

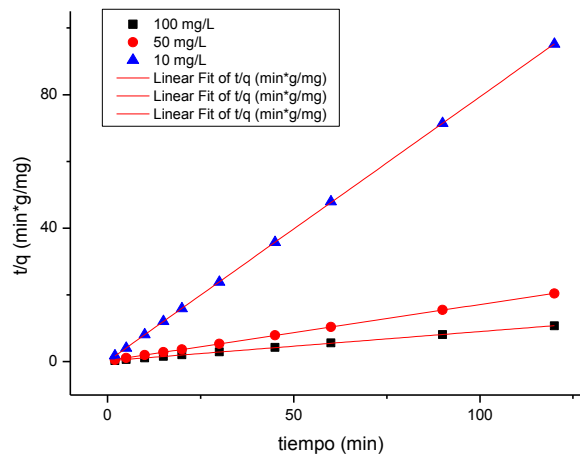


Figura 26: Modelo cinético de pseudo-segundo-orden para la adsorción de As en silicatos de calcio modificado con Fe

Los parámetros cinéticos obtenidos para la modelación de los silicatos de calcio modificados con Fe se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7: Parámetros del modelo cinéticos de pseudo-segundo-orden para la adsorción de As en silicatos de calcio modificado con Fe

[As] inicial (mg/L)	q_e (mg/g)	k (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
100	11,39	0,031	0,9996
50	5,93	0,103	0,9999
10	1,26	4,214	1

La Figura 26 y la Tabla 7 muestran claramente el muy buen ajuste de los valores cinéticos experimentalmente obtenidos a los calculados por el modelo teórico. Se observan excelentes coeficientes de correlación, observándose también que al igual que para la adsorción de iones fosfatos con n-CaSiO₃ modificados con Mg, la capacidad de carga del As(V) en el equilibrio es dependiente del contenido de arsénico en la fase acuosa, aumentando con el incremento de As en la solución. Sin embargo se observa también que la constante cinética de adsorción disminuye con este aumento de arsénico en solución. Es decir, un mayor contenido de este elemento en la solución acuosa provoca un aumento en la capacidad de carga, q_e , pero enlentece la adsorción, debido probablemente a una mayor resistencia a la difusión de iones de arsénicos hacia la superficie del adsorbente por mayor número de choques moleculares en fases acuosas de mayor concentración del soluto en ella. Estos resultados nuevamente plantean la necesidad de verificar si es la reacción química durante la adsorción o son los fenómenos de transferencia de masa de difusión de especies los que controlan el proceso de adsorción, materia a estudiar en una próxima etapa de este estudio desarrollado en el marco del proyecto Fondecyt bajo el cual se desarrolla esta Memoria.

5 CONCLUSIONES

Se estudió la síntesis y caracterización de silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Mg y Fe para su uso como adsorbente en tratamiento de aguas ácidas de mina. De los resultados logrados y su correspondiente análisis se puede concluir lo siguiente:

- Ambos métodos de síntesis empleados para la producción de silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Mg(II) y Fe resultaron ser sencillos y reproducibles, obteniendo rendimientos promedios cercanos al 90%. Sin embargo, se observó que el límite de reemplazo de los átomos de Ca por Mg no debe superar el 30% molar, y el de Fe por calcio el 13% molar, debido a que sobre estos valores se produce una progresiva pérdida de la nano-estructura del adsorbente lo que merma su capacidad de adsorción. En el caso particular para la modificación con Fe, esta resultó ser más eficiente al emplear FeCl_3 como fuente de hierro respecto al uso de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
- La caracterización mediante micrografías SEM y difracción de rayos X revelaron que ambos silicatos modificados poseen una estructura amorfa y una superficie porosa y llena de intersticios, que se convierten en los sitios activos para la adsorción. El área superficial obtenida varió entre 60 y 150 m^2/g variable según la velocidad de agitación durante la síntesis, presentando ambos adsorbentes una distribución de tamaño de partículas del orden de 350 nm. Isotermas de adsorción BET indicaron también que la estructura de los poros de ambos silicatos modificados no sufre modificaciones significativas durante la intrusión

de N_2 , lo que posibilitaría la reutilización del adsorbente en múltiples ciclos de adsorción-desorción. Análisis químico de los adsorbentes modificados confirmaron el % de reemplazo de los átomos de calcio por Mg y Fe en la estructura del silicato.

- La adsorción de iones fosfatos mediante el silicato de calcio nano-estructurado modificado con magnesio resultó ser bastante eficiente y muy rápida en todo el rango ácido estudiado, permitiendo obtener siempre refinados que cumplen con la norma ambiental de descarga a cuerpos de agua. Experimentos de equilibrio indicaron que el adsorbente presenta una capacidad de carga variable entre 60 y 82 mg PO_4^{3-} /g de silicato. El mecanismo de adsorción se basa en la presencia en el silicato de átomos de Ca y Mg que actúan como sitios de enlace para la formación de fosfatos dobles de calcio y magnesio insolubles. La coexistencia de iones NH_4^+ en la solución acuosa contenedora de fosfato beneficia la remoción de ambos iones, al obtenerse una sal doble de Mg y amonio muy insoluble y estable, observándose en estas condiciones capacidad de carga variable entre 110 y 125 mg PO_4^{3-} /g de silicato. La aplicación de un modelo cinético de pseudo-segundo-orden ajustó muy bien los resultados experimentales obtenidos.
- De igual manera, la adsorción de iones arseniatos mediante el silicato de calcio nano-estructurado modificado con hierro resultó ser muy efectiva, particularmente al modificar el silicato mediante reemplazo con $FeCl_3$. La adsorción se veía favorecida sobre pH 2, en la cual el ácido arsénico estaría

disociado, obteniéndose % de remoción que promedian el 80%. El mecanismo de remoción de arsénico se basaría también en la formación de las sales dobles de arseniato de calcio y hierro muy insolubles y estables. Se midió en las condiciones en que se realizaron estos experimentos preliminares una capacidad de carga variable entre 2,5 a 14,0 mg de As/g de silicato. La cinética de adsorción resultó ser muy rápida y dependiente del contenido de As en la solución acuosa tratada. La aplicación de un modelo cinético de pseudo-segundo-orden explicó muy bien los resultados experimentales obtenidos en la remoción de iones arseniatos.

- **Como conclusión global**, podemos señalar que los silicatos de calcio nanoestructurados modificados con Mg y Fe presentan un gran potencial para ser utilizados como adsorbentes en el tratamiento de aguas ácidas de mina y residuales industriales en general.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] CHILE. Ministerio de la Secretaria General de la Presidencia. Decreto 90/2000, *Norma de Emisión para la Regulación de Contaminantes Asociados a las Descargas de Residuos Líquidos a Aguas Marinas y Continentales Superficiales*, Disposiciones Generales, Vigente desde el 7/03/2001., Luciana Cadorin, Érico Tabosa, Meise Paiva y Jorge Rubio.
- [2] Couillard D., Mercier G., *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **70**, 1021-1029 (1992).
- [3] Meunier N., Drogui P., Montané C., Hausler R., Mercier G., *Journal of Hazardous Materials*, **137**, 581-590 (2006).
- [4] Valenzuela F., Andrade J., Sapag J., Tapia C., Baualto C., *Minerals Engineering*, **8**, 893-904 (1995).
- [5] Tang J., Steenari B., *Waste Management*, **44**, 147-154 (2015).
- [6] Yang J., Yujing M., Yanling W., Xuhong J., Jun L., *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **20**, 3446-3452 (2014).
- [7] Guoping H., Desheng C., Lina W., JingChong L., Hongxin Z., Yahui L., Tao Q., Changquiao Z., Ping Y., *Separation and Purification Technology*, **125**, 59-65 (2014).
- [8] Ju-Liang H., Ching-Yi C., Meng-Hsuen C., Mei-fang C., Jo-Shu C., Ginro E., Chieh-Chen H., *Journal of Hazardous Materials*, **161**, 920-925 (2009).
- [9] Singh S., Eapen S., Thorat V., Kaushik C.P., Raj K., D'Souza S.F., *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **69**, 306-311 (2008).
- [10] Valenzuela F., Basualto C., Tapia C., Sapag J., *Journal of Membrane Science*, **155**, 163-168 (1999).

- [11] Valdés H., Romero J., Sánchez J., Bocquet S., Rios G., Valenzuela F., *Chemical Engineering Journal*, **151**, 333-341 (2009).
- [12] Valenzuela F., Vega M.A., Yañez M.F., Basualto C., *Journal of Membrane Science*, **204**, 385-400 (2002).
- [13] Valenzuela F., Fonseca C., Basualto C., Correa O., Tapia C., Sapag J., *Minerals Engineering*, **18**, 33-40 (2005).
- [14] Basualto C., Poblete M., Marchese J., Ochoa A., Acosta A., Sapag J., Valenzuela F., *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **17**, 1347-1354 (2006).
- [15] Valenzuela F., Basualto C., Sapag J., Romero J., Höll W., Fonseca C., Araneda C., *Desalination and Water Treatment*, **24**, 327-335 (2010).
- [16] Valenzuela F., Araneda C., Vargas F., Basualto C., Sapag J., *Chemical Engineering Research and Design*, **87**, 102-108 (2009).
- [17] Araneda C, Fonseca J, Sapag C, Basualto M, Yazdani P, Kondo K, Kamio E, Valenzuela F, *Separation and Purification Technology*, **63**, 517-523 (2008).
- [18] Araneda C, Basualto C, Sapag J, Tapia C, Cotoras D, Valenzuela F, *Chemical Engineering Research and Design*, **89**, 2761-2769 (2011).
- [19] Velásquez L., Dussan J., *Journal of Hazardous Materials*, **167**, 713-716 (2009).
- [20] Pires A, Homrich I, Schwartzbold A, *Minerals Engineering*, **24**, 1215-1218 (2011).
- [21] Davranche M., Bollinger J., *Journal of Colloid and Interface Science*, **227**, 531-539 (2000).
- [22] Calderón C., Franzreb M., Valenzuela F., Höll W H., *Reactive and Functional Polymers*, **70**, 516-520 (2010).
- [23] Valenzuela F., Basualto C., Sapag J., Ide V., Luis N., Narvaéz N., Yañez S, Borrmann T., *Journal of Chilean Chemical Society*, **58**, 1744-1749 (2013).

- [24] Valenzuela F., Cabrera J., Basualto C., Sapag J., Romero J., Sanchez J., Rios G.M., *Separation Science and Technology*, **42**, 363-377 (2007).
- [25] Kalin M., Fyson A., Wheeler W., *Science of The Total Environment*, **366**, 395-408 (2006).
- [26] “Use of modified nano-estructured calcium silicates and magnetic manganese oxide as sorbents for elimination of inorganic contaminants from acidic mine drainages”. Proyecto FONDECYT N°1140331 (2014), Año 1.
- [27] Huang C., Wang X., Yang H., Li Y., Wang Y., Chen X., Xu L., *Science of The Total Environment*, **485**, 1-11 (2014).
- [28] Mylavarapu R., [en línea] < <http://edis.ifas.ufl.edu/ss490>> [Consultado: 6 Marzo 2015]
- [29] Minnesota Pollution Control Agency, [en línea] < <http://www.pca.state.mn.us/index.php/view-document.html?gid=8547>> [Consultado: 7 Marzo 2015]
- [30] Wang S., Mulligan C., *Science of The Total Environment*. **366**, 701-721 (2006).
- [31] Singh R., Singh S., Parihar P., Singh V., Prasad S., *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **112**, 247-270 (2015).
- [32] International Groundwater Resources Assessment Centre. *Arsenic in Groundwater: A World Problem*, 2009; [en línea] < Available from: <http://www.unigrac.org/publications/301>.> [consultado: 5 marzo 2015]
- [33] Williams M., *Environmental Geology*, **40**. 267-278 (2001).
- [34] Borrmann T., Cairns M., Klimsa M., Barassi G., Johnston J., Valenzuela F., J. Kinkel, *6th Int. Sem. Copper Hydrometallurgy*, **2**, 26 (2011).
- [35] Borrmann T., McFarlane A., Johnston J., Markwitz A., Dytlewski N., *Surface and Interface Analysis.*, **37**, 695-698 (2005).

- [36] Narváez N. 2012. “Preparación de silicatos de calcio nano-estructurados y microcápsulas poliméricas para ser empleados como adsorbentes de especies iónicas en procesos de tratamientos de aguas residuales industriales”. Memoria de Químico. Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas.
- [37] Borrmann T; Cairns M; Anderson B., Holl W., Johnston J.. *International Journal of Environment and Waste Management*. **8**, 383 – 403 (2011).
- [38] Smith V., Tilman G., Nekola J., *Environmental Pollution*, **100**, 179-196 (1999).
- [39] NCh 2313/15.cR2009. Método Amarillo del Acido Vanadomolibdofosfórico.
- [40] Ralph K. Iler. 1979, “The Chemistry of Silica. Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry. Nueva York, John Wiley & Sons.
- [41] López A. 2014. “Síntesis y caracterización de silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Mg(II) y su aplicación en la remoción de fosfatos y metales pesados desde aguas ácidas contaminadas”. Memoria de Químico. Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas.
- [42] Ide V. 2011. “Síntesis de microcápsulas poliméricas adsorbentes y silicato de calcio nano-estructurado para su aplicación integrada en la extracción de cadmio (II) y cromo (VI) desde aguas contaminadas”. Memoria de Químico. Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas.
- [43] Weiya H, Xiang Y, Jinpeng T, Yi Z, Yuanming Z, Dan L, *Microporous and Mesoporous Materials*, **217**, 225-232 (2015).
- [44] Ho Y.S. *J. Hazard. Mater.*, **136**, 681-689 (2006).
- [45] Vitela A. Rangel J. *Journal of Environmental Management*, **114**, 225-231 (2013).