

# UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACÉUTICAS



***“SÍNTESIS DE SILICATOS DE CALCIO NANO-ESTRUCTURADOS  
MODIFICADOS CON Al(III) Y Fe(III) A EMPLEAR COMO  
ADSORBENTES DE IONES ARSENIATOS, SULFATOS, Y  
METALES PESADOS DESDE SOLUCIONES ACUOSAS ÁCIDAS  
QUE SIMULAN DRENAJES ÁCIDOS DE MINA (DAM)”***

**Tesis presentada a la Universidad de Chile para optar al grado de  
Magíster en Química área de Especialización en Químico Minero  
Metalúrgico y Memoria para optar al Título de Químico por:**

**Kamila María Cristina Barrera Avalos**

**Director de Tesis: MSc. Fernando Valenzuela Lozano**

**Santiago, Chile**

**2016**

**UNIVERSIDAD DE CHILE**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS**

**INFORME DE APROBACIÓN DE TESIS DE MAGISTER**

Se informa a la Dirección de la Escuela de Graduados de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas que la Tesis de Magíster y Memoria de Título presentada por la candidata

**KAMILA MARÍA CRISTINA BARRERA AVALOS**

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluadora de Tesis como requisito para optar al grado de Magíster en Química, Área de Especialización: Químico Minero Metalúrgico y Título de Químico, en el examen público rendido el día 12 de Enero del 2017.

**Director de Tesis:**

**MSc. Fernando Valenzuela**

---

**Co-director de Tesis:**

**Dr Gonzalo Montes**

---

**Comisión Evaluadora de Tesis:**

**MSc Inés Ahumada**

---

**Dra. Davor Cotoras**

---

**Dr. Julio Romero**

---

**Agradecemos a FONDECYT por el apoyo económico brindado a esta investigación a través del proyecto N° 1140331.**

*Dedicado a Martín, la luz de mi vida.*

*“Aprende no para acumular conocimientos como un tesoro personal, sino para  
emplear lo aprendido al servicio del mundo”*

**Rudolf Steiner**

*“Tonto es el que hace tonterías”*

**Mamá de Forrest Gump**

## **AGRADECIMIENTOS**

En el término de esta etapa quisiera agradecer a aquellas personas que recorrieron junto a mí este gran y difícil camino.

En primer lugar agradecerle a mi familia. A mis padres, por todo su amor y comprensión, por entregarnos, a mí y a mis hermanos, no solo una buena educación, sino también por brindarnos grandes valores y las herramientas necesarias para siempre luchar para lograr nuestros propósitos y nunca rendirnos. Su trabajo hasta aquí terminó, hoy se acaba una etapa tanto para mí como para ustedes, y espero que después de todo este tiempo que ha transcurrido se sientan orgullosos de lo que ustedes construyeron. Los amo a más no poder.

A mis hermanos, Karla y Carlos, no saben lo importante que son para mí, doy gracias a Dios por tenerlos cerca y saber que siempre puedo contar con ustedes, estoy muy orgullosa de cada paso que han dado en esta vida, son mi ejemplo a seguir, los admiro y amo de manera indescriptible. Después de tantos años podemos decir “lo logramos”.

A Martín, la luz de mi vida, me faltan las palabras para describir el amor que siento por ti, no sabes la emoción que siento al ver en el niño que te has convertido, aún recuerdo la vez que te cargue por primera vez, y míranos, tu recién comienzas el colegio y yo ya doy punto final. Gracias infinitas por mirarme con esos ojitos tan puros y darme las energías necesarias para nunca decaer. Te amo hasta el infinito y más allá.

A José Manuel, mi compañero de vida por más de 10 años, por comprender mis tantas ausencias, mi carácter, mi humor fome y por estar de manera incondicional a mi lado. Tuvimos que enfrentar muchos momentos difíciles, pero aquí estamos, juntos

nuevamente enfrentando una nueva y gran etapa. Recuerda siempre que mi amor hacia ti es infinito.

A mi amiga Natalie, mi complemento, por todos esos hermosos momentos que pudimos compartir, desde los ataques de risa en plena clase hasta aquellos momentos después de las pruebas de Fq. Sin duda haberte conocido fue una de las mejores cosas que me pudo pasar en la universidad, jamás había conocido a alguien tan optimista y alegre como tú, siempre viendo lo positivo en todo aun sabiendo que la situación no era muy favorecedora. Agradezco también por haberme inculcado el orden y la perseverancia, por hacerme comprar cuadernos y lápices de colores para nuestros resúmenes, y por obligarme a ensayar mil veces nuestras presentaciones. Sin duda gran parte de este éxito fue también gracias a ti. Aprovecho también de agradecerle a tu familia por haberme acogido tantas veces durante las épocas de prueba, haciéndome sentir como en casa con sus comidas ricas y buenas conversaciones. Los quiero un montón.

A mi chanchi, sabes perfectamente que si no me retiré de la carrera fue gracias a ti, por tus sabias palabras en el momento preciso, por abrirme los ojos y hacerme ver el mundo desde otra perspectiva, por valorarme y hacerme parte de tus infinitas historias de vida. Sabes que cuentas conmigo siempre, te quiero mucho chanchi.

A Viviana por el gran recibimiento en el laboratorio, por haberme enseñado todo, desde lo más básico, por las tan gratas conversaciones durante estos años y también por tu gran apoyo en el ámbito científico, eres una gran mamy y amiga.

A mi partner de tesis Alejandro, quien hubiese pensado que terminaríamos trabajando en el mismo laboratorio. Gracias por todo el apoyo que me otorgaste una vez que entré a

trabajar, por mandar a medir mis muestras, por hablar con el profe, por siempre estar pendiente de mí y por darme tu apoyo en cada presentación. Formamos un gran lazo de amistad, jamás olvidaré las gratas conversaciones en nuestro querido laboratorio y el congreso a Lima que sin duda nos unió más.

Agradecer también a mi familia de Operaciones Unitarias, profesora Carlos Basualto, Pablo, Lorena, Leonardo Martorana, José, Mireya, Viviana, Alejandro y Navarro, por toda la buena onda que siempre compartimos, por esos asados, competencias de baile, premiaciones, idas a comer, etc. Nunca pierdan esa unión tan especial, que sin duda perdurará con el correr del tiempo y la llegada de las nuevas generaciones.

A mis compañeros de generación, que a pesar de habernos separado con el paso de los años, fueron parte de este importante camino, a Valentina, Cata, Ahirton, Romy, Gustavo, Egao, Eryck y Jennifer Rodríguez, gracias por haber compartido un poquito de sus vidas conmigo.

También agradecerle a las otras generaciones de químicos, a Natalia Robledo y Andrea Muñoz, por tener siempre una muy buena voluntad y porque gran parte de mis ramos eximidos fue gracias a ustedes. A Pato e Ian, gracias infinitas por todas las aventuras y anécdotas, por los viernes de papas, y por cada una de las buenas historias que compartimos.

Al profesor Fernando Valenzuela, primero por confiar en mí y permitirme formar parte de su trabajo de investigación, por cada una de sus palabras y consejos, por su preocupación y comprensión, por hacerse el tiempo para conversar conmigo a pesar de

su escaso tiempo libre y por permitir alejarme del laboratorio para entrar al mundo laboral antes de terminar mi tesis. Muchas gracias.

Como no agradecerle a Fernando “MacGyver” Lara, por toda su preocupación y ayuda, por facilitarnos la vida y arreglar todo lo que echábamos a perder. Gracias por siempre creer en mí, incluso cuando yo no lo hacía. Nunca olvidaré toda su ayuda de manera desinteresada, el laboratorio es lo que es gracias a usted.

Agradecer a la comisión evaluadora, profesora Inés y profesores Davor, Gonzalo y Julio, muchas gracias por su buena disposición y tiempo para comprender este trabajo de investigación. Valoro sus críticas constructivas y su ayuda para poder finalizar esta gran etapa.

A mis nuevos compañeros de trabajo, a Daniela Soto, Daniela Bassi, Fran, Feña, Seba, Joselyn, José Manuel, Paito, Caro, Oscar, Guille, Jorge, Don Migue y Herman, muchas gracias por el recibimiento y la confianza que depositaron en mí, han sido unos gratos 8 meses trabajando junto a ustedes.

Por último, y no menos importante, me gustaría también agradecerle a Taz por su compañía durante 13 años, te fuiste antes de lo pensado. No sabes la falta que me haces, pero te prometí que te recordaría con felicidad y que jamás te iba a olvidar, sé feliz en el cielo de los perritos.

Hasta aquí Dios ha ayudado.

## RESUMEN

En esta Tesis de Magíster se estudió la síntesis y caracterización de nuevos adsorbentes de bajo costo correspondientes a silicatos de calcio nano-estructurados modificados con hierro (FeNanoCSH) y aluminio (AlNanoCSH), en los cuales se reemplaza una fracción del calcio contenido por átomos de Fe y Al. Estos adsorbentes fueron aplicados en soluciones acuosas ácidas para remover algunos contaminantes inorgánicos propios de las aguas de mina. La síntesis del adsorbente modificado con Fe(III) se logró mediante la reacción química de hidróxido de calcio,  $\text{Ca(OH)}_2$ , una solución acuosa de silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) y la fuente de hierro,  $\text{FeCl}_3$  o  $\text{Fe(OH)}_3$ . La modificación con aluminio siguió un procedimiento similar empleando como fuente de Al(III), policloruro de aluminio (PAC) o aluminato de sodio ( $\text{NaAlO}_2$ ). Las síntesis fueron rápidas, eficientes y reproducibles. Sin embargo se observó un límite en el reemplazo de átomos de Ca, al aumentar el riesgo de pérdida de la nano-estructura del sólido.

Los adsorbentes fueron caracterizados empleando diversas metodologías. Resultaron ser amorfos con tendencia a la aglomeración de partículas que incluyen micro, meso y macroporos, presentan un gran área superficial, conformando una estructura en la cual se disponen un gran número de sitios activos disponibles para la adsorción. Se evidenció mediante FTIR y DSC la presencia de moléculas de agua libres en su estructura y la presencia de enlaces  $\text{OH}^-$  propios de los grupos silanoles y la presencia de los enlaces O-Si-O y Al-O. Los análisis químicos reflejaron contenidos de Ca entre un 22% y un 26%, una presencia de hierro variable entre 2,6% y 6,2% y contenidos de silicio variables entre 19% y 22%. Los adsorbentes presentaron una adecuada estabilidad química al contactarlos con soluciones acuosas ácidas.

El adsorbente modificado con Fe, particularmente aquel preparado con  $\text{FeCl}_3$ , presentó un excelente comportamiento para remover As(V), independiente de la acidez de la solución acuosa tratada, generándose silicatos de calcio y hierro muy insolubles y estables, al actuar el adsorbente como un *buffer* que mantiene la solución en medio fuertemente alcalino. Se observó también una excelente co-adsorción de los iones

metálicos Cu(II), Zn(II) y Cd(II), en base a la formación de los hidróxidos respectivos con los OH<sup>-</sup> de los grupos polisilanoles e hidróxidos de los nano-silicatos, los cuales se formarían sobre la superficie de las partículas de los silicatos o bien como partículas discretas en la propia solución.

El adsorbente modificado con Al presentó también una eficiente capacidad de remover iones sulfatos, mediante la formación de etringita,  $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ , una sal doble básica muy insoluble, de alto peso molecular, que precipita en medio alcalino generando un sólido granular y muy estable. También se observó con estos adsorbentes modificados con Al(III) una excelente co-adsorción de los iones metálicos anteriormente señalados. El adsorbente modificado con PAC resultó ser mejor adsorbente que el preparado al modificarlo con  $\text{NaAlO}_2$ . Se midieron capacidad de carga variable entre 80 y 140 mg  $\text{SO}_4^{2-}$ /g de silicato, las cuales permiten generar refinados que cumplen con la norma de descarga a cuerpos de aguas superficiales.

Se realizaron pruebas de equilibrio y de cinética de adsorción para As(V) y iones  $\text{SO}_4^{2-}$  empleando los adsorbentes modificados con Fe y Al, respectivamente. Los resultados experimentales de equilibrio de adsorción de As(V) y de iones sulfato con el adsorbente modificado con PAC ajustaron bien al modelo de la isoterma de Redlich-Peterson, obteniéndose una buena correlación entre los valores de capacidad de carga de los contaminantes “ $q$ ” calculados por el modelo y los observados experimentalmente. Sin embargo, para los experimentos de equilibrio de adsorción de iones sulfatos con el adsorbente modificado con  $\text{NaAlO}_2$ , fue el modelo de Langmuir el que mejor ajustó los datos experimentales. La cinética de adsorción de As(V) con los adsorbentes modificados con Fe(III) y la de iones sulfatos con el adsorbente modificado con policloruro de aluminio en todos los casos es muy rápida y siguen un modelo teórico de pseudo-segundo-orden, dependiente de los sitios disponibles para la adsorción.

## ABSTRACT

### **“Synthesis of nano-structured calcium silicates modified with Al(III) and Fe(III) to be used as adsorbents to remove arsenates, sulphates and heavy metals from acid aqueous solutions that simulate acidic mine drainage (AMD)”**

In this Thesis is studied the synthesis and characterization of new low-cost adsorbents consisting in nano-structured calcium silicates modified with Fe (FeNanoCSH) and Al (AlNanoCSH), in which a fraction of the calcium content are replaced by Fe or Al atoms. These adsorbents were applied in acid aqueous solutions in order to remove some inorganic contaminants normally found in mine waters. The synthesis of the Fe-modified adsorbent was conducted by means of the chemical reaction between calcium hydroxide ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), an aqueous solution of sodium silicate ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) and as Fe-source,  $\text{FeCl}_3$  or  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . The modification with Al(III) was carried out using a similar procedure but employing aluminium polychloride (PAC) or sodium aluminate ( $\text{NaAlO}_2$ ). The synthesis were fast, efficient and reproducibles, however, it was observed a maximum extent for replacing Ca atoms by Fe and Al, since over that limit, a risk of loss of the nano-structure of the solid can occur.

The adsorbents were characterized using diverse methodologies. They are amorphous showing tendency to agglomeration of particles that include micro, meso and macroporous, having a high surface area, generating a structure full of available active adsorption sites. FTIR and DSC analysis confirmed the presence of free-water molecules in its structure as well as the existence of  $\text{OH}^-$  groups associated to the polysilanol groups of the silicate. O-Si-O and Al-O bond signals were also observed. The chemical analysis indicated for the adsorbents, calcium contents between 22% and 26%, iron contents variable between 2,6 % and 6,2 % and silicon levels variable around 19 % and 22 %. The adsorbents showed a suitable chemical stability towards acid aqueous solutions.

The Fe-modified adsorbent, especially that prepared using  $\text{FeCl}_3$ , showed an excellent behavior for removing As(V), adsorption that was independent of the acidity of the aqueous solution, being produced very insoluble and stable calcium and iron arsenate precipitates, acting the adsorbent as *buffer* keeping a strong alkaline medium. It was also observed a great co-adsorption of the metallic ions Cu(II), Zn(II) and Cd(II), in a

mechanism based on the formation of hydroxides with the OH<sup>-</sup> ions of polysilanol groups of the nanostructured silicates, which would be formed on the surface of the silicate particles or as discrete hydroxides species in the aqueous solution.

The Al-modified adsorbent also showed an efficient capability to remove sulphate ions by means of the formation of etringite  $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ , a double basic salt very insoluble of high molecular weight, that tends to precipitate in alkaline medium generating a granular and very stable solid. It was also observed with this type of adsorbent, a very high co-adsorption of the above indicated metallic ions. However, the adsorbent modified with PAC was better than that modified with  $\text{NaAlO}_2$ . It was measured sulphate loading capacities around 80 and 140 mg  $\text{SO}_4^{2-}$ /g of silicate, what allows producing raffinates that accomplish with the environmental discharge norms to superficial water bodies.

Several tests of As(V) and  $\text{SO}_4^{2-}$  adsorption equilibrium and kinetics were conducted using the silicated adsorbent modified with Fe and Al, respectively. The experimental results of As(V) and sulphate ions adsorption equilibrium were well explained by using the Redlich-Peterson isotherm model, being obtained a good correlation of the adsorption loading capacities “*q*” values experimentally observed and those calculated by the equilibrium model. However, the experimental results of the adsorption equilibrium of sulphate ions using the adsorbent modified with  $\text{NaAlO}_2$ , were well fitted using the Langmuir isotherm model. The adsorption kinetics of As(V) with the adsorbent modified with Fe and the adsorption kinetics of the sulphate ions with the adsorbent modified with PAC were very fast in all cases, whose experimental results were explained through a theoretical pseudo-second-order-kinetic model, which is highly dependent of the available adsorption sites.

## ÍNDICE

RESUMEN

ABSTRACT

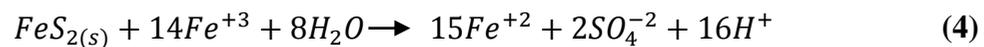
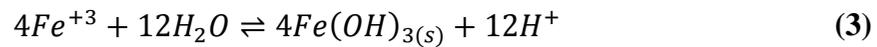
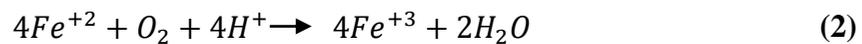
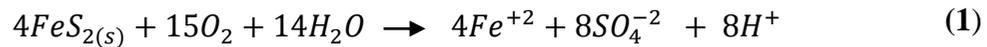
1	INTRODUCCIÓN .....	1
2	HIPÓTESIS.....	8
3	OBJETIVOS .....	9
3.1	Objetivo General .....	9
3.2	Objetivos Específicos .....	9
4	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	10
4.1	Reactivos y equipos.....	10
4.1.1	Reactivos utilizados en la síntesis de silicatos modificado con Fe(III) y Al(III). 10	
4.1.2	Reactivos utilizados para la medición de sulfatos.....	11
4.1.3	Reactivos utilizados para la preparación de soluciones acuosas.....	11
4.1.4	Equipos e instrumental analítico utilizado. ....	12
4.2	Síntesis de silicatos de calcio nano-estructurados modificados. ....	13
4.2.1	Síntesis de silicatos modificados con Fe(III) (FeNanoCSH). ....	13
4.2.2	Síntesis de silicatos modificados con Al(III) (AlNanoCSH) .....	15
4.3	Caracterización de los adsorbentes modificados. ....	16
4.3.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y tamaño de partículas.....	16
4.3.2	Análisis mediante difracción de rayos X. ....	17
4.3.3	Análisis de porosimetría.....	17
4.3.4	Análisis Infrarrojo y mediante calorimetría ciferencial de barrido.....	17
4.3.5	Análisis químico. ....	17
4.3.6	Estabilidad química.....	18
4.4	Experimentos de adsorción de iones arseniatos y sulfatos.....	19
4.4.1	Efecto del % de modificación molar de átomos de Ca por Fe y Al. ....	20
4.4.2	Efecto del pH sobre la adsorción de las especies contaminantes.....	21
4.4.3	Efecto de la masa de adsorbente en los experimentos de adsorción.....	22

4.4.4	Estudio preliminar de selectividad de adsorción.....	22
4.5	Estudio de equilibrio de adsorción .....	24
4.5.1	Pruebas de equilibrio de adsorción con FeNanoCSH .....	26
4.5.2	Pruebas de equilibrio de adsorción con AlNanoCSH .....	26
4.6	Estudio de cinética de adsorción .....	27
4.6.1	Cinética de adsorción con FeNanoCSH .....	29
4.6.2	Cinética de adsorción con AlNanoCSH.....	30
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	30
5.1	Síntesis de los adsorbentes nano-estructurados modificados. ....	30
5.1.1	Síntesis de silicatos nano-estructurados modificados con hierro.....	30
5.1.2	Síntesis de silicatos nano-estructurados modificados con aluminio. ....	35
5.2	Caracterización de los adsorbentes modificados.....	39
5.2.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y tamaño de partícula. ....	39
5.2.2	Análisis mediante difracción de rayos X. ....	45
5.2.3	Análisis de porosimetría.....	49
5.2.4	Análisis Infrarojo y mediante calorimetría diferencial de barrido .....	54
5.2.5	Análisis químico del adsorbente .....	58
5.2.6	Estabilidad Química.....	59
5.3	Experimentos de adsorción de arseniatos y sulfatos. ....	63
5.3.1	Efecto del % de modificación molar de átomos de Ca por Fe y Al.....	63
5.3.2	Efecto del pH sobre la adsorción de las especies contaminantes.....	65
5.3.3	Efecto de la masa de adsorbente sobre la adsorción de contaminantes ....	72
5.3.4	Estudio preliminar de co-adsorción de contaminantes.....	78
5.4	Estudio de equilibrios de adsorción.....	83
5.5	Estudio de cinética de Adsorción. ....	89
6	CONCLUSIONES .....	96
7	REFERENCIAS.....	102

## **1 INTRODUCCIÓN**

En la última década, la minería chilena ha tenido que enfrentar diversos desafíos en cuanto a: i) el manejo de las aguas naturales de mina y ii) el manejo de las soluciones acuosas residuales de las diversas operaciones unitarias propias de sus faenas. Entre las aguas de mina, destaca la presencia de los denominados “Drenajes Ácidos de Mina” (DAM), que consisten en aguas de origen natural, asociadas a la oxidación química y biológica de depósitos sulfurados polimetálicos presentes alrededor de muchos yacimientos minerales [1-4]. Éstas corresponden a aguas de elevada acidez, que suelen contener altas concentraciones de iones sulfatos, y dependiendo del yacimiento minero, pueden también contener especies iónicas de arsénico y fosfatos, entre otros aniones [4,5], convirtiéndolas en una matriz química de muy difícil manejo [6,7]. A su vez, estos drenajes ácidos de mina presentan disueltos y/o suspendidos en concentraciones variables, diversos iones metálicos incluidos los de ciertos metales pesados, algunos de ellos muy tóxicos, en contenidos que habitualmente superan el límite fijado por la normativa nacional ambiental de calidad de aguas. Es un problema ambiental que afecta las napas subterráneas y las escasas aguas superficiales disponibles para las comunidades que viven alrededor de faenas mineras en Chile, que la requieren para sus usos domésticos y sus actividades agrícolas y/o ganaderas, propias de zonas desérticas. El problema es más agudo, cuando se piensa que estas aguas son también las únicas de origen continental disponibles por las compañías mineras para sus procesos, lo que muchas veces las obliga a realizar complejas etapas de pretratamiento, al no poder emplearlas directamente.

Algunas reacciones químicas que representan la formación de los DAM se presentan a continuación, ejemplarizadas en este caso, con la disolución de sulfuros de hierro (pirita de hierro) [8-10], pero que también serían sufridas por otros sulfuros metálicos existentes alrededor del yacimiento mineral.



La ecuación (1) representa la oxidación de la pirita por el oxígeno. Esta reacción genera dos moles de ácido por mol de pirita oxidada. La reacción (2) involucra la oxidación del ion ferroso a ion férrico, el cual consume un mol de ácido. La reacción (3) representa la hidrólisis del ion férrico que genera la formación de un hidróxido y nuevas moléculas ácidas generadas como subproducto. Finalmente, la reacción (4) representa la oxidación adicional de pirita por efecto del ion férrico generado en reacciones previas, especie química que es a su vez, un oxidante poderoso. Estas reacciones suelen ser catalizadas por la bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans* [11,12], la cual suele estar presente en diversos depósitos minerales. Muchas de estas reacciones químicas ocurren simultáneamente junto con la oxidación de los otros sulfuros metálicos existentes en el mineral, tales como los de cobre, plomo y zinc. La mayor parte de estos metales quedan disueltos en el drenaje acuoso resultante formando especies iónicas no siempre fáciles de remover. De esta manera se conforma un ciclo global de reacciones químicas, el cual

tiene lugar muy rápidamente y continúa hasta que se agota el ion férrico o los sulfuros metálicos.

Por otra parte, es habitual en los procesos minero-metalúrgicos la generación de diversos tipos de aguas residuales de los múltiples procesos propios de las faenas mineras metálicas como no-metálicas, tales como las originadas en etapas de concentración de minerales mediante flotación espumante, en etapas de lixiviación de minerales, de extracción por solventes (SX) y de electrodeposición (EW), o bien de aguas resultantes de procesos de filtración y de manejo de relaves. Todas ellas poseen también una alta carga de contaminantes, los cuales generan un alto impacto ambiental, traducido en serios daños a la salud humana como al ecosistema, incluida la flora y especies animales, como pueden ser por ejemplo, deformaciones en peces, afectando su tasa de crecimiento y morfología externa [13,14]. Esta situación llevó, con el paso de los años, a instaurar normas que regulan la concentración máxima de contaminantes permitidos para residuos líquidos descargados por las fuentes emisoras a los cuerpos de agua marinos y continentales superficiales de la República de Chile, correspondiente al Decreto Supremo 90/2000 del Ministerio de Secretaria General de la Presidencia [15].

En la actualidad la industria minera suele enfrentar este problema de manejo y tratamiento de aguas ácidas, mediante procesos muchas veces ineficientes y engorrosos, que consisten normalmente en la precipitación de algunos de los contaminantes inorgánicos por medio de cal o lechada de cal, generando precipitados inestables y/o coloidales que suelen re-disolverse al más mínimo cambio de pH en el medio.

Por varios 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 estudios con el fin de establecer nuevas metodologías que contribuyan al tratamiento de aguas ácidas naturales de mina y de soluciones acuosas residuales de procesos minero-metalúrgicos e industriales mediante procesos simples, limpios y de bajo costo, que en algunos casos pueden generar retornos económicos al posibilitarse la recuperación de algunos metales con valor comercial. Estas metodologías se han venido aplicando no sólo a la recuperación de metales desde aguas de mina o efluentes mineros, sino también desde minerales y concentrados. Entre estas metodologías, podemos señalar los trabajos realizados por este grupo de investigación relativos al uso de membranas líquidas de soporte sólido [16,17] membranas líquidas emulsificadas o surfactantes [18,19], el empleo de adsorbentes sintéticos tales como microcápsulas poliméricas contenedoras de extractantes no-específicos [20,21] y el uso de adsorbentes basados en óxidos metálicos magnetizados [22].

Efectivamente, los métodos de descontaminación de aguas ácidas de mina mediante procesos de adsorción, aparecen como una alternativa muy interesante. La remoción de contaminantes mediante adsorción se basa en la retención de los contaminantes presentes en el agua a tratar, ya sea mediante mecanismos químicos (quimisorción), físicos (fisorción) o ambos combinados, en la superficie o en la estructura interna, normalmente muy porosa, de los adsorbentes. Entre los adsorbentes más comunes y de amplio uso en aplicaciones industriales, podemos mencionar el carbón activado [23,24], quitosano [25], zeolitas [26,27], entre otros. El uso de adsorbentes se

prefieren debido a su simplicidad de uso, la amplia disponibilidad de diversos tipos de adsorbentes (incluidos naturales o sintéticos, de naturaleza orgánica e inorgánica), por su bajo costo relativo, o bien, porque en muchos de ellos, se tiene la posibilidad de regenerarlos y reutilizarlos en ciclos repetitivos de adsorción-desorción, abaratando así los costos globales del proceso.

Sin embargo es preciso destacar, que todas las metodologías mencionadas anteriormente para descontaminar drenajes ácidos de mina o efluentes mineros, son también aplicables al tratamiento de todo tipo de aguas residuales industriales.

De especial preocupación en el manejo de aguas de mina, es la remoción de especies de arsénico, muy habitualmente encontradas en los DAM y en efluentes de plantas metalúrgicas. Naturalmente es posible hallarlo de manera abundante en la corteza terrestre, tanto en rocas como en sedimentos, donde muchas veces, como resultado de la erosión, especies de arsénico son disueltas en agua y luego son liberadas a aguas subterráneas [28,29], convirtiéndose en un contaminante que conduce a graves riesgos de salud humana, entre ellas, lesiones a la piel, como lo es la hiperqueratosis, desórdenes reproductivos, arsenicosis e incluso cáncer [30,31]. La gran mayoría de minerales de cobre en Chile están asociados a la presencia de especies mineralógicas arsenicales, como las arsenopiritas o bien poseen en su estructura arsénico, como es el caso de la enargita ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) y la tenantita ( $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ). El arsénico presenta también efectos sobre la flora y la fauna, particularmente cuando se superan los límites establecidos en las regulaciones ambientales [15]. La norma chilena indica que el límite máximo permitido de arsénico

para el agua de consumo, de riego y descarga a cuerpos de aguas fluviales son, 0,01 mg/L [32], 0,10 mg/L [33] y 0,5-1,0 mg/L [15], respectivamente.

Complementariamente a la preocupación por los niveles de arsénico en aguas, está también la de la presencia de sulfatos, otro contaminante de interés en esta investigación. Aparecen con frecuencia en muchas soluciones acuosas en concentraciones superiores a 1.000 mg/L, valor definido por la norma de descarga [15], llegando incluso a superar, en algunos casos, los 10-15 g/L. La ingesta de este anión por sobre la norma puede provocar efectos laxativos, graves problemas de deshidratación, e incluso la muerte [34]. Estos efectos normalmente se agravan en la mayoría de los casos, al estar asociado el alto contenido de aniones sulfatos también a una alta concentración de iones hidrógenos (acidez).

Esta Tesis se desarrolla bajo el marco del proyecto FONDECYT N° 1140331 [35], cuyo objetivo general se basa en el estudio y aplicación de dos nuevos tipos de adsorbentes en el tratamiento de soluciones acuosas ácidas de mina: a) en el uso de óxidos de manganeso con propiedades magnéticas [36,37] y b) en el empleo de silicatos de calcio nano-estructurados (NanoCSH) modificados con algunos metales [38,39].

La principal contribución de la investigación a desarrollar en esta Tesis está enfocada en la preparación y uso de los siguientes adsorbentes: i) silicatos de calcio nano-estructurados modificado con hierro (FeNanoCSH), con el fin de remover particularmente especies arsenicales y algunos iones metálicos y ii) silicatos de calcio nano-estructurados modificados con aluminio (AlNanoCSH), dirigidos a la remoción de sulfatos y iones metálicos, desde soluciones acuosas del tipo drenajes ácidos de mina.

El estudio contempla tanto la síntesis como la caracterización física y química de los compuestos adsorbentes, así como también los respectivos estudios de determinación de la capacidad de carga de los adsorbentes, como también experimentos de equilibrio y cinética de adsorción y el análisis de los resultados experimentales obtenidos.

Los compuestos adsorbentes propuestos en esta línea de investigación satisfacen una importante necesidad, la cual es de disponer de adsorbentes capaces de remover al mismo tiempo, tanto especies catiónicas y aniónicas en forma simultánea, y cuya eficiencia se basa en su pequeño tamaño de partícula y en la enorme área superficial que poseen, llena de sitios activos de adsorción. Se suma a esto, su particular estructura química, la cual está constituida por una columna de platos silicatados de nano-tamaño, y en la cual se dispone de grupos hidroxilos y polisilanoles y átomos de calcio, hierro y aluminio, los cuales actuarían como sitios de enlace con las especies iónicas a remover [40].

## 2 HIPÓTESIS

La modificación de los silicatos de calcio nano-estructurados con aluminio y hierro genera adsorbentes eficientes para la remoción, desde soluciones acuosas ácidas, de especies arsenicales, iones sulfatos y metales pesados, mediante la formación de sales muy insolubles o hidróxidos que precipitan preferentemente en la superficie de los silicatos, conformando especies sólidas granulares fáciles de separar de la solución acuosa tratada. La gran capacidad de remoción se debe a su gran área superficial y a su nano-estructura constituida por un esqueleto de platos nano-dimensionados consistentes en tetraedros de silicatos que contienen grupos silanoles y átomos de Ca, Al y Fe.

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo General**

La síntesis y aplicación de dos nuevos adsorbentes constituidos por silicatos de calcio nano-estructurados modificados con aluminio y hierro, para eliminar contaminantes inorgánicos presentes en soluciones acuosa ácidas del tipo drenajes ácidos de mina.

#### **3.2 Objetivos Específicos**

- 1.** Modificar silicatos de calcio nano-estructurados mediante adición de hierro, empleando como fuente de este metal,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y  $\text{FeCl}_3$ .
- 2.** Modificar silicatos de calcio nano-estructurados mediante adición de aluminio, empleando como fuente de este metal,  $\text{Al}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_3$  y  $\text{NaAlO}_2$ .
- 3.** Caracterizar física, química y morfológicamente los silicatos de calcio nano-estructurados modificados con  $\text{Fe}(\text{III})$  y  $\text{Al}(\text{III})$ .
- 4.** Realizar estudios de remoción de arseniatos, sulfatos,  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Cd}(\text{II})$  y  $\text{Zn}(\text{II})$  desde aguas ácidas contaminadas, empleando silicatos de calcio nano-estructurados modificados con  $\text{Fe}(\text{III})$  y  $\text{Al}(\text{III})$ .
- 5.** Estudiar el equilibrio de adsorción de los contaminantes mencionados, empleando silicatos de calcio nano-estructurados modificados con  $\text{Fe}(\text{III})$  y  $\text{Al}(\text{III})$ .
- 6.** Estudiar la cinética de adsorción de los contaminantes señalados, empleando como adsorbente los silicatos de calcio nano-estructurados modificados con  $\text{Fe}(\text{III})$  y  $\text{Al}(\text{III})$ .

## 4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 Reactivos y equipos

#### 4.1.1 Reactivos utilizados en la síntesis de $\text{CaSiO}_3$ nano-estructurado modificado con Fe(III) y Al(III).

- **Silicato de sodio:**  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , conocido también como vidrio líquido, es usado en forma de solución, cuya densidad es 1,39 g/mL a 25°C. Su composición es 26,5% de  $\text{SiO}_2$  y 10,6% de  $\text{Na}_2\text{O}$ .
- **Hidróxido de calcio:**  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , sólido blanco de peso molecular 74,09 g/mol, que presenta una pureza del 96%.
- **Cloruro de hierro (III):**  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , sólido naranja-rojizo de peso molecular 270.33 g/mol.
- **Policloruro de aluminio:**  $\text{Al}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_3$ , sólido amarillo de peso molecular 211,5 g/mol, que presenta una pureza del 70%.
- **Aluminato de sodio:**  $\text{NaAlO}_2$ , sólido blanco de peso molecular 81,97 g/mol y que presenta un grado de pureza técnica.
- **Ácido clorhídrico:**  $\text{HCl}$ , reactivo analítico al 37% y densidad 1,19 g/mL.
- **Ácido sulfúrico:**  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , reactivo analítico del 95-97% y densidad 1,84 g/mL.
- **Hidróxido de sodio:**  $\text{NaOH}$ , reactivo grado ISO, de peso molecular 40 g/mol.
- **Etanol:**  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , líquido incoloro, de peso molecular 46,07 g/mol, de densidad 0,79 g/mL y pureza del 95%.

#### 4.1.2 Reactivos utilizados para la medición de sulfatos.

- **Cloruro de bario:**  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , sólido blanco de peso molecular 244,26 g/mol y pureza del 99,5%.
- **Glicerol:**  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ , peso molecular 92,09 g/mol y pureza del 85%.
- **Etanol:**  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , líquido incoloro de peso molecular 46,07 g/mol, de densidad 0,79 g/mL y pureza del 99,5%.
- **Cloruro de sodio:**  $\text{NaCl}$ , sólido blanco, reactivo grado ISO de peso molecular 58,44 g/mol.

#### 4.1.3 Reactivos utilizados para la preparación de soluciones acuosas contenedoras de contaminantes.

- **Sulfato de sodio:**  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , sólido blanco granular de peso molecular 142,04 g/mol y pureza del 99%.
- **Arseniato di-básico de sodio:**  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , sólido blanco granular de peso molecular 312,01 g/mol y pureza del 98%.
- **Sulfato de cobre:**  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , sólido azul de peso molecular 249,68 g/mol y pureza del 99 %.
- **Sulfato de cinc:**  $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , sólido blanco de peso molecular 287,54 g/mol y pureza del 99%.
- **Cloruro de cadmio:**  $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ , sólido blanco granular de peso molecular 228,36 g/mol y de pureza del 98%.

#### 4.1.4 Equipos e instrumental analítico utilizado.

- **Agitador Orbital:** Agitador tipo shaker provisto de baño termostático Polyscience.
- **Espectrofotómetro de absorción atómica:** Equipo Marca Perkin Elmer, modelo PinAAcle900F, empleado con llama aire/acetileno.
- **Espectrofotómetro UV-Visible:** Equipo Marca JENWAY, modelo 6715, multi-Cell Changer.
- **Medidor de pH:** Marca JENWAY, modelo 3515, provisto de un electrodo Ag/AgCl de vidrio con sensor de temperatura.
- **Balanza analítica:** Marca RADWAG, modelo AS/220/C/2.
- **Estudios de tamaño de partícula y porosimetría ( $V_p$ ,  $D_p$  y  $S_{BET}$ ):** Equipo Marca Micromeritics ASAP, modelo 2010, utilizando adsorción de  $N_2$  a 77 K, para el tamaño de partícula se utilizó un equipo Malvern Mastersizer.
- **Microscopio Electrónico de Barrido SEM:** Marca FEI, modelo INSPECTOR F50, perteneciente a la Universidad de Chile.
- **Difractómetro de rayos X:** Marca Bruker D8 Advance, con detector lineal LynxEye, software analizador de datos Diffract Plus 2005. Longitud de onda utilizada:  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , correspondiente a un nodo de Cu.
- **Espectroscopia Infrarroja (FTIR):** Equipo marca Bruker-FTIR modelo IFAS 55.
- **Calorímetro diferencial de barrido:** se utilizó un equipo DSC Perkin Elmer 6000 limitado a un rango entre 0-400°C.

## 4.2 Síntesis de silicatos de calcio nano-estructurados modificados.

### 4.2.1 Síntesis de silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Fe(III).

La síntesis de los silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Fe(III) (FeNanoCSH) se realizó mediante la reacción química de silicato de sodio líquido con hidróxido de calcio a temperatura ambiente, manteniendo siempre una alta velocidad de agitación en el medio de reacción. La modificación con Fe(III) se efectuó reemplazando durante la síntesis una determinada proporción de los átomos de calcio por átomos de hierro, empleando dos fuentes de este metal, i)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , el cual fue preparado por precipitación química, utilizando como precursores, cloruro de hierro e hidróxido de sodio, y ii) directamente con  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , en donde el rango de reemplazo molar de átomos de calcio por átomos de hierro, para ambas modificaciones, varió desde 10% a 50%. La síntesis se llevó a cabo en un reactor cerrado de vidrio como lo muestra la **Figura 1**, el cual permite velocidades de agitación por sobre los 2000 rpm.



**Figura 1.** Síntesis de los silicatos de calcio modificados con  $\text{FeCl}_3$ .

En una primera etapa se mezcló el hidróxido de calcio con los compuestos contenedores de hierro en agua destilada, mezcla a la cual se le añadió posteriormente una solución de HCl 33%, lo que permite una mejor integración de la lechada de cal,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , en el medio de reacción. A continuación se agregó rápidamente la solución de silicato de sodio junto a una fracción adicional de agua destilada, procediéndose a aumentar la agitación en el reactor durante 5 minutos, de modo de asegurar un contacto íntimo entre todos los reactantes, lo cual permitió la precipitación inmediata de los silicatos deseados. Posteriormente, se disminuyó la agitación mecánica a 1500 rpm, manteniendo la velocidad constante durante 2 horas. Finalmente, la mezcla se filtró al vacío hasta obtener una torta húmeda tal como se presenta en la **Figura 2**, la cual es lavada con etanol para luego proceder finalmente a secarla durante 1 día a  $110^\circ\text{C}$ , obteniéndose así un producto final al estado de polvo tal como se observa en la **Figura 3**.



**Figura 2.** Formación de la torta húmeda de silicatos modificados con  $\text{FeCl}_3$ .



**Figura 3.** Obtención de silicatos modificados con  $\text{FeCl}_3$  al estado de polvo.

#### **4.2.2 Síntesis de silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Al(III).**

La síntesis de los silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Al(III) ( $\text{AlNanoCSH}$ ) se realizó mediante el reemplazo parcial de los átomos de calcio por átomos de aluminio, utilizando para ello un reactor de vidrio como el que se observa en la **Figura 4**. En estos experimentos, el rango de reemplazo molar de átomos de calcio por átomos de aluminio varió desde un 10% al 50%. Con el propósito de comparar su respuesta a la modificación con aluminio en el silicato y verificar cuál de éstas fuentes de este metal es la que presenta mayor capacidad para desplazar los átomos de calcio y pasar a formar parte de la nano-estructura del silicato, se utilizaron dos fuentes diferentes de este metal, policloruro de aluminio (PAC)  $[\text{Al}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_3]$  y aluminato de sodio  $[\text{NaAlO}_2]$ . La ruta de síntesis efectuada es la misma descrita en la sección 4.2.1, variando solamente el elemento químico a sustituir, incluyendo las etapas finales de filtrado, lavado y secado.



**Figura 4.** Síntesis de los silicatos de calcio modificados con PAC.

### **4.3 Caracterización de los adsorbentes modificados.**

#### **4.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y tamaño de partículas.**

Esta técnica permite la observación y caracterización superficial de los adsorbentes, siendo posible obtener datos importantes como la forma y estructura de los sólidos obtenidos. Se complementa este análisis con la determinación de la distribución de tamaño de partícula, la cual se realizó un equipo Malvern Mastersizer.

#### **4.3.2 Análisis mediante difracción de rayos X.**

Para obtener información sobre las características cristalográficas y morfológicas de los adsorbentes se utilizó un Difractómetro de Rayos X marca Bruker D8 Advance. Este ensayo permite determinar la eventual cristalinidad o amorfismo de los sólidos obtenidos.

#### **4.3.3 Análisis de porosimetría.**

Este análisis permite conocer aspectos físicos de los adsorbentes y propiedades de porosimetría, incluida la medición de su área superficial específica y el diámetro y volumen de poro. Para ello, se utilizó un equipo Micromeritics ASAP a 77 K y 1 atmósfera de presión, que permite ensayos de porosimetría BET mediante sorptometría de N<sub>2</sub>.

#### **4.3.4 Análisis Infrarrojo y Mediante Calorimetría Diferencial de Barrido**

Muestras de los silicatos nano-estructurados modificados con Fe(III) y Al(III) fueron sometidas a análisis de espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). Los análisis FTIR fueron realizados mezclando y moliendo el adsorbente sólido con KBr en un equipo Bruker-FTIR IFAS 55 en el rango entre 400-4000 cm<sup>-1</sup>. Los análisis mediante DSC se realizaron empleando el equipo Perkin Elmer 6000.

#### **4.3.5 Análisis químico.**

Para conocer la composición de hierro y calcio presente en los silicatos modificados, se realizó una digestión ácida que no requirió de temperatura. En un matraz *Erlenmeyer* se agregó 50 mg de cada adsorbente y luego se le adicionó 20 mL de HCl

37% y 20 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, se dejó en reposo durante 2 días bajo campana hasta la completa disolución del adsorbente. Una vez cumplido este tiempo, la fase resultante se diluyó en un matraz de aforo de 500 mL, para finalmente ser analizado por espectrofotometría de absorción atómica de llama. El contenido de silicio fue determinado mediante análisis elemental.

#### **4.3.6 Estabilidad química.**

Este estudio es fundamental para conocer la estabilidad química de los adsorbentes en un rango amplio de acidez, sin que se produzca la disolución de ellos. Esto permite definir en qué rango de pH es factible utilizarlos, sin que se observe la liberación de calcio y hierro de la nano-estructura hacia la solución acuosa con los cuales se contactan. Es un análisis muy importante pues estos adsorbentes están diseñados para ser aplicados en el tratamiento de soluciones acuosas ácidas de mina. Un exceso de acidez podría no sólo facilitar la disolución de parte del adsorbente, sino al menos la pérdida de su nano-estructura.

Se prepararon soluciones acuosas a diferentes pH, en el rango entre pH 1 hasta pH 6. 25 mL de estas soluciones fueron contactadas con 100 mg de cada adsorbente en matraces *Erlenmeyer*, los cuales fueron colocados en un agitador orbital tipo *shaker* por un tiempo de 24 horas a 25°C y 150 rpm. El contenido de calcio y hierro en las soluciones acuosas después del contacto se cuantificó mediante absorción atómica de llama.

#### 4.4 Experimentos de adsorción de iones arseniatos y sulfatos.

Se realizaron diversos experimentos de adsorción arseniatos [As(V)] y sulfatos [SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>] desde soluciones acuosas ácidas contactando en reactores, diferentes masas de los adsorbentes preparados mediante modificación con hierro y aluminio, con un volumen determinado de las soluciones acuosas contenedoras de los iones contaminantes. Se estudió el efecto de diversas variables que afectan la remoción de estos iones, las que se detallan más adelante. En todos los casos, una vez concluidos los experimentos de adsorción, se procedió a separar los adsorbentes cargados con los contaminantes removidos de la solución acuosa tratada, mediante filtración convencional. El contenido de arsénico se cuantificó mediante espectrofotometría de absorción atómica en el equipo Perkin Elmer modelo PinAAcle 900F empleando una llama aire/acetileno. El contenido inicial y final de sulfato en las fases acuosas se cuantificó mediante un método turbidimétrico con BaCl<sub>2</sub> [41]. A su vez, la acidez de las soluciones acuosas se determinó mediante un medidor de pH Marca JENWAY, modelo 3515, provisto de un electrodo Ag/AgCl de vidrio con sensor de temperatura.

Específicamente, en la mayor parte de los experimentos de remoción de arsénico como arseniatos As(V) con los nano-silicatos modificados con Fe(III), se contactaron 200 mg del adsorbente con 25 mL de la solución acuosa contenedora de la especie a remover, los cuales fueron dispuestos en un agitador orbital tipo *shaker* a una velocidad constante de 150 rpm durante 2 horas a una temperatura de 25°C.

A su vez, en los experimentos de adsorción de iones sulfato desde soluciones acuosas ácidas, se pusieron en contacto en matraces *Erlenmeyer*, 300 mg del adsorbente

en el caso de los modificados con policloruro de aluminio, y 400 mg para el caso de los modificados con aluminato de sodio, en ambos casos con un volumen de 25 mL de la solución acuosa contenedora de la especie a remover, los cuales fueron dispuestos en el agitador orbital (*shaker*) a una velocidad constante de 150 rpm durante 6 horas para los modificados con PAC y 12 horas para los modificados con  $\text{NaAlO}_2$ , ambos a una temperatura de 25°C.

En los experimentos de adsorción y con el propósito de verificar el efecto de las principales variables que afectan el proceso, se estudió la influencia de las siguientes variables: porcentaje de reemplazo molar de Fe o Al por átomos de calcio en la estructura del silicato, pH inicial de la fase acuosa y la masa de adsorbente utilizada.

#### **4.4.1 Efecto del % de modificación molar de átomos de Ca por Fe y Al.**

Poder establecer una estequiometría clara en la reacción de síntesis de los silicatos de calcio nano-estructurados, modificados o no, es bastante complejo. Entre otras cosas, pues al emplear como fuente de silicatos una solución de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , es posible encontrar especies polimerizadas de silicatos y sílices poli-hidratadas. Se suma a este hecho que en el medio de reacción, existe y se ha detectado la formación de varias especies de silicatos de calcio, en función de la proporción entre la sílice y las moléculas de agua participantes en el proceso. Por tanto, para efectos de estudiar la razón apropiada de modificación del calcio por hierro y, aluminio, y al no tener certeza de la molecularidad y estequiometría de los adsorbentes formados, se realizaron experimentos de síntesis en los cuales se varió el reemplazo molar de Ca(II) por Fe(III) y Al(III) en un rango variable entre 10% al 50%, rango amplio que aseguraba no afectar en demasía la nano-estructura del adsorbente,

como se había determinado en estudios anteriores [38,39]. La morfología de los sólidos obtenidos y sus características estructurales se utilizaron para determinar la razón de modificación apropiada.

#### **4.4.2 Efecto del pH de la solución acuosa sobre la adsorción de las especies contaminantes**

Los drenajes ácidos de mina en general, tal como su nombre lo indica, son aguas de elevada acidez, cuyo rango de pH puede variar entre 1 a 6 y en casos excepcionales, ser aún más ácidos, dependiendo de la ley en depósitos sulfurados polimetálicos existentes alrededor de los yacimientos de valor económico. Es por ese motivo que el estudio de pH se realizó bajo esas condiciones, siendo así posible reproducir en laboratorio las condiciones propias de un DAM. Este rango de acidez es propio también de la mayor parte de los efluentes mineros de plantas metalúrgicas.

Con el propósito de analizar el eventual efecto de la acidez de la solución acuosa a tratar sobre el grado de adsorción de las especies a remover, se efectuaron diversos experimentos de adsorción, variando el pH inicial de la fase acuosa a tratar en un rango entre 2 y 6. Después de cada experimento se procedió también a medir el pH de equilibrio, junto con determinar los contenidos de las especies a remover en las soluciones acuosas resultantes denominadas comúnmente “refinos”, y poder compararlos con los determinados en la solución acuosa inicial. El efecto del pH de la solución acuosa a tratar es también de gran importancia, pues afecta la especiación química de los distintos contaminantes, lo que podría relacionarse con la mayor o menor eficiencia del proceso de adsorción.

#### **4.4.3 Efecto de la masa de adsorbente empleado en los experimentos de adsorción**

Con el propósito de estudiar el efecto sobre la eficiencia de la adsorción, y también para poder calcular “capacidades de carga” de los contaminantes por parte de los adsorbentes, expresada como masa de adsorbato/masa de adsorbente, se realizaron múltiples experimentos de adsorción en *batch*, contactando en diferentes condiciones de acidez, determinados volúmenes de solución acuosa con masas variables de adsorbente, la cual se varió en un rango entre 50 mg hasta 400 mg. Las fases acuosas resultantes se cuantificaron de acuerdo a la forma anteriormente descrita. El % de las especies removidas (arseniatos y sulfatos) en la fase sólida, se determinó mediante balance de masa a partir de sus concentraciones en las fases acuosas iniciales y la de los refinós.

#### **4.4.4 Estudio preliminar de selectividad de adsorción**

Para obtener información preliminar respecto a la selectividad que los adsorbentes pudiesen presentar frente a diversas especies iónicas, se diseñaron varios experimentos en los cuales se empleó una solución acuosa que contenía además de aniones arseniatos y sulfatos, determinadas concentraciones de los iones Cu(II), Cd(II) y Zn(II), comunes de encontrar en aguas de mina [42]. Si bien es interesante estudiar la selectividad de adsorción pensando en recuperar eventualmente alguno de los iones con valor económico, también es preciso señalar que si el objetivo es descontaminar en general aguas de mina, lo ideal es que los adsorbentes remuevan en forma simultánea varias especies iónicas distintas, tanto aniónicas como catiónicas, además de ayudar a remover las partículas sólidas finas en suspensión, muchas veces de naturaleza coloidal.

Las pruebas de selectividad de adsorción con silicatos de calcio modificados con hierro se realizaron empleando una solución multielemental que contenía 50 mg/L de arsénico y 100 mg/L de Cu(II), Cd(II) y Zn(II). 25 mL de esta solución fue puesta en contacto con 200 mg del adsorbente modificado en un agitador orbital tipo *shaker* a 25°C por un tiempo de 2 horas. Muestras del refino obtenido se extrajeron para determinar la cantidad adsorbida de cada especie, mediante espectrofotometría de absorción atómica.

Las prueba de selectividad de adsorción para silicatos de calcio modificados con aluminio se realizaron en forma análoga a como se efectuaron aquellas con silicatos modificados con hierro, es decir se preparó una solución multielemental en un matraz de aforo de 500 mL, la cual contenía 2000 mg/L de sulfatos y 100 mg/L de Cu(II), Cd(II) y Zn(II). En el caso de los experimentos con silicatos modificados con Al mediante policloruro de aluminio (PAC), se utilizaron 300 mg del adsorbente y para el silicato de calcio nanoestructurado modificado con aluminato de sodio, se emplearon 400 mg del sólido adsorbente, en ambos casos contactados con 25 mL de la solución acuosa inicial. Todos los experimentos de adsorción se realizaron un agitador orbital tipo *shaker* a 25°C por un tiempo de 6 horas para los silicatos modificados con PAC y de 12 horas para los modificados con NaAlO<sub>2</sub>. El contenido de las especies iónicas en las fases acuosas iniciales y en los refinados se determinó mediante las metodologías anteriormente explicadas.

#### 4.5 Estudio de equilibrio de adsorción.

Con el propósito de conocer el comportamiento de equilibrio de adsorción de los compuestos sintetizados, información que es muy útil para un posterior diseño de un proceso a mayor escala, se realizaron varios experimentos de equilibrio en los cuales se varió la concentración de las especies iónicas en la soluciones de alimentación, manteniendo constante la masa de adsorbente y la acidez de la fase inicial.

Dentro de las isothermas utilizadas para describir el proceso de equilibrio de adsorción se encuentra el conocido modelo de Langmuir que representa una isoterma de adsorción teórica en monocapa sobre una superficie homogénea, el cual supone que todos los calores de adsorción son de igual magnitud. Una vez saturados los sitios activos de adsorción en la monocapa, la adsorción se detiene y finaliza [43] [44]. Este modelo se describe mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

donde  $C_e$  es la concentración del contaminante (arsénico o sulfatos) en el equilibrio expresada en  $mmol/L$ ,  $q_e$  indica la cantidad del contaminante adsorbida en el equilibrio expresada en  $mmol/g$ ,  $q_m$  es la capacidad de carga máxima del adsorbato en  $mmol/g$  y  $K_L$  es la constante de Langmuir relacionada con la afinidad del material adsorbente por el adsorbato la cual queda expresada en  $L/mmol$ .

El modelo de Freundlich es un modelo empírico que describe la adsorción en forma de multicapas, y que los calores de adsorción son dependientes del grado de

ocupación de los sitios activos de la adsorción [43] [44]. Este modelo se describe de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

en la cual  $q_e$  representa la concentración del contaminante en el equilibrio ( $mmol/L$ ),  $K_f$  es la constante de Freundlich que se relaciona con la capacidad de adsorción expresada en  $L/mmol$ ,  $n$  está relacionada con la intensidad de adsorción y  $C_e$  es la concentración del contaminante en el refino en  $mmol/L$ .

A su vez, el modelo de Redlich y Peterson corresponde a un modelo híbrido que incluye las características tanto de las isothermas de Langmuir como la de Freundlich en una única ecuación [43] [44] [45], de acuerdo a la siguiente expresión:

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^g} \quad (7)$$

donde  $K_{rp}$  representa una constante del modelo de Redlich-Peterson, expresada en  $L/mmol$ ,  $a_{rp}$  corresponde a otra constante del modelo expresada en  $L/mmol$ ,  $C_e$  es la concentración residual del contaminante en el refino ( $mmol/L$ ),  $q_e$  representa la concentración del contaminante adsorbida en el equilibrio ( $mmol/L$ )<sup>g</sup>, y  $g$  corresponde al exponente del modelo, cuyos valores teóricamente están limitados entre 0 y 1. Cuando el valor de  $g$  en la ecuación se aproxima a 1, el modelo se comporta como en la isoterma de Langmuir, y cuando se aproxima a 0, el modelo se aproxima a la ley de Henry.

#### **4.5.1 Pruebas de equilibrio de adsorción con nano-silicatos modificados con hierro (FeNanoCSH).**

Los experimentos de equilibrio de adsorción fueron realizados en *batch*, utilizando matraces *Erlenmeyer* a 25°C, dispuestos en un agitador orbital con baño termostático durante 2 horas y a una velocidad de 150 rpm, en el cual se contactaron 200 mg del adsorbente con 25 mL de la solución de alimentación contenedora de especies arsenicales. Se varió la concentración del ion arseniato de la solución de alimentación en un rango entre 50 mg/L y 800 mg/L, y cuyo pH inicial se ajustó con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 97% a un valor de pH 2, condición de acidez similar a muchas aguas de mina.

#### **4.5.2 Pruebas de equilibrio de adsorción con nano-silicatos modificados con aluminio (AlNanoCSH).**

Estos experimentos se realizaron de la misma manera que en el punto anterior, con la diferencia que para este estudio de equilibrio de adsorción de remoción de iones sulfatos con los silicatos de calcio nano-estructurado modificados con policloruro de aluminio, se utilizaron 300 mg del adsorbente, los cuales fueron contactados con 25 mL de la solución de alimentación. Las concentraciones del anión sulfato en la solución de alimentación variaron entre 600 mg/L y 7000 mg/L, concentraciones muy superiores a la de los iones arseniatos dada su habitual mayor concentración en aguas de mina. La acidez de estas soluciones se ajustó con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 97% a un valor de pH 4.

A su vez, en los experimentos de equilibrio de adsorción de iones sulfatos con los silicatos modificados con aluminato de sodio se emplearon 400 mg del adsorbente, los cuales fueron contactados con 25 mL de la solución acuosa de alimentación. Las

concentraciones de sulfato en la solución de alimentación variaron desde 200 mg/L hasta 4000 mg/L, teniendo todas un pH inicial de 4,0 ajustado con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 97%.

#### **4.6 Estudio de cinética de adsorción**

Junto a los estudios de equilibrio de adsorción, es también necesario estudiar la cinética del proceso de adsorción. La información que se obtenga es de mucho valor para poder comprender el mecanismo de adsorción y para poder también escalarlo a nivel de proceso piloto. En estos experimentos se estudió el avance de la adsorción de las especies contaminantes con el adsorbente nano-silicatado en función del tiempo.

En particular en lo relativo al estudio desarrollado en esta Tesis concerniente a la adsorción de especies contaminantes desde aguas ácidas con los compuestos FeNanoCSH y AlNanoCSH, se procedió a desarrollar varios experimentos cinéticos estudiando la adsorción en función del tiempo, y cuyos resultados experimentales fueron analizados mediante dos modelos cinéticos, pertinentes a este tipo de estudio: el modelo cinético de pseudo-primer-orden y el modelo de pseudo-segundo-orden. Ambos modelos están basados en la reacción química y en la capacidad adsorbente de los compuestos utilizados. Muchos autores han propuesto diferentes modelos de velocidad de adsorción que explican los resultados al emplear adsorbentes sintéticos [46-48], modelos que consideran la adsorción como un proceso de transferencia de masa acompañado de reacción química, y que incluyen la difusión del adsorbato desde la fase acuosa hacia superficie externa del adsorbente seguida de la reacción química entre el adsorbente y el adsorbato [49].

a) Modelo cinético de pseudo-primer-orden.

Está basado en la expresión de Lagergren de pseudo-primer-orden [50], que considera la capacidad de adsorción del sólido, la cual se puede expresar de la siguiente manera:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (8)$$

Integrando esta ecuación de primer orden y considerando las siguientes condiciones de borde (a  $t=0$   $q=0$  y a  $t=t$   $q=qt$ ) se obtiene la siguiente ecuación:

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (9)$$

donde  $qt$  y  $qe$  representan la cantidad de metal adsorbido en el equilibrio y a tiempo  $t$  (*minutos*), respectivamente y expresados en *mg metal adsorbido/g adsorbente* y  $k_1$  corresponde a la constante cinética de pseudo-primer-orden ( $\text{min}^{-1}$ ).

b) Modelo cinético de pseudo-segundo-orden.

El modelo de pseudo-segundo-orden está basado más en la capacidad de adsorción del adsorbente sólido que en la concentración del metal en la fase acuosa a tratar y describe la adsorción en forma cuadrática. Este modelo predice el comportamiento de adsorción durante todo el proceso. Si efectivamente la velocidad de adsorción se rige por un mecanismo de pseudo-segundo orden, la ecuación cinética de quimiosorción se puede expresar de la siguiente forma [50]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

donde  $q_e$  y  $q_t$  representan también la cantidad de metal adsorbido en el equilibrio y a tiempo  $t$  (*minutos*), respectivamente y expresados en *mg metal adsorbido/g adsorbente*, correspondiendo  $k_2$  a la constante cinética de pseudo-segundo-orden expresada en *g/mg.min*. La fuerza motriz del proceso es  $(q_e - q_t)$ , la cual depende del número de sitios activos y vacantes para la adsorción, los cuales van desapareciendo en el tiempo. Después de integrar la ecuación 16 y utilizando las mismas condiciones de borde que en el anterior modelo (a  $t=0$   $q=0$  y a  $t=t$   $q=q_t$ ) se obtiene la siguiente relación:

$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t} \quad (11)$$

En el cálculo de los parámetros del modelo, esta ecuación fue utilizada sin linealizarla, analizando los datos experimentales a través de cálculo por iteración y determinándose también el valor de  $\chi^2$ , propio de estos modelos no-lineales y los cuales representan el error entre el valor experimental observado y el valor obtenido por el modelo [50]. Obviamente, mientras menor es el valor de  $\chi^2$ , mayor es la correlación entre ambos valores.

#### **4.6.1 Cinética de adsorción con nano-silicatos modificados con hierro (FeNanoCSH).**

Los experimentos cinéticos se realizaron en *batch* utilizando matraces *Erlenmeyer* a 25°C inmersos en un agitador orbital con baño termorregulado a una velocidad de 150 rpm, en el cual se contactaron 200 mg del adsorbente con 25 mL de una solución de alimentación cuya composición en arseniatos se estableció en 50 mg/L y en 200 mg/L.

Al final de los experimentos se procedió a separar el adsorbente que contenía el As(V) removido de la solución acuosa de refino obtenida. La cantidad de ion adsorbido se calculó mediante balance de masa entre su contenido en la solución acuosa inicial y la residual en el refino.

#### **4.6.2 Cinética de adsorción con nano-silicatos modificados con aluminio (AlNanoCSH).**

Se siguió el mismo procedimiento del punto anterior, pero variando ciertas condiciones. Para los silicatos modificados con aluminio empleando policloruro de aluminio, se utilizó en todos los experimentos 300 mg del adsorbente y para los silicatos modificados con aluminato de sodio se emplearon 400 mg, siendo contactados en ambos casos con 25 mL de la solución de alimentación cuyo contenido en sulfatos fue establecido en 2000 mg/L. Análogamente, la cantidad de iones sulfato adsorbido en el adsorbente nano-silicatado se calculó mediante balance de material del anión entre su concentración en la solución inicial y la medida en el refino resultante.

## **5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **5.1 Síntesis de los adsorbentes nano-estructurados modificados.**

#### **5.1.1 Síntesis de silicatos nano-estructurados modificados con hierro.**

La síntesis de los silicatos de calcio nano-estructurados modificados con ambas fuentes de Fe, FeNanoCSH, se efectuó como se describe en la sección 4.2.1. Se realizaron diversos experimentos de síntesis manteniendo constante una alta velocidad de agitación

(1500 rpm) durante la reacción entre la mezcla de hidróxido de calcio con la fuente de hierro y el silicato de sodio líquido. Posteriormente, la mezcla se dejó decantar en la solución madre durante 1 día, luego se filtró al vacío y se lavó con etanol obteniendo una torta húmeda que fue secada durante 24 horas a 110°C, obteniéndose un producto final en estado de polvo. Se realizaron diferentes experimentos de síntesis en los que se varió la relación molar de los átomos de Fe y Ca, tomando como base de cálculo 0,24 moles de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  y 0,2 moles de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . A partir de este último valor, se procedió a reemplazar en forma incremental 0,02 moles de la base de calcio por cada 0,02 moles de ambas fuentes de hierro, hasta alcanzar un reemplazo del 50% que corresponde a una síntesis en las cuales se empleó 0,1 moles de Ca y 0,1 moles de hierro. En todos los casos estos valores corresponden a contenidos molares de Ca y Fe (iones gramos), no de la sal o el hidróxido, tanto cuando el reemplazo se realizó con  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como cuando se efectuó con  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , tal como se presenta en las **Tabla 1** y **Tabla 2**, respectivamente.

**Tabla 1.** Relaciones molares utilizadas para los experimentos de síntesis de n-silicatos de calcio modificados con  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Silicato de Calcio	$\text{Ca}(\text{OH})_2$		$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	
	moles	g	moles	g	moles	g
<b>Sin modificar</b>	0,20	14,81	-	-	0,24	29,29
<b>Modificado con 10%</b>	0,18	13,33	0,02	5,40	0,24	29,29
<b>Modificado con 20%</b>	0,16	11,85	0,04	10,81	0,24	29,29
<b>Modificado con 30%</b>	0,14	10,37	0,06	16,21	0,24	29,29
<b>Modificado con 40%</b>	0,12	8,89	0,08	21,62	0,24	29,29
<b>Modificado con 50%</b>	0,10	7,40	0,10	27,03	0,24	29,29

**Tabla 2.** Relaciones molares utilizadas para los experimentos de síntesis de n-silicatos de calcio modificados con Fe(OH)<sub>3</sub>.

Silicato de Calcio	Ca(OH) <sub>2</sub>		Fe(OH) <sub>3</sub>		Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	
	moles	g	moles	g	moles	g
<b>Sin modificar</b>	0,20	14,81	-	-	0,24	29,29
<b>Modificado con 10%</b>	0,18	13,33	0,02	2,13	0,24	29,29
<b>Modificado con 20%</b>	0,16	11,85	0,04	4,27	0,24	29,29
<b>Modificado con 30%</b>	0,14	10,37	0,06	6,41	0,24	29,29
<b>Modificado con 40%</b>	0,12	8,89	0,08	8,54	0,24	29,29
<b>Modificado con 50%</b>	0,10	7,40	0,10	10,68	0,24	29,29

El rango de reemplazo de átomos de calcio por hierro entre el 10% y el 50 % se determinó con el propósito de mantener la nano-estructura del adsorbente, el cual está químicamente asociado a la especie mineral wollastonita (CaSiO<sub>3</sub>) y a silicatos hidratados. Ambos compuestos de Fe se probaron con el propósito de comparar los productos resultantes y de identificar un proceso de modificación efectivo. En general, los rendimientos de síntesis fueron altos y la reacción química que la rige muy eficiente y reproducible. La reacción de los iones Ca(II) con el silicato soluble y los iones Fe(III) produjo precipitados que se formaban muy rápidamente, siendo ellos muy insolubles y amorfos. Los sólidos obtenidos resultaron ser tixotrópicos lo que se traduce en una aglomeración de partículas [51]. Borrman et al, co-investigador internacional de esta línea de investigación en nuestro laboratorio, basado en análisis espectroscópicos han propuesto para este tipo de compuestos adsorbentes, una estructura consistente en esqueleto de silicatos con platos de un espesor de alrededor de 2 a 10 nm,

correspondientes a unidades repetidas de tetraedros de silicatos con iones calcio y grupos silanoles sobre su superficie, los cuales actuarían como sitios de enlace o sitios de nucleación [40]. Se observó que la unidad base predominante en la estructura corresponde efectivamente a wollastonita. Esta especie silicatada corresponde a la forma mineral de silicatos de calcio encontrada en la naturaleza, sin embargo, en particular en Chile no es abundante y es compleja y costosa de explotar. Dos observaciones se pueden deducir de los resultados de la síntesis de estos adsorbentes modificados con hierro. Primero, el uso de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  condujo a la obtención de mejores productos que cuando se empleó  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . El adsorbente en base a la sal de hierro resultó ser efectivamente un sólido muy impalpable y de color rojo-anaranjado, en el cual el Fe aparece estar dispersado homogéneamente en toda la estructura del silicato. Lo segundo es que existe un límite para el reemplazo de calcio por iones  $\text{Fe}(\text{III})$ . Dicho límite es aproximadamente un 10% molar, el cual asegura una gran área superficial. Cuando se empleó un % de reemplazo de Fe superior a este valor, se obtenía un sólido duro y quebradizo, el cual además presentó una menor capacidad de adsorción hacia las especies iónicas estudiadas en este trabajo. Se piensa que el exceso de hierro durante la síntesis tendería a formar  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  sobre la superficie de la estructura del silicato y no se integraría a él, comprometiendo así la formación de las unidades estructurales bases y polimerizadas del adsorbente mencionadas anteriormente.

Como es de esperar, durante la síntesis de los diversos silicatos, a partir de la solución de silicato de sodio líquido,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y los compuestos de hierro, un gran número de diferentes productos de síntesis puede ser esperado. Es probable que varias reacciones

ocurran en paralelo, dado que la fuente de especies silicatadas corresponde a una mezcla. Las soluciones de silicato de sodio contienen normalmente oligómeros de silicatos y dióxido de silicio con diferentes largos de cadena junto a iones sodio y a una variedad de especies mixtas entre ambas especies de silicio. Si una especie adicional como Fe(III) se introduce en la ya compleja reacción de la mezcla de óxidos de silicio y silicatos con el hidróxido de calcio, es muy probable que el silicato nano-estructurado modificado posea aún una mayor variedad de grupos funcionales, tales como átomos de hierro y calcio superficiales, grupos hidroxilos y silanoles, y en sus unidades bases y en las polimerizadas. Esto hace muy difícil estimar un rendimiento de síntesis de las reacciones químicas realizadas y aumenta la importancia de establecer las propiedades generales de los adsorbentes y la determinación de sus capacidades de adsorción. Sin embargo, las reacciones que a continuación se indican, serían aquellas de las más probables, pero no las únicas, incluyendo la formación de las sales dobles:



De acuerdo con estas reacciones, en las cuales se obtendrían 1 mol de la respectiva sal de hierro y calcio, a partir de un ion-gramo de Fe(III) y Ca(II) y los moles de iones hidroxilos, fue posible estimar un muy alto rendimiento aparente de síntesis y modificación.

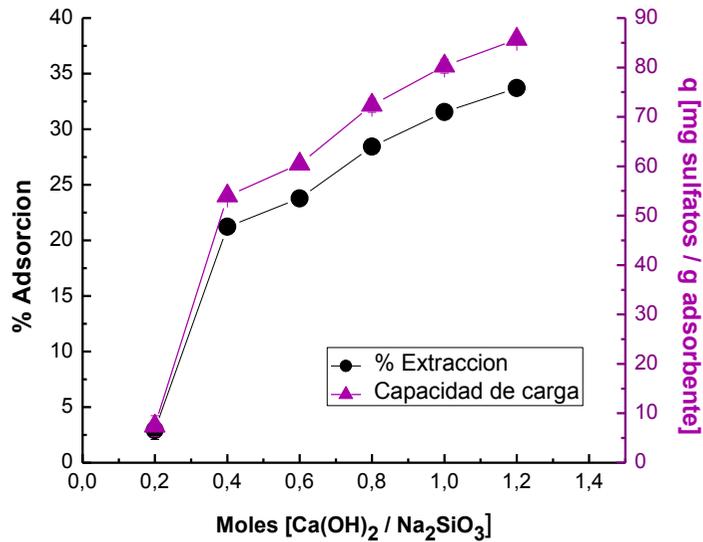
### 5.1.2 Síntesis de silicatos nano-estructurados modificados con aluminio.

La síntesis de los silicatos de calcio nano-estructurados modificados con aluminio, AlNanoCSH, se realizó tanto con policloruro de aluminio (PCA) y con aluminato de sodio ( $\text{NaAlO}_2$ ), manteniendo en general los procedimientos experimentales descritos en la sección 4.2.2. En todos ellos se empleó una alta velocidad de agitación (1500 rpm) de forma de asegurar un buen contacto entre el hidróxido de calcio, la fuente de aluminio y el silicato de sodio líquido. La precipitación es prácticamente instantánea, tras lo cual la mezcla se dejó sedimentar durante 1 día, luego se filtró al vacío y se lavó con etanol obteniéndose una torta húmeda que fue secada durante 24 horas a 110 °C. El producto final correspondió a un sólido impalpable muy fino.

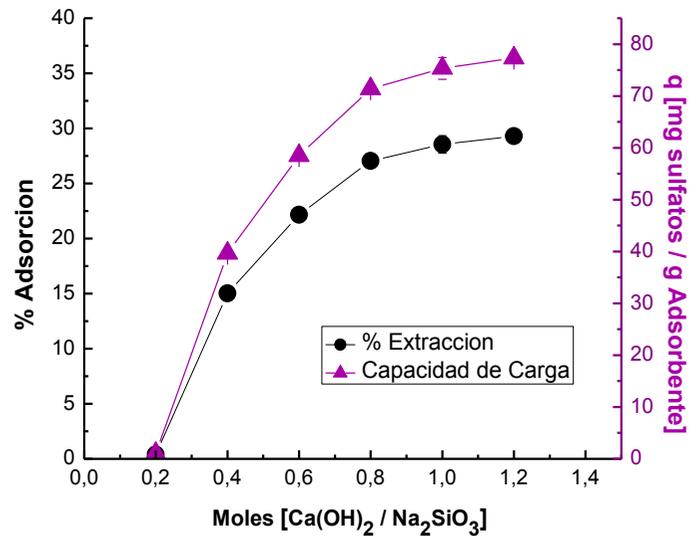
Como se ha indicado anteriormente, el objetivo principal de procurar la modificación de átomos de calcio por aluminio en el silicato, es obtener un adsorbente que presente mejoradas propiedades para remover iones sulfatos desde aguas ácidas, un problema aún no resuelto en el manejo de aguas de mina. La adsorción se basa en la obtención de la sal básica de calcio y aluminio, sulfoaluminato de calcio, conocida industrialmente como “etringita”, y cuya fórmula más aceptada es  $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ . Este compuesto es muy insoluble y estable que asegura su disposición adecuada en tranques de relave de desechos sulfatados.

Por no poseer información previa respecto a la relación molar que pudiese asegurar tanto una buena capacidad de carga de iones sulfatos como un adecuado % de adsorción de este anión por parte de este adsorbente modificado con Al(III), se procedió previamente a realizar un estudio respecto a qué relación en moles de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y silicato

de sodio líquido durante la síntesis del adsorbente sin modificar, permitirían generar un compuesto que presentase una eficiente remoción de  $\text{SO}_4^{2-}$ , dada una determinada concentración del anión en la solución acuosa a tratar, la cual fue fijada en estos experimentos en 2000 mg/L. En la **Figura 5** y **Figura 6** es posible observar que a medida que se aumenta la molaridad de ambos reactivos, pero manteniendo siempre prácticamente una relación molar 1:1 entre  $\text{Ca}(\text{OH})_2:\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , aumenta naturalmente tanto la capacidad de adsorción de sulfatos como la capacidad de carga del anión. Sin embargo, se observa también que estas variables tienden a alcanzar un máximo cuando se utilizaron 0,8 moles de cada uno de los reactantes.



**Figura 5.** Estudio de variación de moles para modificación con PAC.



**Figura 6.** Estudio de variación de moles para modificación con  $\text{NaAlO}_2$ .

Debido a esto, se fijó este valor para el diseño de los experimentos de síntesis de los silicatos de calcio nano-estructurados modificados con aluminio, tomando como base 0,8 moles (Ca + Al), empleando ambas fuentes de Al(III). En particular, se procedió a realizar experimentos de síntesis en los que se varió la relación molar de los átomos de Al y Ca, tomando como base de cálculo 0,84 moles de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  y 0,8 moles de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , es decir prácticamente una relación molar 1:1 entre ambos reactivos. A partir de este último valor, se procedió a reemplazar en forma incremental 0,08 moles de hidróxido de calcio por cada 0,08 moles de ambas fuentes de aluminio, hasta alcanzar un reemplazo del 50% que corresponde a una síntesis en las cuales se empleó 0,4 moles de calcio y 0,4 moles de aluminio. Los valores indicados corresponden a contenidos molares de Ca y Al (iones gramos), no de la sales contenedoras de Al.

En las **Tabla 3** y **Tabla 4** se presentan las relaciones molares empleadas en cada uno de los experimentos, al utilizar policloruro de aluminio y aluminato de sodio, respectivamente.

Al igual que en los experimentos de modificación con Fe, el objetivo de estos experimentos residía en establecer el adsorbente que presentase la mayor capacidad de carga de iones sulfato, sin perder su nano-estructura. También se observó que la reacción de síntesis era muy eficiente y reproducible, obteniéndose también sólidos muy insolubles y amorfos.

**Tabla 3.** Relaciones utilizadas para la modificación con PAC.

Silicato de Calcio	Ca(OH) <sub>2</sub>		PAC		Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	
	moles	g	moles	g	moles	g
<b>Sin modificar</b>	0,80	59,27	-	-	0,84	102,53
<b>Modificado con 10%</b>	0,72	53,34	0,08	16,92	0,84	102,53
<b>Modificado con 20%</b>	0,64	47,41	0,16	33,84	0,84	102,53
<b>Modificado con 30%</b>	0,56	41,49	0,24	50,76	0,84	102,53
<b>Modificado con 40%</b>	0,32	35,56	0,32	67,68	0,84	102,53
<b>Modificado con 50%</b>	0,40	29,63	0,40	84,60	0,84	102,53

**Tabla 4.** Relaciones utilizadas para la modificación con aluminato de sodio.

Silicato de Calcio	Ca(OH) <sub>2</sub>		NaAlO <sub>2</sub>		Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	
	moles	g	moles	g	moles	g
<b>Sin modificar</b>	0,80	59,27	-	-	0,84	102,53
<b>Modificado con 10%</b>	0,72	53,34	0,08	6,55	0,84	102,53
<b>Modificado con 20%</b>	0,64	47,41	0,16	13,11	0,84	102,53
<b>Modificado con 30%</b>	0,56	41,49	0,24	19,67	0,84	102,53
<b>Modificado con 40%</b>	0,48	35,56	0,32	26,23	0,84	102,53
<b>Modificado con 50%</b>	0,40	29,63	0,40	32,78	0,84	102,53

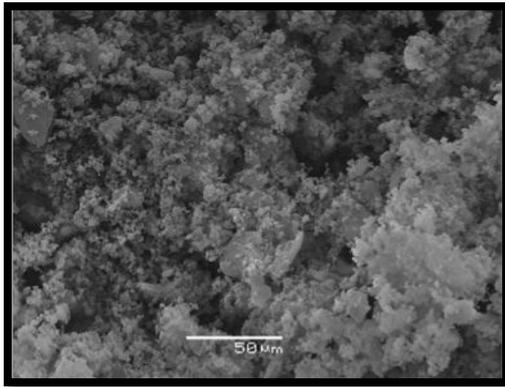
La estructura es análoga a la observada para la modificación con Fe, pero en la cual ocurre una modificación parcial de los átomos de Ca por Al. En este caso, ambos tipos de adsorbentes, modificados con PAC y  $\text{NaAlO}_2$ , se compararon posteriormente en base a sus propiedades de adsorción, sin embargo se observa que también existe un límite de reemplazo de Ca por Al, al ir perdiéndose la nano-estructura a mayores contenidos de aluminio, sobre el 20% para el caso del empleo de PAC y 10% en el caso del uso de  $\text{NaAlO}_2$ . Es razonable pensar también que un exceso de aluminio durante la síntesis tendería a formar  $\text{Al(OH)}_3$  sobre la superficie del silicato, no integrándose al adsorbente, sino sólo como un depósito superficial y por tanto inestable. Del mismo modo, y considerando que la síntesis sigue prácticamente la misma ruta que en el caso de la modificación con hierro, es obvia también en este caso la formación de un gran número de productos de síntesis, contenedoras en este caso de determinadas cantidades de aluminio. Esto imposibilita la determinación del rendimiento de las síntesis, pudiendo sólo estimarse a partir de la cantidad molar de silicato utilizado como silicato de sodio líquido en cada uno de los experimentos de preparación del adsorbente. Es decir, se asume con cierta seguridad, que todo el silicato usado forma silicatos de calcio, modificados o no, habiendo un exceso de  $\text{Ca(II)}$  en el medio de reacción.

## **5.2 Caracterización de los adsorbentes modificados.**

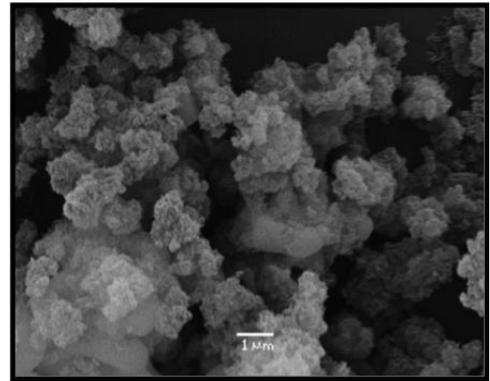
### **5.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y tamaño de partícula.**

La caracterización de los silicatos de calcio nano-estructurado modificado con Fe y Al se realizó empleando diversas técnicas. Una de ellas es el análisis mediante

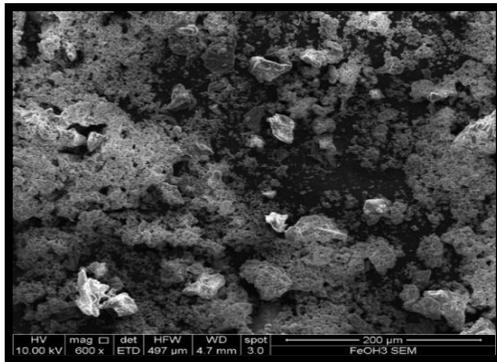
microscopía electrónica de barrido (análisis SEM), que es la técnica más utilizada para determinar morfología y tamaño de partículas, permitiendo también la inspección visual superficial de las mismas, tal como se muestran en la siguientes imágenes.



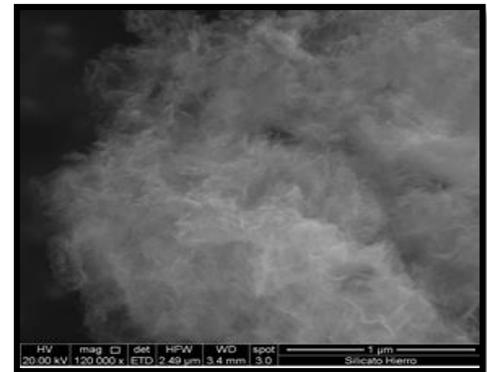
(a)



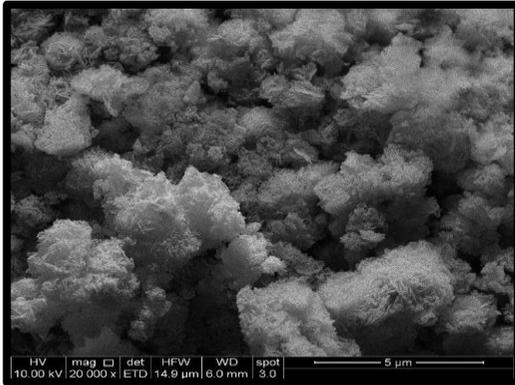
(b)



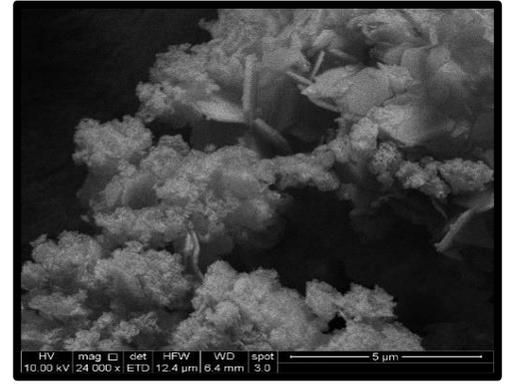
(c)



(d)



(e)

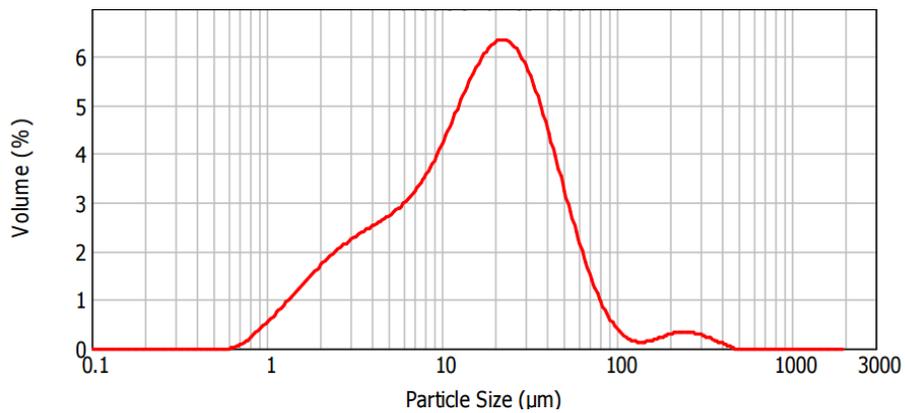


(f)

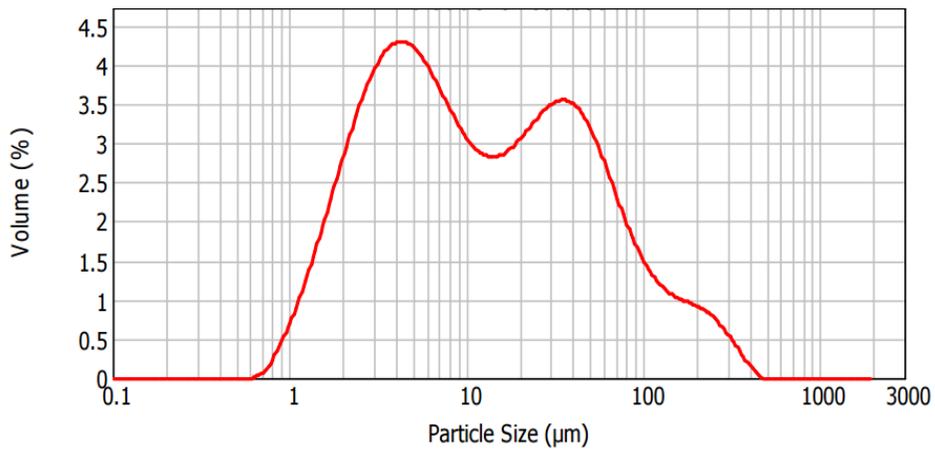
**Figura 7.** Micrografías SEM de silicatos de calcio sin modificar (a) y (b), modificados con  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (c),  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (d), PCA (e) y  $\text{NaAlO}_2$  (f).

La **Figura 7a** y **7b** corresponden a imágenes de silicato de calcio sin modificar y las **Figura 7c** y **7d** a silicatos de calcio modificados con  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente. A su vez, las imágenes de la **Figura 7e** y **7f** corresponden a micrografías SEM de silicatos de calcio modificados con aluminio mediante policloruro de aluminio y aluminato de sodio, respectivamente. Todas las imágenes confirman el carácter amorfo de estos adsorbentes y que presentan una estructura porosa micro y meso porosa, características que no varían al modificarlos con Fe y Al. Se observó también la formación de aglomerados de partículas sin una estructura particular. 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, tal como fue establecido anteriormente.

Complementariamente se realizaron también análisis de distribución de tamaño de partícula de los silicatos modificados en el equipo Malver Mastersizer. En las **Figuras 8 y 9**, se muestra la distribución de tamaño de partícula para ambos silicatos modificados con hierro.



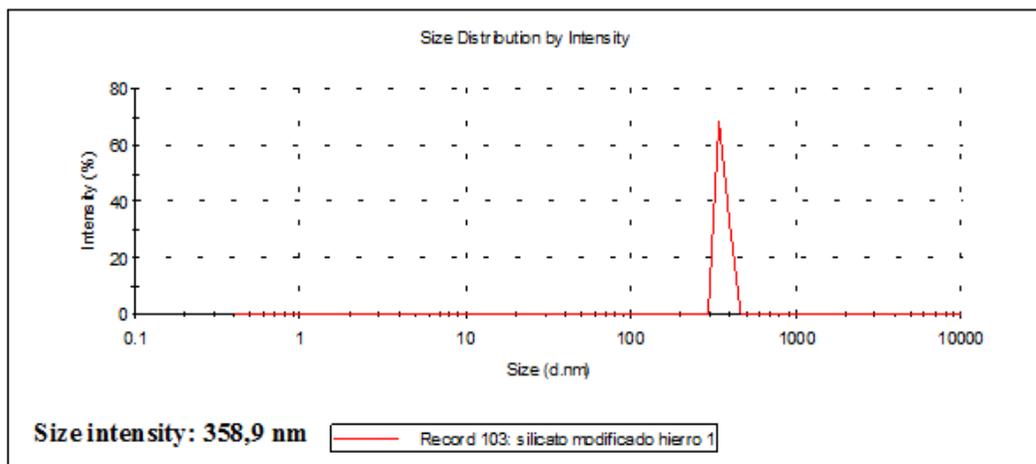
**Figura 8.** Distribución de tamaño de partícula de silicatos modificados con FeCl<sub>3</sub>.



**Figura 9.** Distribución de tamaño de partícula de silicatos modificados con Fe(OH)<sub>3</sub>.

En la **Figura 8** se observa un tamaño de partículas que varía entre 1 a 100 µm y un valor medio de 48,70 µm, lo cual indicaría que el 90% de las partículas aglomeradas

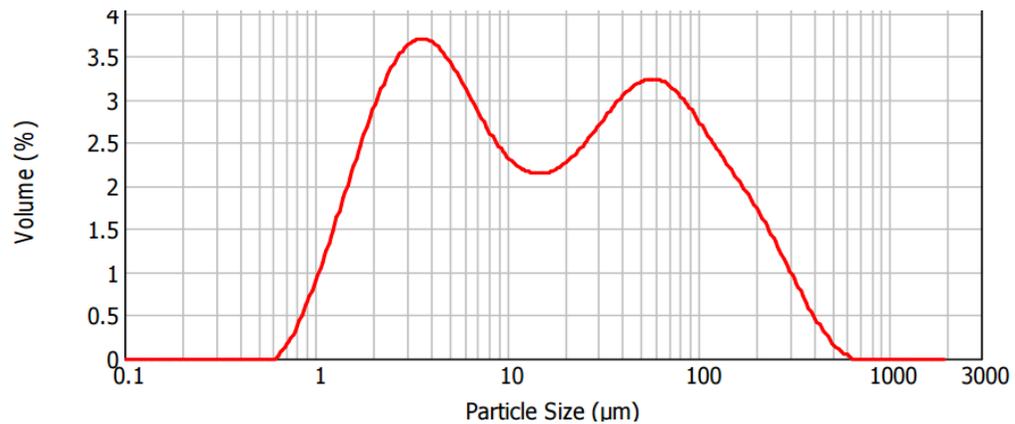
de este adsorbente modificado con  $\text{FeCl}_3$  tendrían esa distribución de tamaño. En la **Figura 9** se observa una distribución de tamaño de partículas para el adsorbente modificado con  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  al estado sólido, en este caso es posible observar dos *peaks*, lo que estaría indicando que el tamaño de partícula del silicato modificado con este compuesto tendría 2 distribuciones, con máximos alrededor de  $4\ \mu\text{m}$  y  $30\ \mu\text{m}$ . El promedio de tamaño de partículas obtenido en este caso corresponde a  $82,86\ \mu\text{m}$  para el 90% de las partículas. Sin embargo se ha determinado que el tamaño de partícula obtenido para los adsorbentes depende fuertemente de la velocidad de agitación empleada durante la síntesis. En la **Figura 10** se observa una nueva determinación de tamaño de partícula para este adsorbente pero obtenida empleando una suspensión de las partículas en solución etanólica, medio en el cual se evita la aglomeración de partículas. Se observa un tamaño de partícula que varía entre los 300 a 500 nm, con un tamaño promedio de 358,9 nm.



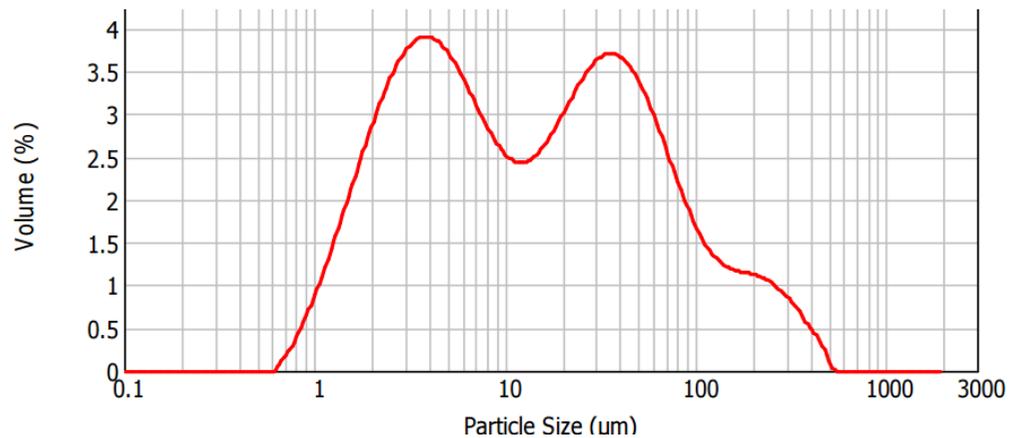
**Figura 10.** Distribución de tamaño de partícula de silicatos modificados con  $\text{FeCl}_3$ .

De todas formas, estas determinaciones indican que los adsorbentes corresponden a aglomeraciones de partículas cuyo tamaño de partícula micrométrico pero nano-estructurados.

Complementariamente, en la **Figura 11** y en la **Figura 12** se presentan a continuación la distribución de tamaño de partícula obtenida para los adsorbentes silicatos de calcio nano-estructurado modificados con aluminio, empleando policloruro de aluminio y aluminato de sodio, respectivamente, sintetizados ambos a 2000 rpm.



**Figura 11.** Distribución de tamaño de partícula de silicatos modificados con PAC.

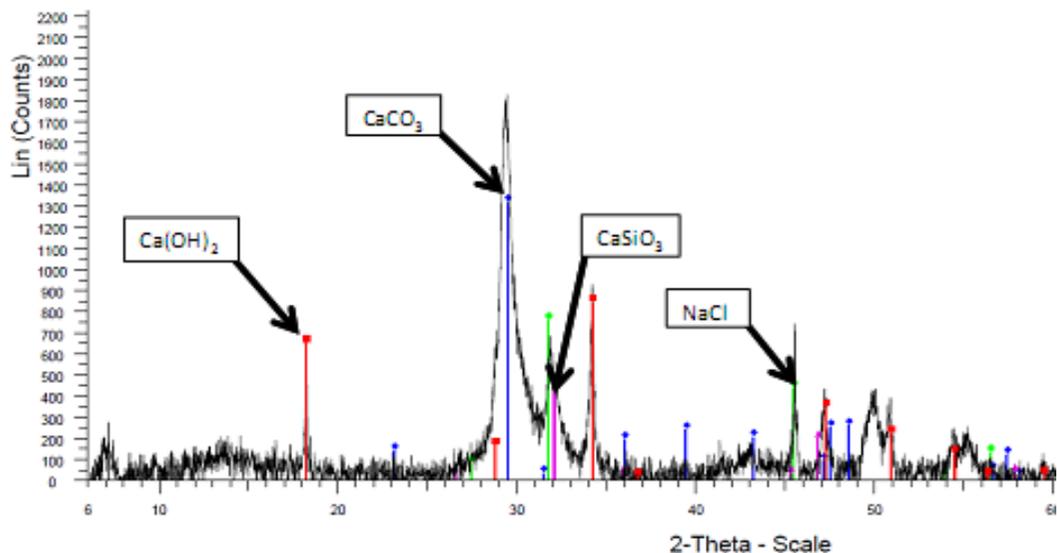


**Figura 12.** Distribución de tamaño de partícula de silicatos modificados con  $\text{NaAlO}_2$ .

En general, se observan tamaños de partículas un tanto mayores a los obtenidos al modificar el silicato de calcio con hierro. En ambos casos se observan dos distribuciones de tamaño de partículas, en donde el 90% de ellas tendrías un tamaño de 144,142  $\mu\text{m}$  para el caso del adsorbente modificado con PAC y de 103,77  $\mu\text{m}$  para el sólido obtenido al modificarlo con aluminato de sodio. Estas dobles distribuciones de tamaño de partículas podrían también relacionarse con la aglomeración de partículas de los adsorbentes durante la síntesis y durante la medición en el equipo Mastersizer. Lo importante es que este tamaño de partículas para estos adsorbentes, permitió una gran capacidad de adsorción de las especies iónicas, tal como se informa más adelante.

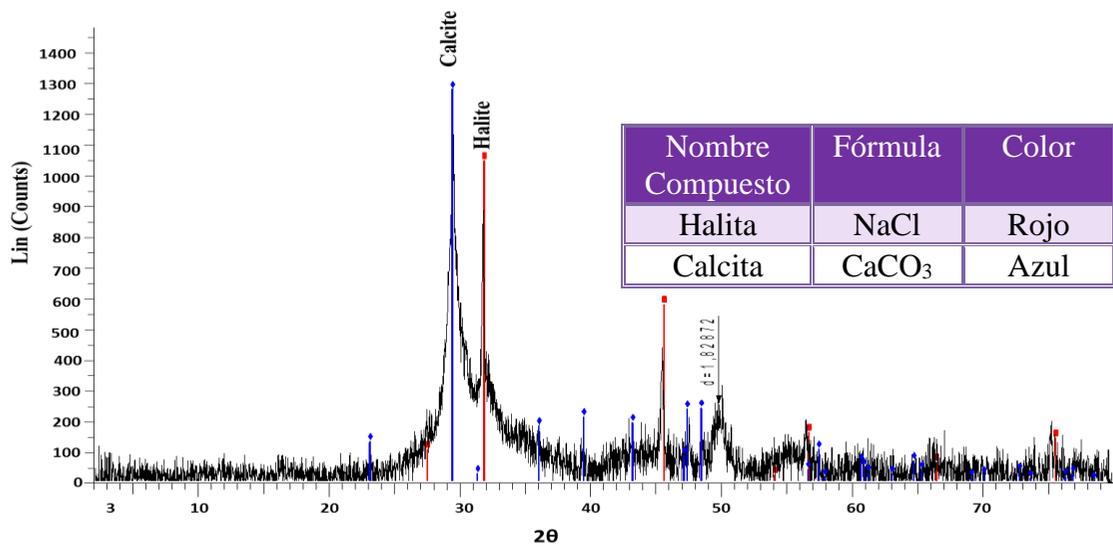
### 5.2.2 Análisis mediante difracción de rayos X.

En la **Figura 13** se presenta un difractograma de un silicato de calcio sin modificar.

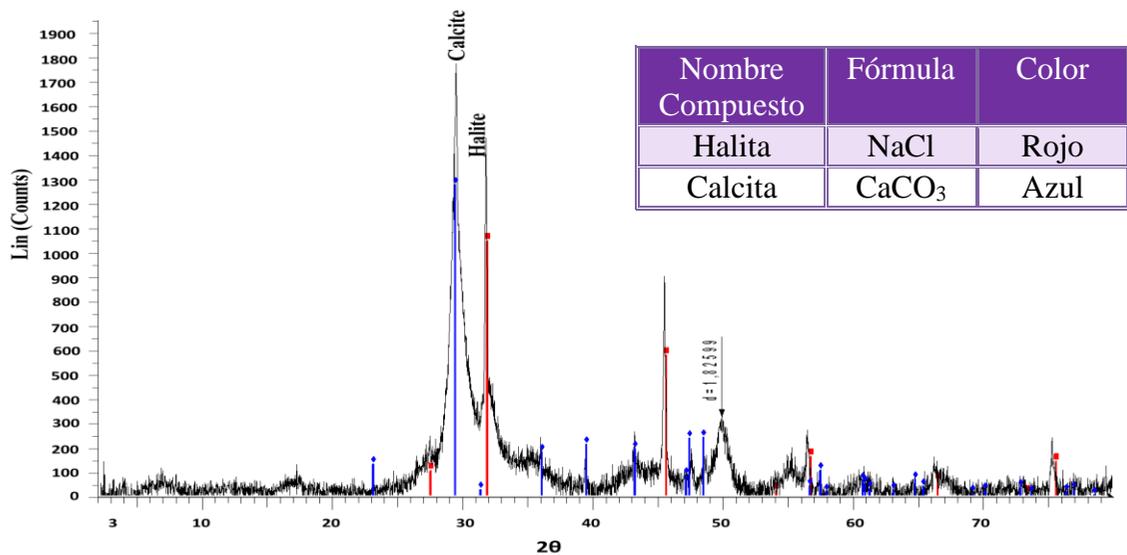


**Figura 13.** Difractograma de silicato de calcio sin modificar.

A su vez, en la **Figura 14** y en la **Figura 15** se presentan los difractogramas obtenidos en muestras de silicatos de calcio modificados en un 10% con  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  respectivamente.



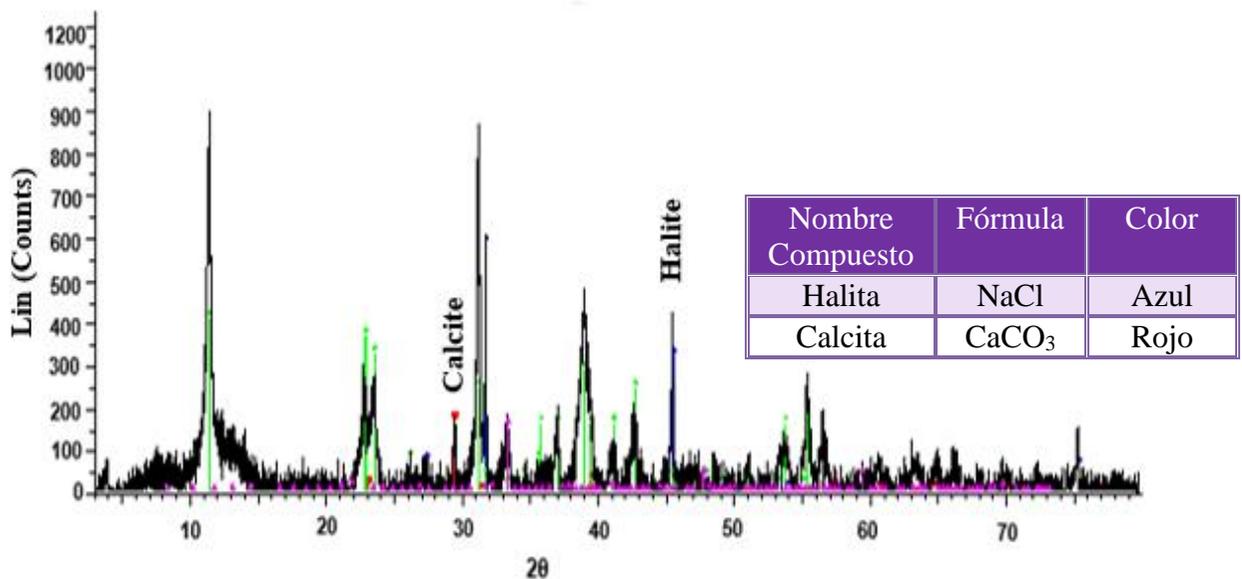
**Figura 14.** Difractograma de silicato de calcio modificados con 10%  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .



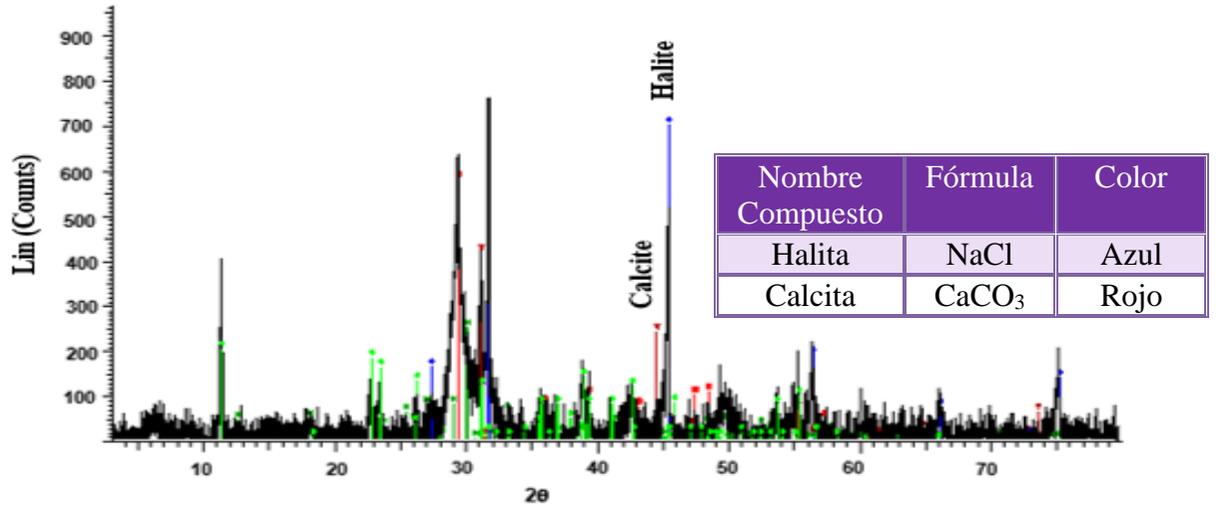
**Figura 15.** Difractograma de silicato de calcio modificados con 10%  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Los análisis mediante difracción de rayos X confirmaron que los adsorbentes modificados con hierro son amorfos o policristalinos. Los difractogramas obtenidos permite asociarlos a los de wollastonita ( $\text{CaSiO}_3$ ), resultando ser muy similares a los obtenidos para los silicatos de calcio no modificados que se incluyen en esta sección de la Tesis.

En la **Figura 16** y en la **Figura 17** se presentan los difractogramas obtenidos en muestras de silicatos de calcio modificados en un 20% con policloruro de aluminio y 10% aluminato de sodio, respectivamente.



**Figura 16.** Difractograma de silicato de calcio modificados con 20% PAC.



**Figura 17.** Difractograma de silicato de calcio modificados con 10% NaAlO<sub>2</sub>.

Los análisis mediante difracción de rayos X confirman que los adsorbentes modificados con aluminio también son de naturaleza amorfa o policristalina, dada la diversidad de mezcla de especies de silicatos y sílices presentes en la solución líquida de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> utilizada en la síntesis. La presencia de Fe y Al no fue observada en los difractogramas debido al carácter amorfo y la baja proporción de ellos en los silicatos modificados.

Los difractogramas de los silicatos modificados con hierro son muy similares, lo mismo ocurre con los silicatos modificados con aluminio. En ellos sólo se observan la presencia de dos compuestos cristalinos. Uno de ellos es la halita que corresponde a impurezas de NaCl (*peaks rojos*), el cual correspondería la formación *in situ* de este compuesto durante la síntesis del adsorbente, debido a la reacción entre silicato de sodio y HCl, tal como lo indica la siguiente ecuación:



A su vez, la presencia de calcita (*peaks azules*) podría deberse a la carbonatación del agua usada durante la síntesis, por absorción de CO<sub>2</sub> desde el aire o por impurezas presentes en los reactivos utilizados. Sin embargo, en la **Figura 13**, correspondiente a una muestra de silicato de sodio sin modificar, sí se observa una señal propia de wollastonita, CaSiO<sub>3</sub>. En otras muestras se han observado también señales propias de larnita-*syn*, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, lo que confirma la variedad de productos de síntesis obtenidos.

### 5.2.3 Análisis de porosimetría.

De manera complementaria, se procedió a realizar análisis de porosimetría BET mediante sorptometría de N<sub>2</sub> a 77 K a muestras de silicatos: sin modificar, modificados al 10% con FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O y Fe(OH)<sub>3</sub> y modificados con 20% PAC y 10% NaAlO<sub>2</sub>. Los resultados se presentan en la **Tabla 5** y **6**.

**Tabla 5.** Análisis de porosimetría de n-silicatos de calcio modificados con hierro.

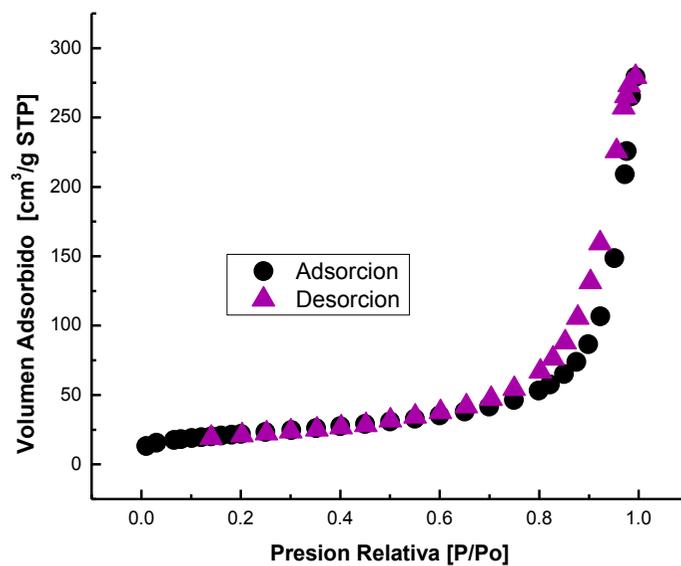
Silicato de calcio	S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> / g	Diámetro poro nm	V total de poro cm <sup>3</sup> / g
Sin modificar	157,00	10,60	0,22
Modificado con 10% de FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	78,66	17,85	0,43
Modificado con 10% de Fe(OH) <sub>3</sub>	51,32	13,50	0,24

**Tabla 6.** Análisis de porosimetría de n-silicatos de calcio modificados con aluminio.

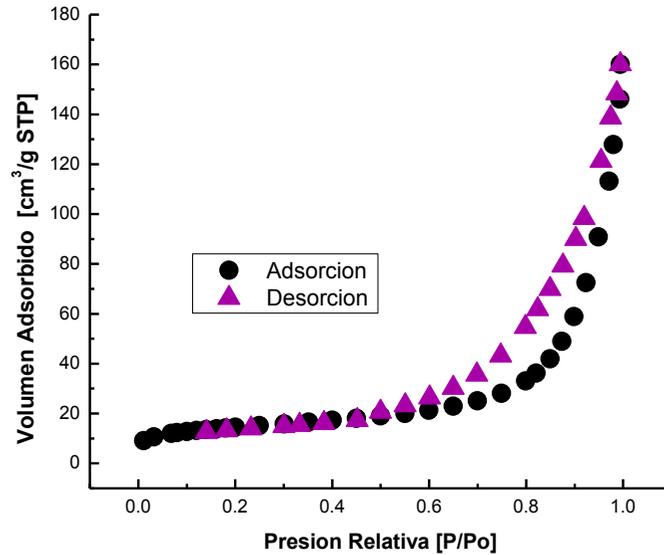
Silicato de calcio	S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> / g	Diámetro poro nm	V total de poro cm <sup>3</sup> / g
Sin modificar	157,00	10,60	0,22
Modificado con 20% de PAC	24,77	4,81	0,05
Modificado con 10% de NaAlO <sub>2</sub>	23,66	3,68	0,04

Para los silicatos modificados con hierro se midió un área superficial promedio variable entre 51 m<sup>2</sup>/g y 79 m<sup>2</sup>/g, valor que depende de la velocidad de agitación empleada en la síntesis de los adsorbentes. El área superficial determinada para los adsorbentes modificados con Fe resultó ser menor a las obtenidas para el silicato sin modificar, sin embargo fueron suficientes para producir compuestos que mostraron una suficiente capacidad y cinética de adsorción. Diámetros de poro promedios entre 10 y 18 nm fueron medidos y volúmenes de poro entre 0,22 y 0,43 cm<sup>3</sup>/g fueron calculados a partir de estos análisis. En particular, el adsorbente modificado con 10% de FeCl<sub>3</sub> fue quien presentó mayor área superficial, diámetro de poro y volumen de poro, respecto al modificado con Fe(OH)<sub>3</sub>, lo cual se vio reflejado posteriormente en la mayor capacidad del adsorbente modificado con la sal para remover las especies contaminantes de las soluciones acuosas tratadas. Se puede establecer que la nano-estructura de estos adsorbentes consta de un gran número de sitios de adsorción disponibles, distribuidos en la superficie externa de los silicatos modificados con hierro, pero más importante en la superficie interna accesible de ellos. La accesibilidad de la superficie interna es confirmada por las isothermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub>. En las **Figuras 18 y 19** se muestran estas curvas, para los adsorbentes modificados con ambos compuestos de Fe(III) y en las **Figuras 20 y 21** para los adsorbentes modificados con ambos compuestos de Al(III). Estas curvas presentan el llenado de los microporos de los adsorbentes a bajas presiones relativas y de los mesoporos a presiones relativas variables entre 0,2 a 0,8 (P/P<sub>0</sub>). Ambos tipos de poros estarían asociados con la estructura interna de los silicatos modificados con hierro. Las curvas de histéresis muestran también en ambos casos a presiones relativas

más altas los macroporos formados alrededor de la aglomeración o agregación de partículas. Las formas de los ciclos de histéresis indican una estructura de poro en la cual los poros están formados abiertos hacia el exterior, que es lo que permite la intrusión del gas en ellos. De las curvas, no queda claro si los poros están homogéneamente dispersos a través de las partículas o están o distribuidos en áreas locales específicas. Lo que si queda claro es que la estructura de estos silicatos permitirían un eficiente proceso de adsorción dada su accesibilidad.

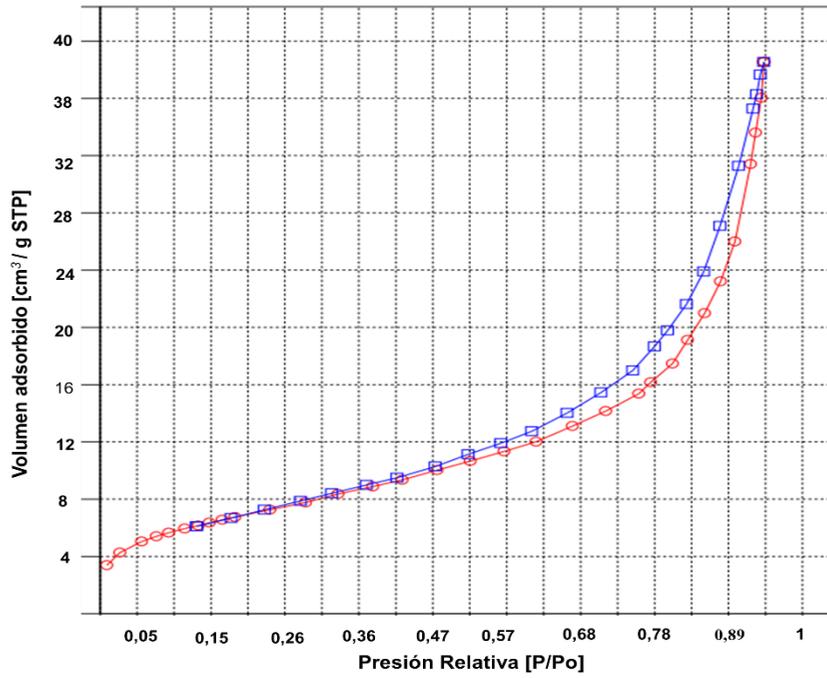


**Figura 18.** Isothermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> empleando silicato modificado con 10% FeCl<sub>3</sub>.

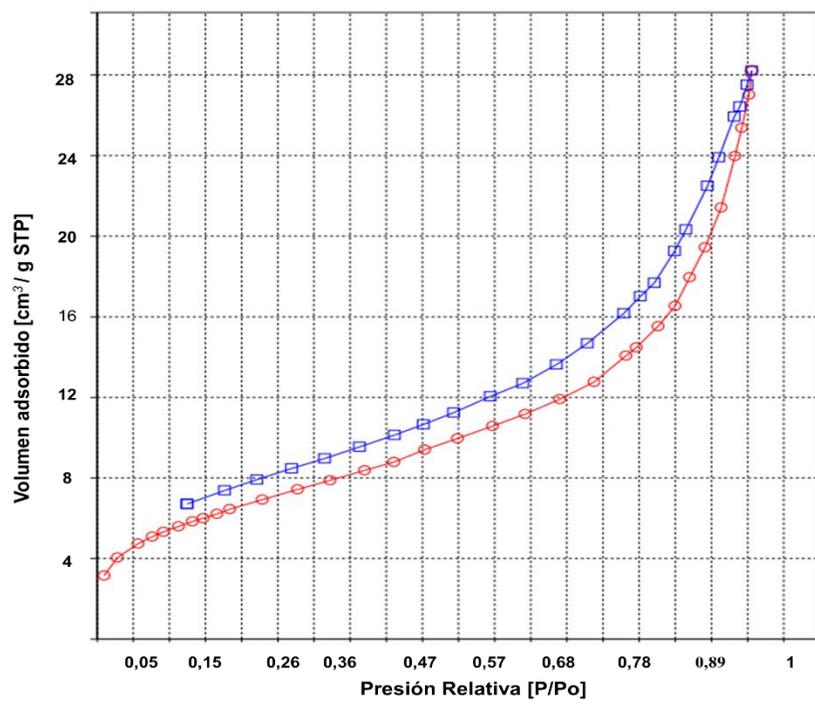


**Figura 19.** Isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> empleando silicato modificado con 10% Fe(OH)<sub>3</sub>.

De las Figuras anteriores se observa la mínima histéresis en ambos casos, indicando que los poros de ambos adsorbentes son regulares y uniformes, y que no se deformarían por la adsorción/desorción del gas nitrógeno durante el análisis, brindándole buenas propiedades como adsorbentes. Al comparar ambas curvas, podemos observar un menor valor de volumen adsorbido en el caso de la modificación con Fe(OH)<sub>3</sub>, lo cual concuerda con los datos de la **Tabla 5**, en donde se observa que ese adsorbente es quien presenta menor diámetro y volumen de poro, es decir, presenta menor capacidad de adsorción.



**Figura 20.** Isothermas de adsorción/desorción del silicato modificado con 20% PAC.

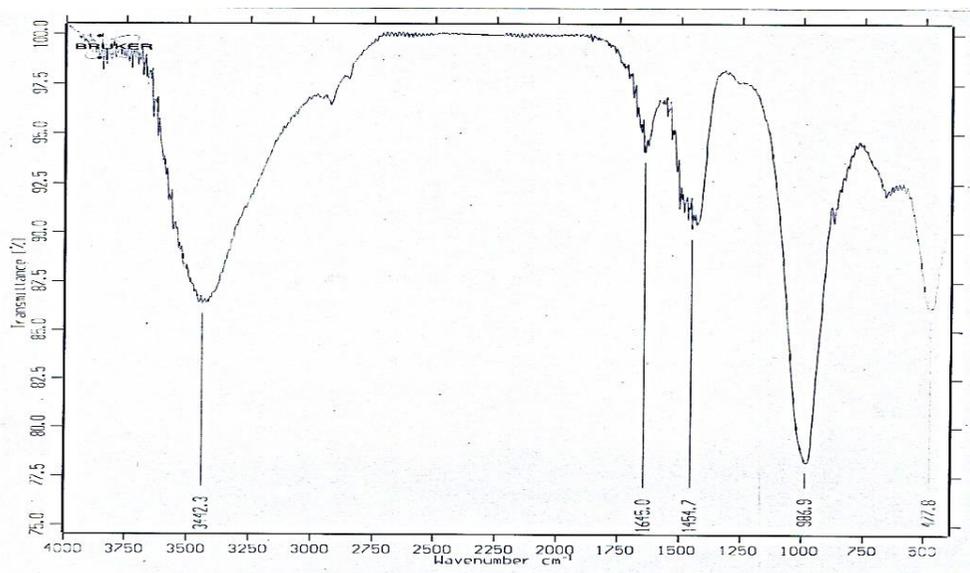


**Figura 21.** Isothermas de adsorción/desorción del silicato modificado con 10% NaAlO<sub>2</sub>.

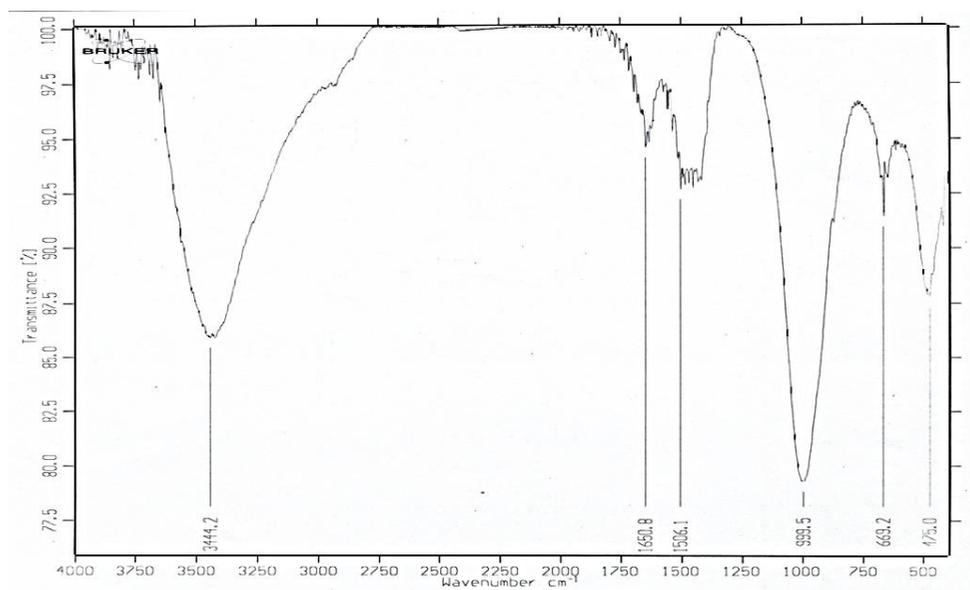
En las **Figuras 20 y 21** al igual que en los silicatos modificados con Fe(III), se observa la mínima histéresis en ambas isotermas, indicando que los poros de ambos adsorbentes son regulares y uniformes, y que no se deformarían por la adsorción/desorción del gas nitrógeno durante el análisis, brindándole buenas propiedades como adsorbentes. Al comparar ambas curvas, podemos observar un menor valor de volumen adsorbido en el caso de la modificación con  $\text{NaAlO}_2$ , lo cual concuerda con los datos de la **Tabla 6**, en donde se observa que ese adsorbente es quien presenta menor diámetro y volumen de poro, es decir, presenta menor capacidad de adsorción.

#### 5.2.4 Análisis Infrarojo (FTIR) y mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En las **Figura 22 y Figura 23** se presentan los espectros IR observados para los adsorbentes modificados al 10% con  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  respectivamente.



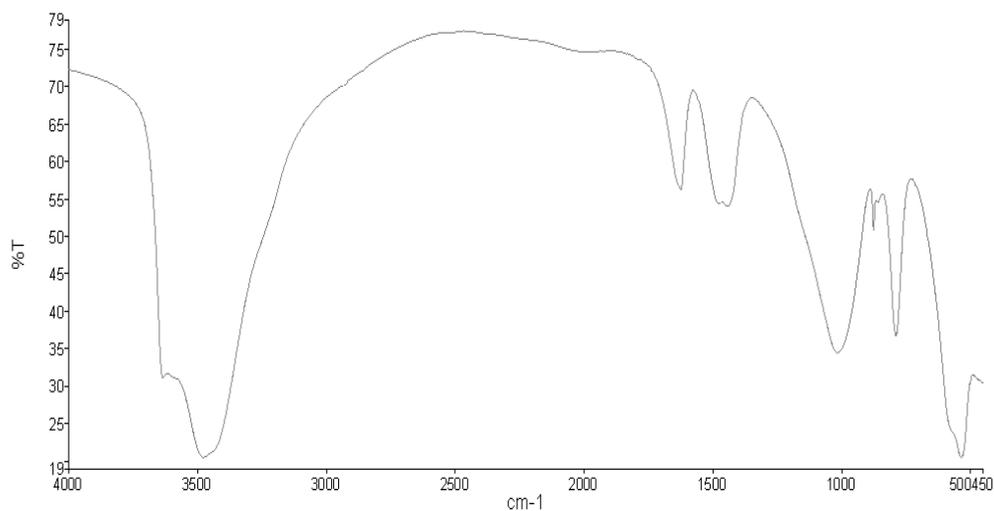
**Figura 22.** Espectro FTIR del silicato modificado con 10%  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .



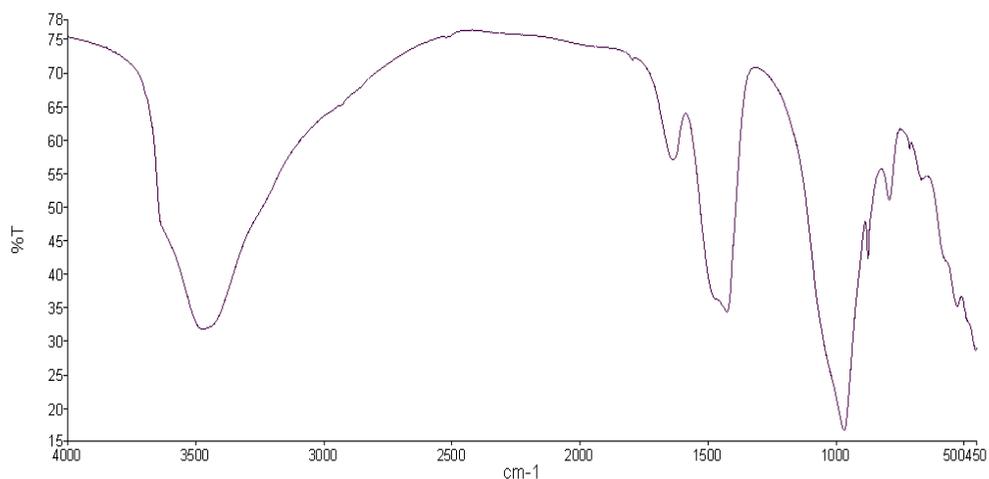
**Figura 23.** Espectro FTIR del silicato modificado con 10%  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Ambos espectros son muy similares mostrando en ambos casos una banda ancha alrededor de  $3440\text{ cm}^{-1}$  asignada a moléculas de agua libres, también se observan bandas estrechas agudas alrededor de  $1645\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$  altamente probables correspondientes a bandas de vibración de flexión (*bending*) O-H asociadas con el agua y los grupos silanoles de los adsorbentes. Ambos espectros muestran también una banda intensa cercana a los  $1000\text{ cm}^{-1}$  debido a vibraciones moleculares de estiramientos (*stretching*) simétricos y antisimétricos de los enlaces Si-O dentro de los grupos tetraédricos. Otra banda cercana a los  $480\text{ cm}^{-1}$  fue interpretada a vibraciones de flexión (*bending*) simétricos y antisimétricos de los enlaces O-Si-O [52]. Bandas asociadas a enlaces Ca-O y Fe-O aparecen a frecuencias menores y no se registran en estos espectros.

En las **Figuras 24** y **25** es posible observar los espectros IR para los adsorbentes modificados al 20% y 10% con PAC y aluminato de sodio respectivamente.



**Figura 24.** Espectro FTIR del silicato modificado con 20% PAC.

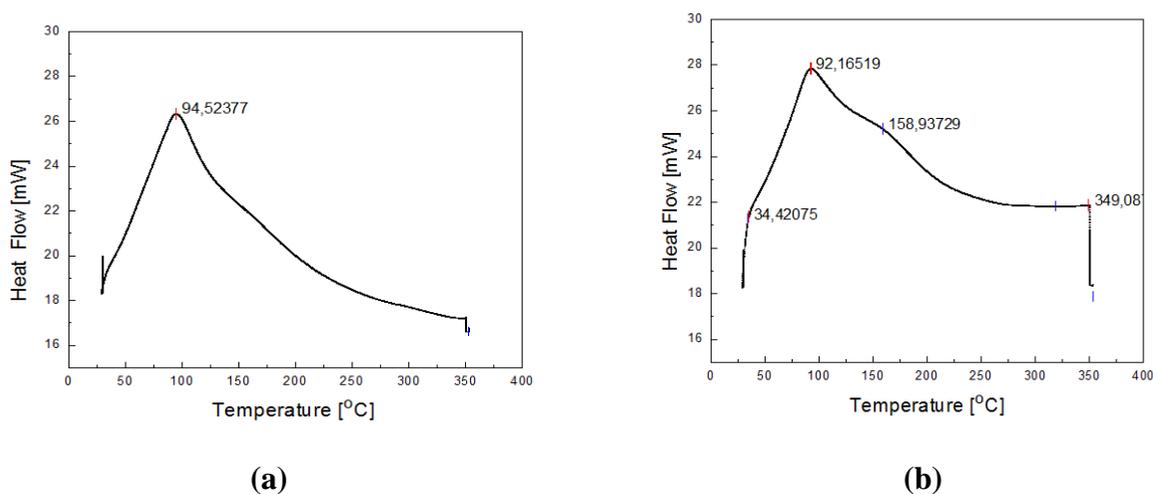


**Figura 25.** Espectro FTIR del silicato modificado con 10% NaAlO<sub>2</sub>.

Al igual que el caso anterior, ambos espectros resultan ser bastante similares, en donde nuevamente se observa una banda ancha alrededor de  $3500\text{ cm}^{-1}$  asignada a moléculas de agua libres, propias de estos silicatos hidratados, también se observan bandas estrechas agudas alrededor de  $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  altamente probables correspondientes a bandas de vibración de flexión (*bending*) O-H asociadas con el agua

y los grupos silanoles de los adsorbentes. También muestran una banda intensa cercana a los  $1000\text{ cm}^{-1}$  debido a vibraciones moleculares de estiramientos (*stretching*) simétricos y antisimétricos de los enlaces Si-O dentro de los grupos tetraédricos. Otra banda cercana a los  $480\text{ cm}^{-1}$  fue interpretada a vibraciones de flexión (*bending*) simétricos y antisimétricos de los enlaces O-Si-O [52]. En ambos espectros, la banda que se observa alrededor de  $700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  está asociada al modo vibracional de estiramiento (*stretching*) del enlace Al-O [53].

En particular, para los adsorbentes FeNanoCSH modificados con  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  se realizaron análisis de calorimetría diferencial de barrido. En la **Figura 26** se presentan los resultados obtenidos.



**Figura 26.** Análisis DSC de FeNanoCSH modificado con (a)  $\text{FeCl}_3$  y (b)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

En ambas figuras se observa por un lado la existencia de un *peak* endotérmico alrededor de  $92\text{-}94^\circ\text{C}$  el cual está asociado a pérdidas de moléculas de agua desde el silicato, lo que confirma su calidad de ser un silicato de calcio y hierro hidratado. Otro *peak* endotérmico alrededor de  $350^\circ\text{C}$  fue observado, el cual reflejaría la pérdida

reversible de grupos silanoles e hidróxidos para dar paso a la formación de especies de óxidos asociados con calcio y hierro.

### 5.2.5 Análisis químico del adsorbente

Con el fin de determinar la composición química de los silicatos modificados, respecto a sus contenidos de calcio y hierro, se les sometió a una digestión ácida convencional a temperatura ambiente, seguida de análisis mediante espectrofotometría de absorción atómica a la llama. En el caso de los silicatos modificados con aluminio sólo se les cuantifico la cantidad de calcio presente en su estructura, al no disponerse de la lámpara adecuada para este elemento. En la **Tabla 7** se presentan los resultados obtenidos.

**Tabla 7.** Análisis químico de los silicatos modificados.

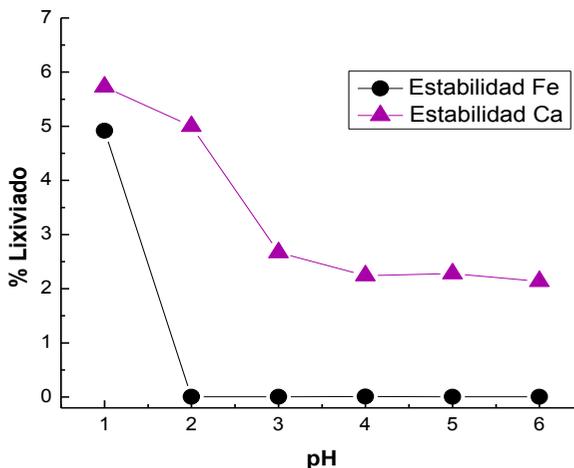
Silicato de Calcio modificado con	Masa [g]	% Fe	% Ca
FeCl <sub>3</sub>	0,0505	4,54	23,01
Fe(OH) <sub>3</sub>	0,0503	2,47	23,80
PAC	0,0501	-	22,60
NaAlO <sub>2</sub>	0,0502	-	26,87

Se observa en la **Tabla 7** contenidos de calcio en todos los silicatos variables entre un 22% p/p y un 26% p/p. Se evidencia también la presencia de Fe, siendo ésta un poco mayor al modificarlo con el cloruro de hierro, lo que indicaría que esta sal permite una mejor integración del hierro en la estructura silicatada. En estudios anteriores, se han detectado % de Fe levemente superiores al 6 % [38], también al modificarlos con la sal de Fe(III) y partiendo en todos los casos de un silicato de calcio al cual se le modificó un 10% molar de su contenido de Ca inicial. Todos estos valores de presencia de hierro son

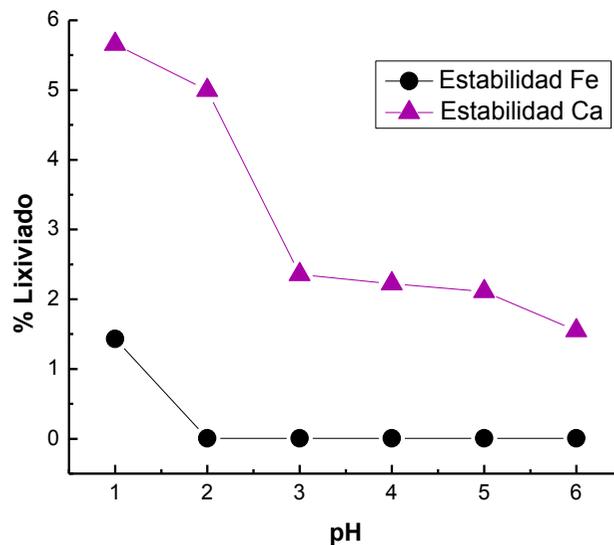
consistentes con el grado de reemplazo de los átomos de calcio por Fe durante la síntesis del adsorbente modificado. Complementariamente, contenidos de silicio variables entre 18,9% y el 22,2% fueron determinados en los sólidos sintetizados mediante análisis elemental por fluorescencia de rayos X.

### 5.2.6 Estabilidad Química.

Como se ha mencionado, estudiar el comportamiento de los adsorbentes modificados bajo variables condiciones de acidez es fundamental, dado su potencial empleo en el tratamiento de aguas de mina y efluentes de procesos minero-metalúrgicos, la gran mayoría de los cuales son de naturaleza ácida. En la **Figura 27** y **Figura 28** se presentan los resultados de lixiviación (disolución) de sus contenidos en Fe y Ca para los silicatos de calcio nano-estructurados modificados  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , respectivamente. Las pruebas se realizaron contactando determinadas masas de los adsorbentes con soluciones acuosas ácidas cuyo pH inicial se varió en el rango entre 1,0 y 6,0.



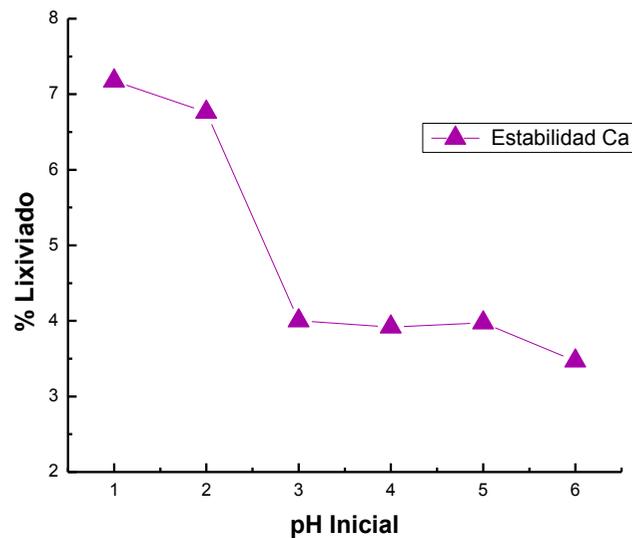
**Figura 27.** Estabilidad química del silicato modificado con  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .



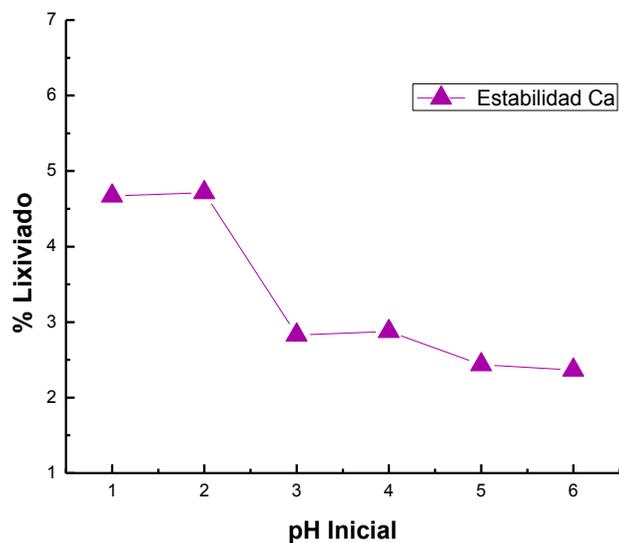
**Figura 28.** Estabilidad química del silicato modificado con  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Se observa una alta estabilidad de los adsorbentes en el rango de pH variable entre pH 2 y 6, rango en el cual la disolución de Fe es prácticamente nula y la de calcio alrededor del 2 %. Es incluso un tanto mejor a la de los silicatos sin modificar, hecho que se explicaría posiblemente pues la presencia de átomos de Fe le conferiría una mayor inercia química al silicato de calcio. Es sabido que la estabilidad química de los compuestos constituidos en base a multi-componentes puede ser superior a la de las sales simples, lo que también se traduce en una mayor insolubilidad, propiedad que es justamente la que se desea buscar en este estudio, que intenta generar adsorbentes que remuevan contaminantes dando paso a especies muy insolubles y estables factibles de depositar en tranques de relave. Sin embargo, es claro que estos sólidos adsorbentes presentarían una limitante en condiciones de acidez extremadamente altas. Es también esperable la mayor disolución de  $\text{Ca}(\text{II})$  respecto a  $\text{Fe}(\text{III})$  y/o  $\text{Al}(\text{III})$  al contactarla con

soluciones muy ácidas, al ser intercambiados estos iones de la superficie del silicato por iones-hidrógenos que protonan la superficie del adsorbente. Resultados similares de disolución de Ca(II) se observaron en función de la acidez, en los experimentos realizados con los silicatos de calcio modificados con Al(III). La lixiviación de átomos de calcio alcanzó tanto en las pruebas de estabilidad realizadas con el n-silicato modificado con PAC como con  $\text{NaAlO}_2$  valores próximos al 3%, tal como se presenta en la **Figura 29** y **Figura 30**.



**Figura 29.** Estabilidad química del silicato modificado con PAC.



**Figura 30.** Estabilidad química del silicato modificado con  $\text{NaAlO}_2$ .

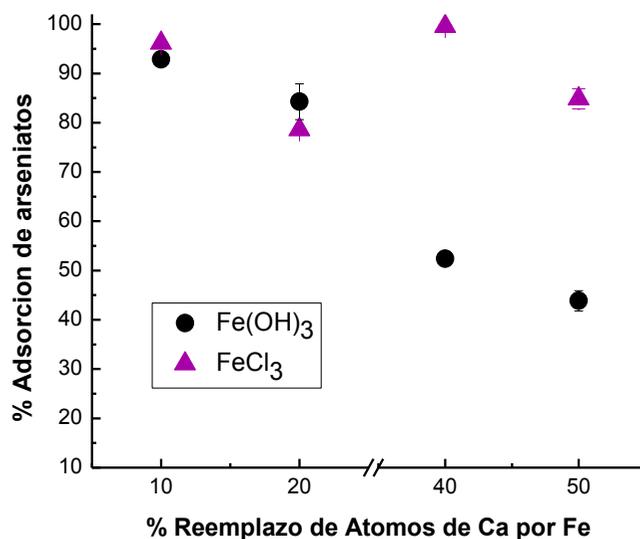
De alguna forma, la disolución de calcio en los silicatos mediante su habilidad para sufrir reacciones de intercambio catiónico con los iones-hidrógenos de las soluciones acuosas, es lo que permitiría su capacidad adsorbente de iones metálicos pesados (tales como  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  entre otros) presentes en muchas aguas de mina, al ocurrir en esos casos, el intercambio iónicos con tales metales pesados existentes en las soluciones acuosas a tratar, tal como se ha verificado en etapas anteriores de esta línea de investigación [54].

### **5.3 Experimentos de adsorción de arseniatos y sulfatos.**

#### **5.3.1 Efecto del % de modificación molar de átomos de Ca por Fe y Al.**

Una de las grandes dudas que surgen en esta investigación es conocer la máxima proporción molar de reemplazo de átomos de calcio por átomos de hierro o aluminio que es capaz de soportar la nano-estructura silicatada antes de que se dañe o colapse.

Si bien era posible observar modificaciones a la estructura de los silicatos de calcio modificados cuando se aumentaba el % de reemplazo molar de Ca por Fe y Al, observándose incluso variaciones estructurales importantes, tanto en la superficie como en la posibilidad de aglomeración de las partículas obtenidas, se diseñó de todos modos una serie de experimentos de adsorción de arseniatos y sulfatos desde soluciones acuosas ácidas. En particular, se emplearon los diversos silicatos modificados sintetizados, con ambas fuentes de hierro, utilizando las proporciones que indicaron en las **Tablas 1 y 2**. En cada uno de los experimentos se emplearon 200 mg del adsorbente y una solución acuosa que contenía 50 mg/L de arsénico a pH inicial 2. Los resultados se muestran en la **Figura 31**.



**Figura 31.** Efecto del % de reemplazo de calcio por hierro sobre la adsorción de arseniatos.

Se observa en esta figura efectivamente que empleando ambos tipos de n-silicatos modificados con hierro, se logra el mejor grado de adsorción cuando la modificación se limita al 10-12 %. Por sobre este valor, no sólo disminuye la capacidad de remover iones arseniatos por parte de los adsorbentes, sino también, la nano-estructura del silicato se pierde y disminuye por lo tanto los sitios activos disponibles para la adsorción. La superficie del sólido deja de ser porosa, produciéndose una clara aglomeración de partículas sin estructura definida. Por este motivo, para los estudios posteriores de adsorción, se procedió a emplear silicatos de calcio nano-estructurados modificados con un 10% de FeCl<sub>3</sub> y un 10% de Fe(OH)<sub>3</sub>.

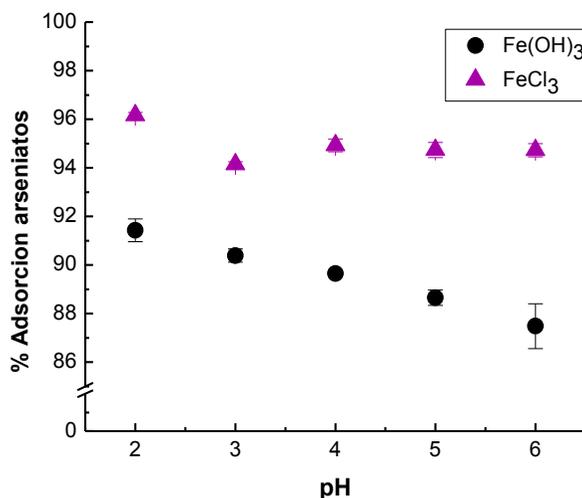
Del mismo modo antes descrito se procedió para determinar el % de reemplazo molar de calcio por aluminio. Los experimentos de adsorción de iones SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> se realizaron

empleando soluciones acuosas que contenían 2000 mg/L del anión y cuyo pH inicial se ajustó en un valor de 4,0. Se emplearon 300 mg del adsorbente modificado con PAC y 400 mg del adsorbente modificado con  $\text{NaAlO}_2$ . Se utilizaron muestras de los silicatos sintetizados en las diferentes proporciones Al/Ca indicadas en las **Tablas 3 y 4**. Similarmente a lo observado en el caso de los silicatos modificados con Fe, al sintetizar y modificar los silicatos de calcio con Al(III), se observó en este caso también que al aumentar en exceso el reemplazo de Ca por Al, el silicato resultante también comienza a perder su nano-estructura y su capacidad adsorbente. Se estableció que el rango más adecuado para mantener la estructura del silicato varía entre el 10% al 20%, en función de si la modificación se realiza con aluminato de sodio o con PAC.

### **5.3.2 Efecto del pH de la solución acuosa sobre la adsorción de las especies contaminantes.**

Las principales variables que afectan la adsorción de especies sobre determinados compuestos sólidos son la masa de adsorbente utilizada, el contenido de la especie a remover en la solución acuosa y la acidez de la misma. Esta última es efectivamente una de las variables más importantes a considerar en el tratamiento de soluciones acuosas contaminadas, dado que entre otros factores, condiciona la forma en que las especies a remover se encuentran en el medio, ya sea al estado iónico (catiónico o aniónico) o neutro, o bien puede determinar si estas se encuentran suspendidas, disueltas o tienden a sedimentar en el medio acuoso. Con tal propósito se diseñaron un conjunto de experimentos de adsorción de iones arseniatos y sulfatos con los silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Fe(III) y Al(III). En la **Figura 32** se presentan los

resultados observados para la adsorción de arseniatos. Estos experimentos fueron realizados usando una solución acuosa cuyo contenido de As(V) fue de 50 mg/L y en los cuales se emplearon 200 mg del adsorbente en ambas modificaciones.

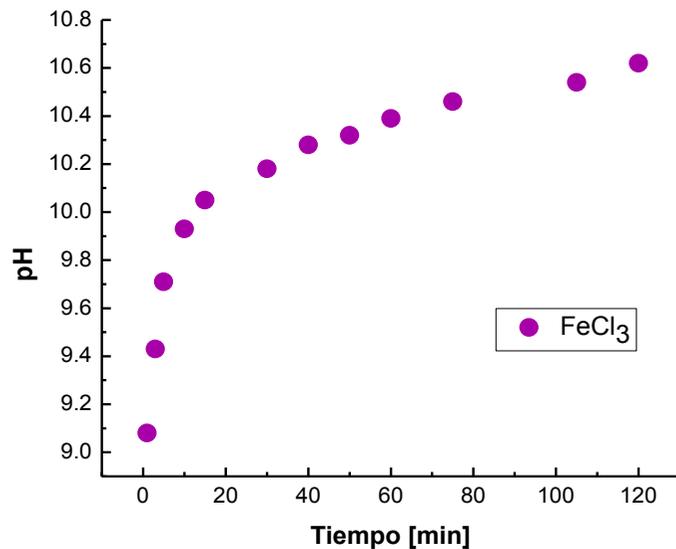


**Figura 32.** Efecto del pH inicial sobre la remoción de arseniatos empleando silicatos modificados con hierro.

De los resultados presentados se pueden establecer dos consideraciones: La respuesta de ambos silicatos nano-estructurados modificados fue muy similar. En estas condiciones, se midió una capacidad de adsorción para el silicato modificado con FeCl<sub>3</sub> de 5,9 mg As(V)/g FeNanoCSH y de 6 mg As(V)/g FeNanoCSH para el silicato modificado con Fe(OH)<sub>3</sub>. La adsorción de arseniatos con FeNanoCSH modificado con FeCl<sub>3</sub> fue levemente superior que la observada para el modificado con Fe(OH)<sub>3</sub>. La otra consideración reside en que para ambos tipos de adsorbentes, la remoción de arseniatos es prácticamente independiente de la acidez inicial de la solución acuosa, en el rango estudiado, dentro del margen de error experimental. Aun cuando, es conocido que la

acidez de la fase acuosa puede afectar fuertemente las propiedades superficiales del adsorbente y la adsorción de los adsorbatos, estos resultados muestran que dentro del rango de pH utilizado, se obtuvo en general una alta adsorción de arseniatos, alrededor del 90-96 %, con menores variaciones. Experimentos a pH menores a 2,0 no fueron realizados, sin embargo en esa condición de acidez, los iones arseniatos están totalmente protonados ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ), lo que reduce su adsorción. Además, bajo tales condiciones de acidez, el exceso de  $\text{H}^+$  competiría con los otros iones contaminantes por los sitios de adsorción, tornando al adsorbente más ineficiente.

Una vez realizadas las pruebas de extracción de contaminantes utilizando los nuevos adsorbentes, se procedió a medir el pH de equilibrio a los refinados resultantes. Los resultados se observan en la **Figura 33**.



**Figura 33.** Aumento del pH en el tiempo.

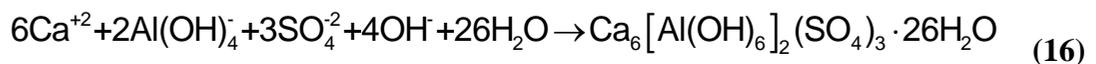
Se observó en todos los casos una fuerte alcalinización de las soluciones acuosas residuales, el FeNanoCSH modificado con  $\text{FeCl}_3$  alcanzó rápidamente un pH superior a 9,0 llegando incluso a valores cercanos a pH 11,0. Este hecho indica que FeNanoCSH actuaría generando un efecto *buffer* (tampón), manteniendo el pH estabilizado en una zona básica generando precipitados muy estables, los cuales serían más fáciles de separar de las soluciones refinadas, comparados con la dificultad de separar precipitados generados con  $\text{CaO}$ ,  $\text{NaOH}$  o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . La remoción de especies de arsénicos se explicaría mediante la formación de arseniatos de calcio,  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ , y arseniatos de calcio y hierro,  $(\text{Ca})_3(\text{Fe})(\text{AsO}_4)_3$ . Valores de constantes de productos de solubilidad ( $K_{ps}$ ) a  $25^\circ\text{C}$  de  $6,8 \cdot 10^{-19}$  y  $5,8 \cdot 10^{-21}$  son reportados en la literatura para arseniato de calcio y arseniato de hierro, respectivamente [55]. Efectivamente, la presencia de hierro en la formación de arseniatos de calcio guía a la producción de precipitados química y físicamente más estables, que aquellos observados en estudios previos [38]. Considerando la abundancia de Fe y Ca en los relaves mineros en Chile y en otros países mineros, las especies producidas son apropiadas por ejemplo, para su disposición en tranques de relaves. En Chile ha habido esfuerzos prioritarios para producir exactamente estos compuestos y lograr estabilizar el arsénico en estos depósitos mineros. Estos esfuerzos han estado focalizados en usar cal y compuestos de hierros (óxidos y sales), en procesos que no han sido siempre completos y eficientes. Que estos compuestos fuesen generados directamente como los adsorbentes FeNanoCSH, hacen que estos silicatos de calcio nanoestructurados modificados con hierro sean una excelente opción para remediación de contaminación industrial con arsénico. Adicionalmente, FeNanoCSH son producidos

usando materias primas de bajo costo como  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y solución de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , la cual es un sustrato industrial muy común producido en Chile en la industria del vidrio y en la de detergentes.

Respecto a la remoción de iones sulfatos desde aguas ácidas de mina, actualmente las compañías mineras se han limitado a removerlo con cal mediante la formación de sulfato de calcio (yeso) [56], de acuerdo a la siguiente reacción:

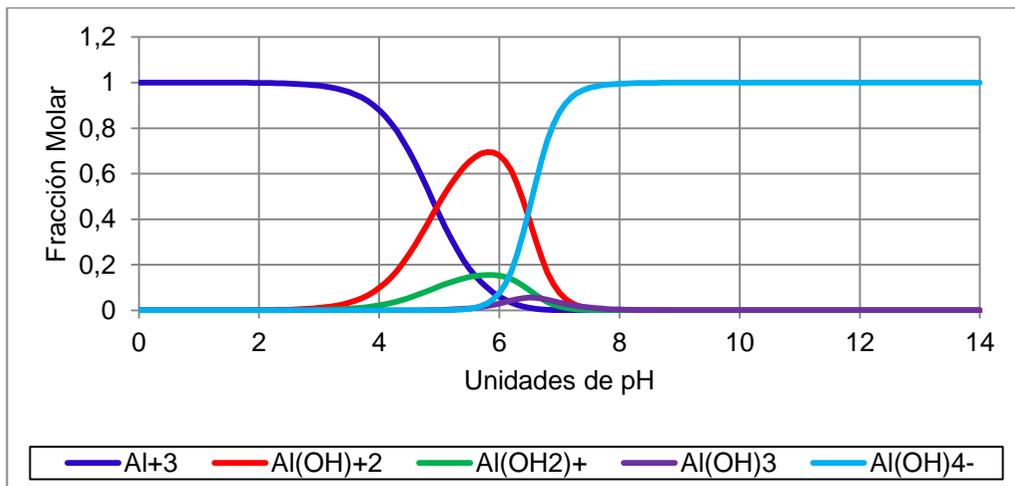
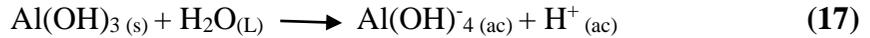


Corresponde a una reacción química muy conocida que presenta sin embargo varias dificultades y limitaciones. Por ejemplo, la dispersión de la cal sólida o su correspondiente suspensión en soluciones acuosas es compleja, presenta tendencia a re-aglomerarse, lo que hace necesario el empleo de agitadores y difusores mecánicos de alta potencia. Sin embargo, es una reacción química limitada que presenta una eficiencia no superior al 50%, y que produce precipitados más bien coloidales, difíciles de separar, presentando el yeso una solubilidad mediana que tiende a re-disolverse impidiendo una remoción mayor. En este estudio, el empleo de AlNanoCSH conduce a la formación de etringita, en la cual se origina una sal insoluble del tipo sulfoaluminato de calcio de acuerdo a la siguiente reacción química [57]:



La especie  $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  corresponde a una sal básica muy insoluble, voluminosa, de alto peso molecular, que precipita generando un sólido más bien granular

más fácil de decantar y separar [58]. Se requiere para la formación de etringita la especie anión aluminato  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  la cual se generaría en fase acuosa (ac) mediante la siguiente reacción de equilibrio químico de hidrólisis:

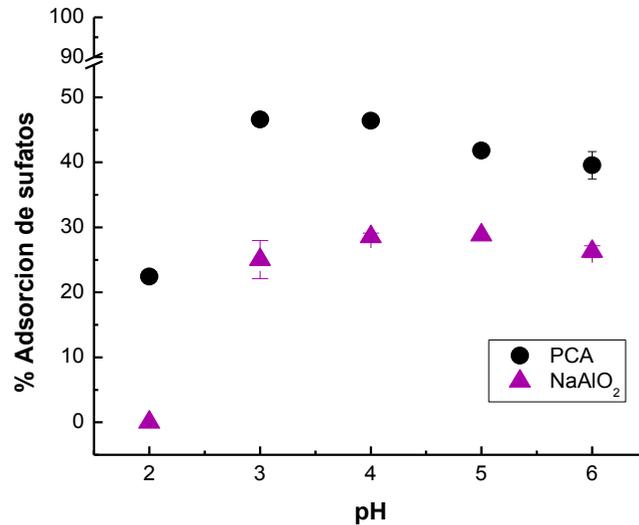


**Figura 34.** Especies de aluminio en solución acuosa a diferentes pH.

La generación del anión aluminato se favorece a pH mayores a 7,0 [59], tal como se presenta en la **Figura 34**, quedando de manifiesto que la formación de etringita se favorece a un pH suficientemente alto, que permita la formación del anión aluminato y que posibilite la presencia en el medio de una suficiente cantidad de iones hidroxilos  $\text{OH}^-$  que sean capaces de neutralizar los protones generados en la hidrólisis del hidróxido de aluminio.

En la **Figura 35** se presentan los resultados de algunos experimentos de adsorción de iones sulfatos, desde una solución acuosa que contenía 2000 mg/L de  $\text{SO}_4^{2-}$  y en los

cuales se utilizaron 300 mg del adsorbente modificados con PAC y 400 mg del adsorbente modificados con  $\text{NaAlO}_2$ .



**Figura 35.** Efecto del pH inicial sobre la remoción de sulfatos empleando silicatos modificados con aluminio.

En la figura anterior se observa una mejor adsorción al emplear AlNanoCSH modificados con policloruro de aluminio, respecto a aquellos modificados con aluminato de sodio. Sin embargo también se observa que por sobre pH 3,0, la adsorción de iones sulfatos es independiente de la acidez de la fase acuosa, adsorción que disminuye a pH inferiores a este valor, debido probablemente a la menor probabilidad de formar la etringita. Es importante considerar, que estos experimentos se diseñaron con el propósito de verificar la influencia de la acidez sobre la acidez del anión. Considerando la concentración de los iones sulfatos en la solución acuosa y la masa de adsorbente empleada en este estudio, es esperable observar rendimientos de adsorción no superiores

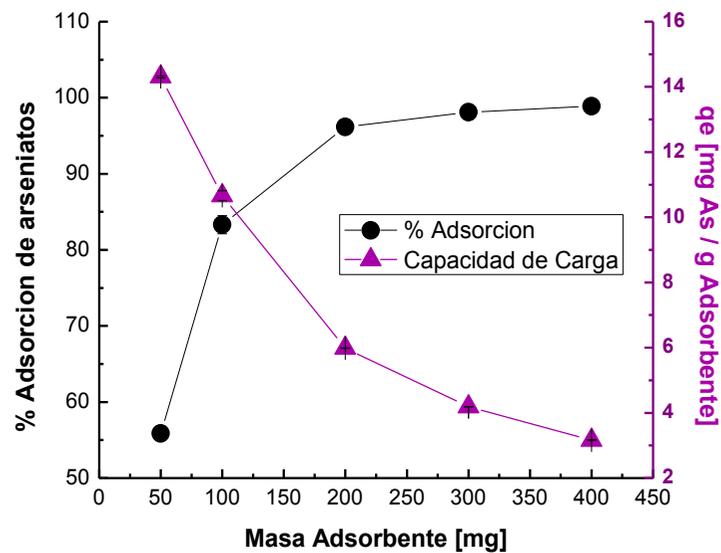
al 50%, la cual es mejorable con la adecuada proporción masa adsorbente/contenido neto del contaminante en la solución acuosa.

Al igual que en el caso de los adsorbentes modificados con hierro, en estos experimentos con AlNanoCSH, el pH resultante de las soluciones refinadas aumenta fuertemente una vez ocurrida la adsorción, alcanzando valores cercanos a pH 12 y generándose por tanto el efecto *buffer* de los silicatos, el cual permitiría no solo la remoción de sulfatos, sino que la precipitación colectiva y estable de otros contaminantes presentes en el medio. La remoción de iones sulfatos desde aguas de mina y desde efluentes industriales es todavía un problema no resuelto. Múltiples opciones han sido probadas, incluidos metodologías biotecnológicas basadas en el uso de bacteria sulfato-reductoras [60], pero aún presentan varias limitaciones que las hacen difícil de aplicar a nivel industrial. En este sentido, la aplicación de AlNanoCSH también generados a bajo costo, podría convertirse en una alternativa viable, pero que aún demanda mayores estudios.

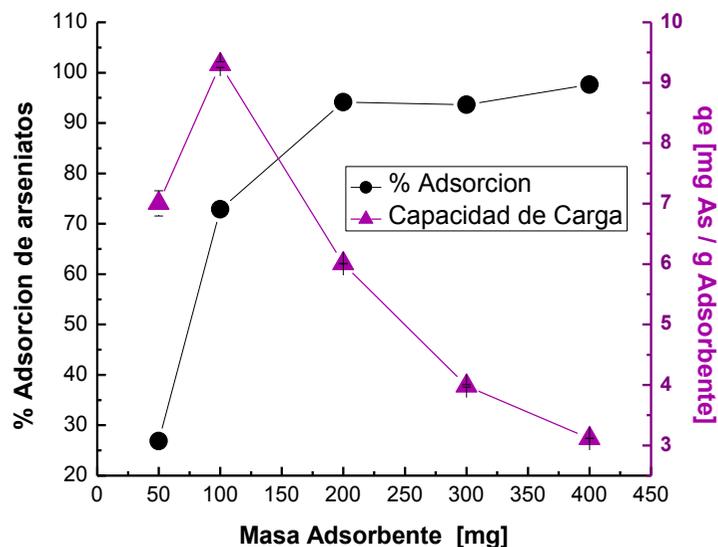
### **5.3.3 Efecto de la masa de adsorbente sobre la adsorción de las especies a remover y determinación de capacidad de adsorción.**

Con la finalidad de conocer la masa óptima de adsorbente que se requiere para lograr una máxima remoción de contaminantes, pero que permita a su vez una buena capacidad de carga de la especie a adsorber, se diseñaron varias pruebas de adsorción variando la masa de los adsorbentes, manteniendo constantes la concentración de As(V) en 50 mg/L y el pH de la solución acuosa en un valor de 2,0.

En la **Figura 36** y en la **Figura 37** se presentan los resultados obtenidos durante la adsorción de arseniatos con silicatos de calcio nano-estructurados modificados con  $\text{FeCl}_3$  y con  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . En las figuras, en la ordenada de la izquierda se presentan los resultados de % adsorción y en la ordenada de la derecha, la capacidad de carga o capacidad de adsorción de  $\text{As}(\text{V})$ .



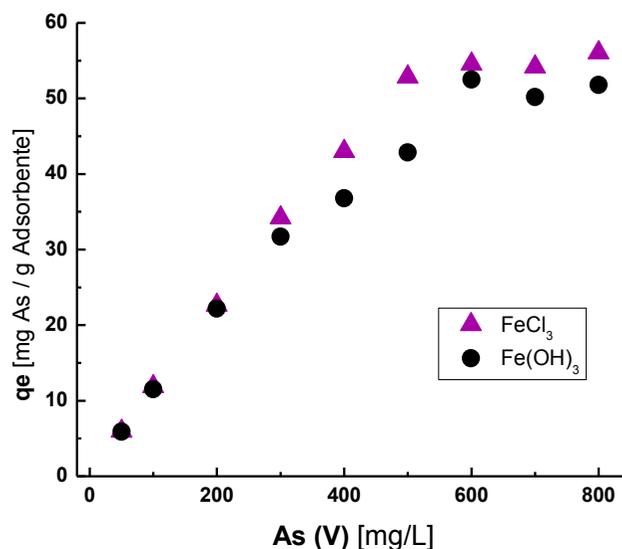
**Figura 36.** Efecto de la masa de adsorbente sobre la remoción de  $\text{As}(\text{V})$  empleando silicatos de calcio modificados con  $\text{FeCl}_3$ .



**Figura 37.** Efecto de la masa de adsorbente sobre la remoción de As(V) empleando silicatos de calcio modificados con  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Se observa en general que ambos tipos de adsorbentes modificados con Fe(III) presentan un comportamiento bastante similar y que la adsorción de As(V) es dependiente de la masa de adsorbente empleada en los experimentos, hasta alcanzar un nivel de saturación con aproximadamente de 200 mg del silicato modificado. Obviamente, una mayor cantidad de adsorbente, para un mismo contenido inicial de As(V) en la solución acuosa tratada, ofrece una mayor cantidad de sitios activos disponibles para la adsorción y también una mayor área superficial para el proceso. Sin embargo, si todos los sitios activos están llenos y saturados por los iones a remover, agregar más adsorbente no cambia la adsorción máxima.

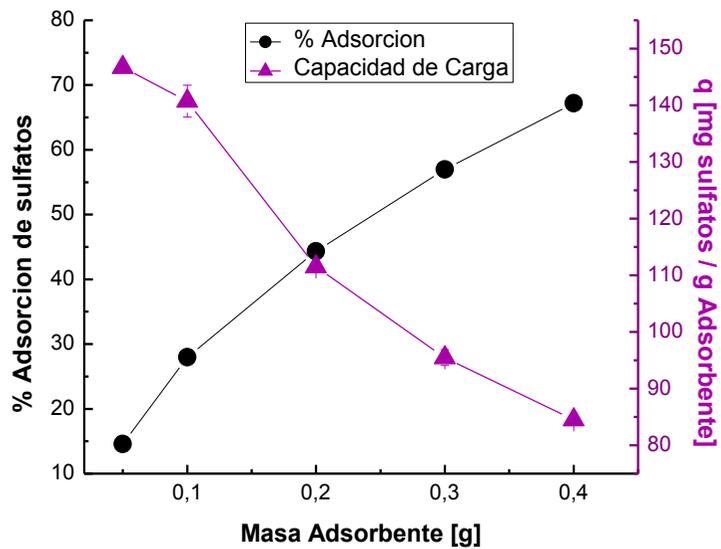
Estos experimentos nos guiaron a diseñar otro conjunto de experimentos de adsorción con el propósito de obtener la máxima capacidad de adsorción de As(V), para ambos tipos de silicatos de calcio nano-estructurados modificados con hierro. Dado el número de sitios activos de adsorción que el adsorbente puede presentar en su estructura y la presencia de átomos de calcio y hierro, es posible determinar una relación óptima entre la concentración de la especie a remover y el volumen de la solución acuosa a tratar y la masa adecuada a emplear del adsorbente. En la **Figura 38** se presenta el efecto del contenido inicial de As(V) en relación a la capacidad de adsorción o capacidad de carga de arsénico de ambos adsorbentes “ $q$ ” expresada en mg As(V) adsorbidos/g adsorbente. Estos experimentos fueron realizados empleando una solución acuosa cuyo pH inicial era 2,0 y 200 mg de adsorbente.



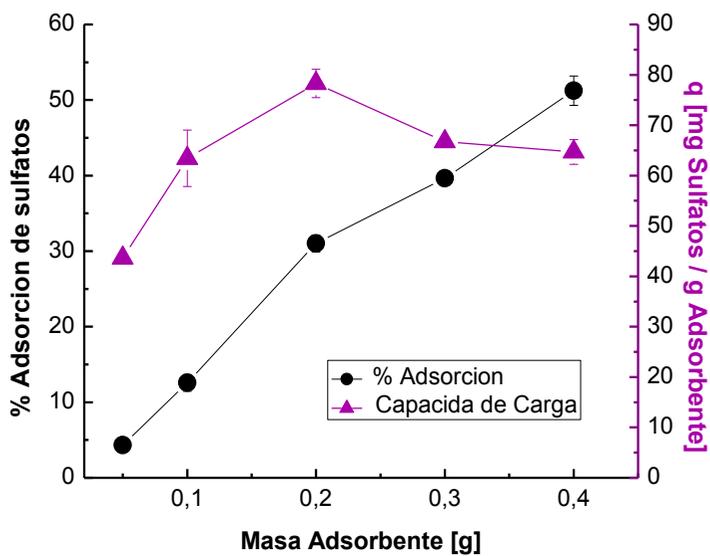
**Figura 38.** Efecto de la concentración inicial de As(V) sobre la capacidad de adsorción de los adsorbentes FeNanoCSH.

Se observa que ambos adsorbentes FeNanoCSH a este pH adsorben una cantidad muy similar de arsénico en función de la concentración inicial de este ion en la solución acuosa. Los resultados experimentales alcanzan un *plateau* a valores de  $q$  de 55 mg As(V)/g de adsorbente para contenidos de As(V) aproximados de 530 mg/L. Esto indica que empleando una adecuada razón concentración del ion en la solución acuosa/masa de adsorbente, fue posible lograr capacidades de adsorción de As(V) cercanas a 55 mg/g de silicato modificado, valor que es bastante alto para tratamiento de soluciones ácidas contenedoras de este metaloide, similares o incluso mayores a la capacidad de adsorción medida con otros adsorbentes [61], aunque cabe destacar que no es sencillo comparar capacidades de adsorción debido a que valores encontrados en la literatura han sido evaluados normalmente bajo otras condiciones experimentales.

Resultados similares se observaron en la remoción de iones sulfato empleando los silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Al(III), AlNanoCSH. Considerando el normal mayor contenido de  $\text{SO}_4^{2-}$  en aguas ácidas de mina y que la norma de descarga en Chile a cuerpos de aguas continentales y marinas es de 1 g/L [15], se diseñaron experimentos de adsorción en función de la masa de adsorbente. En las **Figuras 39** y **Figura 40** se presentan los resultados obtenidos al emplear AlNanoCSH modificado con PAC y con  $\text{NaAlO}_2$ , respectivamente. Al igual que en el caso de la adsorción de As(V), en estas figuras se grafican el % de adsorción y la capacidad de carga de iones sulfatos, expresadas como mg  $\text{SO}_4^{2-}$ /g adsorbente. Estos experimentos fueron realizados empleando soluciones acuosas de pH 4,0 y con contenidos iniciales de sulfatos de 2000 mg/L.



**Figura 39.** Efecto de la masa de adsorbente sobre la remoción de sulfatos empleando silicatos de calcio modificados con PAC.



**Figura 40.** Efecto de la masa de adsorbente sobre la remoción de sulfatos empleando silicatos de calcio modificados con  $\text{NaAlO}_2$ .

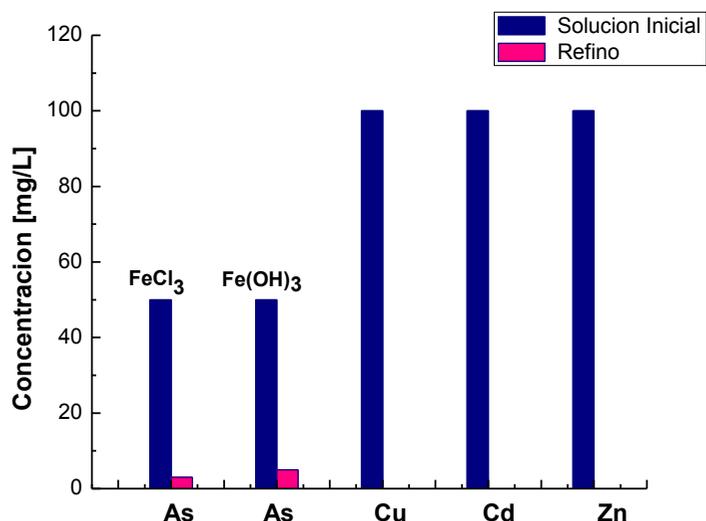
Como es de esperar, a medida que aumenta la masa de adsorbente ocurre una mayor adsorción de sulfatos al aumentar el área superficial ofrecida por el adsorbente y al incrementarse los sitios activos disponibles para la adsorción del anión. De ambas figuras se observa que en este caso los silicatos de calcio modificados con aluminio presentan una gran capacidad de carga de  $\text{SO}_4^{2-}$ , entre 80 a 140 mg/g adsorbente, valor relacionado con el contenido del anión en la solución acuosa, que tal como ya lo hemos planteado, puede alcanzar hasta varios g/L. El % de adsorción es mejorable en la medida que se emplee una masa de adsorbente adecuada y en función de la concentración del anión en solución. Sin embargo, más que obtener grandes rendimientos de adsorción, el desafío es poder rebajar el contenido de sulfato en el refino, a valores menores al de la norma (1 g/L), valores que en estos experimentos fueron alcanzados al emplear 300 mg de AlNanoCSH modificado con PAC y de 400 mg al utilizar el modificado con  $\text{NaAlO}_2$ . Estos valores son superiores a los obtenidos al intentar la remoción de sulfatos con CaO (cal o lechada de cal), siendo además los precipitados obtenidos más insolubles y por tanto más estables, lo que favorece su disposición en tranques de relaves.

#### **5.3.4 Estudio preliminar de co-adsorción de especies iónicas desde aguas ácidas**

Considerando que las aguas ácidas de mina y los efluentes de plantas minero-metalúrgicas, además de la acidez y del material sólido fino en suspensión que poseen, contienen varios otros contaminantes a la vez, es necesario poder estimar la capacidad de adsorción conjunta de dichas especies. Es decir, no se requieren adsorbentes selectivos, sino al contrario, que sean capaces de remover varios contaminantes a la vez.

No todos los adsorbentes son capaces de adsorber especies catiónicas y aniónicas en forma simultánea. Dada la estructura química de NanoCSH, FeNanoCSH y AlNanoCSH, es posible alcanzar con ellos, co-adsorción de varias especies. Con este objetivo, se realizaron experimentos preliminares empleando soluciones acuosas que contenían además de As(V) y/o aniones sulfatos, algunos iones metálicos muy comunes de encontrar en este tipo de aguas, específicamente, Cu(II), Zn(II) y Cd(II).

En la **Figura 41** se presentan los resultados de co-adsorción alcanzados con los silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Fe(III). Los experimentos fueron realizados utilizando soluciones acuosas de pH 2,0 y cuya composición era 50 mg/L de As(V), 100 mg/L de Cu(II), 100 mg/L de Zn(II) y 100 mg/L de Cd(II). Durante los experimentos se contactaron 200 mg de adsorbentes y 25 mL de solución acuosas. Se indican en la **Figura 41**, barras que representan el contenido inicial de los contaminantes en las soluciones acuosas y los contenidos finales después de la adsorción en las soluciones refinadas.

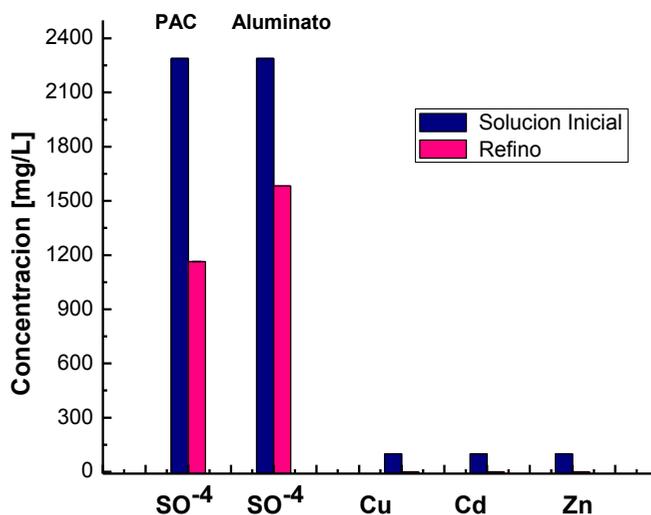


**Figura 41.** Co-adsorción de metales pesados y arseniatos empleando FeNanoCSH.

En la Figura anterior se observa que con ambos tipos de silicatos modificados con Fe(III), se logra una completa remoción, dentro de los límites de detección, de los iones metálicos estudiados, Cu(II), Zn(II) y Cd(II). Es decir, sin perjuicio de la presencia de átomos de Fe en el silicato, los metales pesados estudiados, serían removidos por mecanismos combinados mediante la formación del respectivo hidróxido o hidróxidos mixtos con los grupos silanoles de los silicatos o vía intercambio catiónico con los átomos de Ca y Fe del adsorbente. Efectivamente, los grupos polisilanoles del adsorbente actúan como fuentes de iones OH<sup>-</sup> liberándolos en la solución acuosa tratada. De esta forma, ellos pueden actuar como sitios de enlace para los iones metálicos y/o promover la formación de los hidróxidos respectivos al generar suficiente alcalinidad para la precipitación de ellos. A su vez, el intercambio catiónico al menos con los átomos de Ca,

estaría favorecido debido al tamaño del radio hidratado de Ca abriendo así sitios para la adsorción de iones metálicos de menor tamaño de radio hidratado [50]. Un aspecto interesante de destacar es que los tres cationes metálicos estudiados fueron cuantitativamente adsorbidos a pesar de las diferencias en sus radios hidratados. Muy probablemente, todos ellos forman complejos superficiales estables del tipo esfera interna bajo las condiciones experimentales en que las pruebas de adsorción fueron realizadas, sin embargo prevalecería que la estabilidad de los precipitados formados sería más importante que el tamaño de los radios hidratados en solución. Es posible plantear que los hidróxidos se formarían sobre la superficie de los adsorbentes silicatados, y no necesariamente como partículas discretas de hidróxidos en solución, o que los haría más fácilmente separables de la solución acuosa por sedimentación o filtración, dada la naturaleza granular de FeNanoCSH, constituyéndose ésta en otra ventaja de intentar removerlos con cal. En la **Figura 41** se observa también sobre un 95% de remoción de las especies arsenicales, lo que confirma la capacidad de estos FeNanoCSH de remover en forma simultánea varias especies iónicas al mismo tiempo.

En la **Figura 42** se presentan los resultados de co-adsorción de sulfatos y los iones metálicos Cu(II), Zn(II) y Cd(II), desde una solución de pH 4,0 cuya composición era 2300 mg/L de  $\text{SO}_4^{2-}$ , 100 mg/L de Cu(II), 100 mg/L de Zn(II) y 100 mg/L de Cd(II). Los experimentos se realizaron empleando los adsorbentes AlNanoCSH modificados tanto con 300 mg de policloruro de aluminio como con 400 mg de aluminato de sodio.



**Figura 42.** Co-adsorción de metales pesados y sulfatos empleando AlNanoCSH.

Se observa en la **Figura 42** que igualmente se produce co-adsorción de iones sulfatos y de los iones metálicos estudiados. Sin embargo, dada la alta concentración inicial del anión, sobre los 2 g/L, se hace necesario aumentar la dosificación del adsorbente para lograr una remoción cuantitativa de los metales pesados, los cuales sin embargo fueron adsorbidos en todos los casos sobre el 95% permaneciendo en el refino niveles cercanos a la norma ambiental de descarga que los regula. Sin duda el mecanismo de remoción de los iones metálicos con AlNanoCSH es exactamente el mismo a los propuestos al emplear FeNanoCSH, incluso los silicatos sin modificar NanoCSH. Es decir, la modificación con Al(III) no altera el potencial de remoción de metales pesados de estos silicatos de calcio nano-estructurados. Igualmente, la remoción de iones sulfatos se explica también mediante la formación de la sal doble básica etringita, mucho más

insoluble y estable que mediante su precipitación incompleta con CaO que da lugar a la formación de yeso,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

#### **5.4 Estudio de equilibrios de adsorción**

Desde un punto de vista práctico, es necesario obtener información relativa al comportamiento de los adsorbentes respecto al equilibrio de adsorción. Se ha incluido el estudio del equilibrio de adsorción de los adsorbentes FeNanoCSH y AlNanoCSH frente a los iones As(V) y aniones sulfatos, respectivamente, bajo diferentes condiciones experimentales. El equilibrio de adsorción es generalmente descrito mediante isothermas de adsorción cuyos parámetros expresan las propiedades superficiales y la afinidad del adsorbente hacia el adsorbato a una temperatura dada y a un determinado pH. En particular, los resultados de los experimentos de equilibrio de adsorción fueron analizados empleando los modelos de isothermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson anteriormente explicados en la sección 4.5. Los dos primeros son los más comunes y suelen explicar la mayoría de los estudios experimentales.

**El estudio de adsorción de As(V) con los adsorbentes FeNanoCSH**, fue realizado a 30°C empleando soluciones acuosas a pH 2,0 cuyos contenidos iniciales de arsénico varió entre 50 y 800 mg/L. Como en los anteriores experimentos, al finalizar las pruebas de adsorción, la fase acuosa resultante (refino) y los adsorbentes cargados en el contaminante, fueron separados mediante filtración. En la **Tabla 8** se presentan los resultados de evaluar los parámetros de la adsorción de As(V) con los silicatos de calcio nano-estructurados modificado con Fe(III), aplicando las tres isothermas arriba descritas.

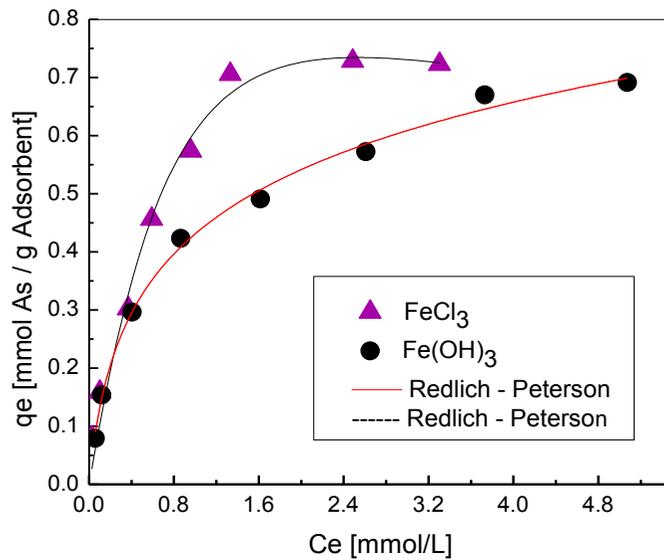
Los parámetros fueron evaluados usando la rutina de iteración de regresión no-lineal de Lavenberg-Marquardt [62]. En vez de determinar valores de regresión lineal  $R^2$ , se calculó en este estudio valores de  $\chi^2$ , parámetro anteriormente explicado.

**Tabla 8.** Parámetros de los modelos de isothermas de equilibrio de adsorción de As(V) con FeNanoCSH.

Adsorbentes	Modelo	$q_m$ [mmol/g]	$K_L$ [L/mmol]	$g_{RP}$ $n_F$	$a_{RP}$	$\chi^2$
			$K_F$ [mmol/L] $K_{RP}$ [L/mmol] <sup>g</sup>			
FeNanoCSH-FeCl3	Langmuir	0,886	1,858	-	-	0,0020
	Freundlich	-	0,520	2,674	-	0,0060
	Redlich-Peterson	-	1,047	1,381	0,333	0,0010
FeNanoCSH-Fe(OH)3	Langmuir	0,754	1,506	-	-	0,0010
	Freundlich	-	0,397	2,665	-	0,0010
	Redlich-Peterson	-	2,136	0,799	3,956	0,0002

Del análisis de los resultados expuestos en la **Tabla 8**, se observa claramente que es el modelo de Redlich-Peterson el que mejor interpreta los resultados experimentales alcanzados, si bien los otros dos modelos ajustan también bastante bien los resultados logrados. Los valores de  $\chi^2$  determinados para este modelo son menores comparados con los alcanzados al aplicar los modelos de Langmuir y el de Freundlich, lo que estaría indicando que la adsorción de As(V) con FeNanoCSH seguiría un modelo híbrido, mixto

entre un modelo meramente teórico (Langmuir) y otro solamente empírico (Freundlich). Por otra parte, en la **Figura 43** se grafican, de acuerdo a este modelo, los valores de  $q_e$  (adsorción en el equilibrio) observados para la adsorción de As(V) con ambos adsorbentes FeNanoCSH vs la concentración en equilibrio de As(V), una vez concluido el experimento. Las líneas continuas representan los valores calculados de  $q_e$  de acuerdo al modelo de Redlich-Peterson descrito en la **Ecuación 7**.



**Figura 43.** Isotermas de Redlich-Peterson para la adsorción de As(V) con los adsorbentes FeNanoCSH modificados con FeCl<sub>3</sub> y Fe(OH)<sub>3</sub>.

Se puede concluir tanto de los valores de la **Tabla 8** como los resultados presentados en la **Figura 43**, que el modelo de equilibrio de adsorción de Redlich-Peterson ajusta y explica bien los resultados experimentales observados. Las líneas continuas de la figura que representan los valores de  $q_e$  calculados, ajustan muy bien los

resultados experimentales representados por los puntos de cada una de las curvas. Se confirma también de la **Figura 43** que la adsorción con FeNanoCSH modificado con  $\text{FeCl}_3$  es un tanto mejor que la observada para el silicato de calcio modificado con  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

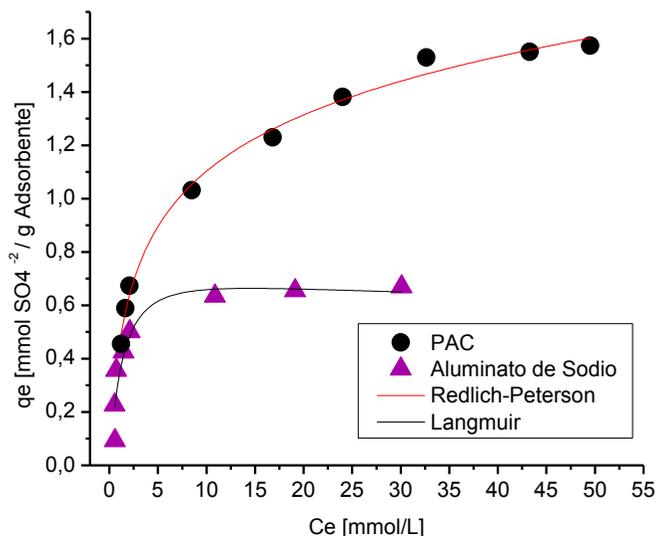
**Respecto al estudio de adsorción de iones  $\text{SO}_4^{2-}$  con los adsorbentes AlNanoCSH,** los experimentos fueron también realizados a  $30^\circ\text{C}$  utilizando soluciones acuosas a pH 4,0 cuyos contenidos iniciales de ion sulfato, para el silicato modificado con PAC, variaba entre 600 y 7000 mg/L y para el silicato modificado con aluminato de sodio variaba entre 200 y 4000 mg/L. Los resultados experimentales fueron analizados empleando los mismo tres modelos de adsorción usados para la adsorción de As(V). En la **Tabla 9** se presentan los resultados logrados al determinar los parámetros de adsorción de iones sulfatos con los silicatos de calcio nano-estructurados modificado con Al(III), AlNanoCSH. Los parámetros fueron evaluados calculando los valores de  $\chi^2$ .

**Tabla 9.** Parámetros de los modelos de isothermas de equilibrio de adsorción de Sulfatos con AlNanoCSH.

Adsorbentes	Modelo	$q_m$ [mmol/g]	$K_L$ [L/mmol]	$g_{RP}$ $n_F$	$a_{RP}$	$\chi^2$
			$K_F$ [mmol/L]			
AlNanoCSH-PAC	Langmuir	1,614	0,297	-	-	0,0060
	Freundlich	-	0,524	3,403	-	0,0040
	Redlich-Peterson	-	0,953	0,821	1,151	0,0010
AlNanoCSH-NaAlO <sub>2</sub>	Langmuir	0,049	0,904	-	-	0,0051
	Freundlich	-	0,327	4,234	-	0,0110
	Redlich-Peterson	-	0,517	1,096	0,549	0,0056

Revisando los valores de los parámetros de los modelos de adsorción calculados para la adsorción de  $SO_4^{2-}$  con AlNanoCSH, y considerando que este sistema es mucho más difícil de analizar que el de la adsorción con arsénico, dada la concentración mucho más alta del adsorbato a remover, es posible establecer lo siguiente: en la adsorción con AlNanoCSH modificado con policloruro de aluminio, es también el modelo de Redlich-Peterson el que mejor ajusta los resultados experimentalmente observados. Sin embargo para la adsorción de iones sulfato con AlNanoCSH modificado con la sal aluminato de sodio, es la isoterma de Langmuir la que mejor interpretó los valores experimentales de equilibrio de adsorción, midiéndose en este caso valores de  $\chi^2$  menores a los observados con el modelo de Redlich-Peterson. Sin embargo no difieren mucho entre ellos, esto se

puede comprobar al observar el valor del exponente “g” del modelo de Redlich-Peterson, el cual se aproxima más a un valor a 1,0 que a 0. Es decir, la adsorción de iones sulfato, siguiendo un modelo híbrido, se daría más en una monocapa con calores de adsorción iguales para cada uno de los sitios activos de adsorción. Este hecho queda también registrada en la **Figura 44**, en las cuales se presentan las curvas de equilibrio de adsorción para los sistemas descritos.



**Figura 44.** Isothermas de Redlich-Peterson y Langmuir para la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  con los adsorbentes AlNanoCSH modificados con PAC y  $\text{NaAlO}_2$ .

En la **Figura 44** se observa el buen ajuste de ambos modelos para cada uno de los adsorbentes sintetizados y probados. Efectivamente los valores experimentales de  $q_e$  coinciden con los calculados por los modelos, representados en la figura por las líneas continuas. Se observa también en la **Figura 44** que la adsorción con AlNanoCSH

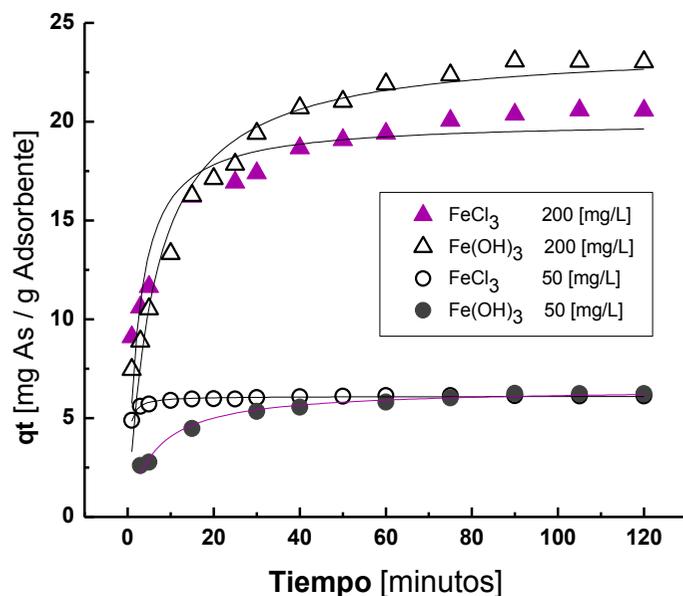
modificado con PAC es mejor que la medida para el AlNanoCSH modificado con  $\text{NaAlO}_2$ . Sin embargo, en ambos casos se obtuvieron elevadas capacidades de carga, entre 60 y 160 mg sulfato removidos por g de adsorbente, valores apropiados para el alto nivel de contenido de sulfatos en las aguas de mina.

### 5.5 Estudio de cinética de Adsorción.

Cuando se requiere escalar un proceso químico con transferencia de masa estudiado a escala de laboratorio a una escala mayor (semipiloto, piloto o industrial), la información de equilibrio químico se debe complementar con la correspondiente información de cómo procede el proceso desde el punto de vista cinético.

Del resultado de aplicar los modelos cinéticos descritos en la sección 4.6, a los resultados experimentales, tanto para la adsorción de As(V) con FeNanoCSH como para la adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  con AlNanoCSH, se pudo establecer que el modelo cinético de primer orden no explicó adecuadamente los resultados experimentalmente obtenidos. Por tanto, los resultados experimentales de cinética de adsorción y su análisis se realizaron mediante el modelo de pseudo-segundo-orden.

En la **Figura 45** se presentan los resultados experimentales y el análisis cinético mediante el modelo de pseudo-segundo-orden, para la adsorción de arsénico con los adsorbentes FeNanoCSH modificados con  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , utilizando concentraciones iniciales de As(V) de 50 mg/L y 200 mg/L y que poseían un pH 2,0. Los valores calculados, representados por las líneas continuas en la figura, se determinaron empleando la **Ecuación 11**.



**Figura 45.** Cinética de adsorción de As(V) con FeNanoCSH modificados con FeCl<sub>3</sub> y Fe(OH)<sub>3</sub>. Concentración inicial de As(V): 50 mg/L y 200 mg/L.

Se observa en general una rápida velocidad inicial de adsorción, dependiendo la cantidad adsorbida de arsénico, de la concentración inicial del metaloide en la solución acuosa. Es claro que, a mayor contenido de As(V) en la solución acuosa, mayor arsénico es adsorbido en el equilibrio, al haber una mayor cantidad de arsénico para llenar los sitios activos de adsorción. Se aprecia en esta figura por una parte, que la cinética alcanzada con el silicato modificado con FeCl<sub>3</sub> resultó ser mayor a la lograda con el hidróxido de hierro. Pero más importante, es observar que el modelo cinético de pseudo-segundo-orden ajustó bien los valores experimentales de adsorción “qt” al emplear ambos adsorbentes. Durante la etapa inicial del proceso de adsorción, existe una gran cantidad de sitios activos disponibles para la adsorción, como también de especies reactivas,

guiando a un proceso muy rápido en estas condiciones. Es de hecho el número de sitios activos disponibles, la fuerza motriz que provoca el proceso.

Por el contrario, a medida que la adsorción va ocurriendo, el número de sitios activos disponibles va disminuyendo, y a que se producirían depósitos sobre el adsorbente que impedirían la difusión de las especies hacia la superficie del silicato, disminuyendo por tanto la velocidad del proceso.

En la **Tabla 10** se presentan los parámetros cinéticos calculados aplicando a los resultados experimentales obtenidos, el modelo de pseudo-segundo-orden.

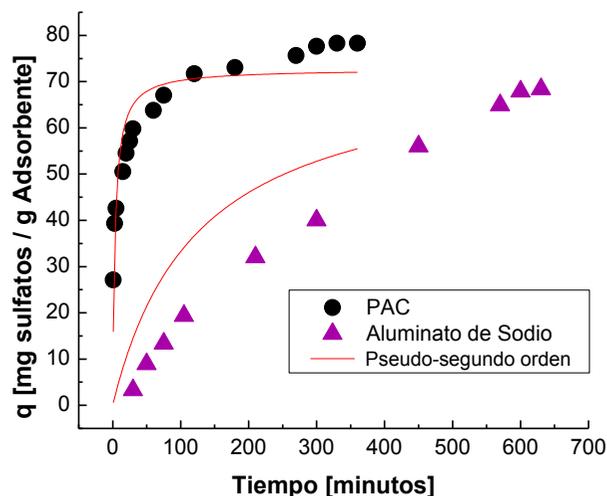
**Tabla 10.** Parámetros del modelo cinético de pseudo-segundo-orden aplicado a la adsorción de As(V) con los adsorbents FeNanoCSH

Modificado con	As(V) inicial [mg/L]	$q_e$ exp [mg/g]	$q_e$ calc [mg/g]	$k$ [g/mg·min]	$\chi^2$ [mg/g]
FeCl <sub>3</sub>	50	6,10	6,10 ± 0,01	0,62 ± 0,031	0,002
Fe(OH) <sub>3</sub>	50	6,50	6,51 ± 0,11	0,62 ± 0,002	0,039
FeCl <sub>3</sub>	200	22,42	23,83 ± 0,72	0,007 ± 0,001	1,933
Fe(OH) <sub>3</sub>	200	20,09	20,04 ± 0,56	0,02 ± 0,004	1,960

Se confirma, de los datos de la tabla, que a mayor contenido inicial de As(V) en la solución, mayor es la capacidad observada  $q_e$ . También se observa que a menor contenido del metaloide en la solución acuosa inicial, mayor es el valor de la constante cinética de segundo orden, resultado explicable al favorecerse en estas condiciones la difusión de las especies del adsorbato hacia la superficie del adsorbente. En general los

valores de las constantes cinéticas son bajas, lo que es explicable dado que la cinética de adsorción decrece rápidamente en el tiempo, y el modelo calcula constantes cinéticas promedio durante todo el tiempo analizado. Sin duda, es la velocidad inicial de adsorción la que determina la rapidez del proceso. La **Tabla 10** también confirma los bajos valores de  $\chi^2$ , constatándose un razonable bajo error entre los valores experimentales y los calculados por el modelo, lo que valida su aplicación. También, dentro del margen de error posible, se observa una buena correlación y coincidencia entre los valores de capacidad de carga  $q_e$  experimentales y los  $q_e$  calculados por el modelo.

Respecto a los resultados de adsorción de sulfatos utilizando los silicatos de calcio nano-estructurados modificados con aluminio, AlNanoCSH, se diseñaron varios experimentos en los cuales se midió la adsorción de este adsorbato en el tiempo. Los resultados experimentales obtenidos se intentaron explicar mediante la aplicación de los modelos cinéticos de pseudo-primer-orden y pseudo-segundo-orden, descritos anteriormente. En la **Figura 46** se presentan los resultados obtenidos al emplear una solución acuosa cuyo pH era 4,0 y su contenido de sulfato de 2000 mg/L. Se contactaron 25 mL de esta solución con 300 mg del adsorbente modificado con PAC y de 400 mg de AlNanoCSH modificado con NaAlO<sub>2</sub>.



**Figura 46.** Cinética de adsorción de sulfatos con AlNanoCSH modificados con PAC y NaAlO<sub>2</sub>.

En la **Tabla 11** se presentan los valores de los parámetros calculados al aplicar a estos experimentos, el modelo cinético de pseudo-segundo-orden.

**Tabla 11.** Parámetros del modelo cinético de pseudo-segundo-orden aplicado a la adsorción de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> con los adsorbents AlNanoCSH.

Modificado con	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> inicial [mg/L]	q <sub>e</sub> exp [mg/g]	q <sub>e</sub> calc [mg/g]	k [g/mg·min]	χ <sup>2</sup> [mg/g]
PAC	2000	76,50	72,72 ± 2,20	0,003 ± 0,0009	39,36
NaAlO <sub>2</sub>	2000	69,60	74,39 ± 39,92	0,0001 ± 0,0002	74,39

De la **Figura 46** se aprecia en general una cinética de adsorción de sulfatos con AlNanoCSH más lenta que la observada para la remoción de As(V) con FeNanoCSH. A su vez, es claro que en este caso los resultados experimentales no fueron bien explicados

por este modelo cinético de pseudo-segundo-orden, tampoco por el modelo de pseudo-primer-orden. Se observa una correlación un poco mejor entre los resultados experimentales y los valores calculados por el modelo, al emplear AlNanoCSH modificado con policloruro de aluminio, particularmente durante la primera etapa del proceso, en el cual se puede estimar una velocidad inicial de adsorción que conduce a una capacidad de carga del orden del orden de 72 mg sulfato/g adsorbente. La cinética de adsorción es razonablemente alta y hay un buen ajuste de los datos observados al aplicar el modelo cinético. Sin embargo, hacia el final del proceso, la correlación baja, esto se confirma al observar los valores calculados de  $q_e$ , de la constante cinética  $k$  y los valores de  $\chi^2$ . Respecto a los resultados de adsorción de iones  $\text{SO}_4^{-2}$  con AlNanoCSH modificado con  $\text{NaAlO}_2$ , los resultados nos indican que ni el modelo de pseudo-primer-orden ni el modelo de pseudo-segundo-orden fueron apropiados para explicar los resultados experimentales. Tal como se aprecia en la **Figura 46**, existe una muy alta desviación de los datos experimentalmente obtenidos respecto a aquellos calculados por el modelo de pseudo-segundo-orden, ni siquiera ajustan los datos de la velocidad inicial de adsorción, como si observó en el caso del adsorbente AlNanoCSH modificado con PAC. En la **Tabla 11** queda más claramente reflejado, al observarse valores de desviación standard, tanto para los valores calculados de capacidad de adsorción  $q_e$ , los de la constante cinética y los medidos para el valor de  $\chi^2$ . Es decir, si bien se observó una muy buena adsorción de iones sulfato con éstos adsorbentes constituidos por silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Al, el análisis de los resultados de cinética de adsorción seguirán siendo estudiados, se probarán otros modelos cinéticos, probablemente más apropiados para

rangos más altos de concentración del adsorbato en las fases acuosas, o bien para ser aplicados en sistemas o matrices acuosas más complejo.

## 6 CONCLUSIONES

En el curso de esta Tesis de Magister en Química se sintetizaron y caracterizaron dos nuevos adsorbentes conformados por silicatos hidratados de calcio nano-estructurados modificados con Fe(III) y Al(III), los cuales fueron aplicados en la remoción de algunos contaminantes inorgánicos presentes en soluciones acuosas ácidas que simulan un drenaje ácido de mina. De los resultados obtenidos y su correspondiente discusión se obtuvo la siguiente información:

- 1) Los métodos de síntesis empleados en ambos casos resultaron ser muy simples, reproducibles, y de gran rendimiento. En el caso del adsorbente modificado con hierro, su preparación se basó en la reacción química de  $\text{Ca(OH)}_2$  y una solución acuosa de silicato de sodio además de la fuente de hierro constituida en este estudio por  $\text{FeCl}_3$  o  $\text{Fe(OH)}_3$ . Respecto al adsorbente modificado con aluminio, el procedimiento de síntesis fue el mismo, pero empleando como fuente de este metal, policloruro de aluminio (PAC) o  $\text{NaAlO}_2$ .
- 2) La modificación con  $\text{FeCl}_3$  resultó ser mejor a la efectuada con  $\text{Fe(OH)}_3$ , a su vez la modificación con PAC resultó ser mejor a la realizada con aluminato de sodio, presentando también ambos adsorbentes una mayor capacidad de remoción de contaminantes. El límite de reemplazo de átomos de calcio por hierro presentó un límite en torno al 10% molar, y en el caso de la modificación con Al(III) este límite no debe superar el 20% de reemplazo, dado que reemplazos superiores conducen a una pérdida de la nano-estructura del adsorbente y por tanto de su eficiencia.

- 3) Respecto a la caracterización de los adsorbentes, los análisis efectuados mediante micrográficas SEM y DRX permitieron dar cuenta que los cuatro silicatos modificados poseen un carácter amorfo (o policristalino) y una superficie micro y meso porosa con tendencia a la conformación de macro aglomeración de partículas, lo que configura adsorbentes llenos de sitios activos disponibles para la adsorción, tanto en su superficie externa como también en su estructura interna. Análisis de porosimetría BET indicaron que sus áreas superficiales variaron entre 23,7 y 78,7 m<sup>2</sup>/g, un tanto menor a las del silicato de calcio sin modificar, pero que resultó ser suficientemente grande para asegurar una buena remoción de los contaminantes estudiados. La distribución del tamaño de partícula aglomeradas medidas al estado sólido dio valores en el rango entre 48,70 y 144,14 µm, y la determinación de partículas aisladas, medidas en solución, tamaños variables entre 300 a 500 nm. Los diámetros de poro fluctuaron entre 4 y 18 nm para todos los adsorbentes sintetizados.
- 4) Los análisis mediante espectroscopia infrarroja y mediante DSC, confirmaron la presencia de moléculas de agua libres en los silicatos, como también señales de la presencia de enlaces OH<sup>-</sup> propios de los grupos silanoles e hidroxilos del silicato. Así mismo evidenciaron la presencia de los enlaces O-Si-O y Al-O. Los análisis químicos indicaron contenidos de Ca entre un 22% y un 26%, una presencia de hierro variable entre 2,6% y 6,2% y contenidos de silicio variables entre 19% y 22%. Los adsorbentes presentaron buena estabilidad química al contactarlos con soluciones acuosas cuya acidez varió entre pH 2 a 6.

- 5) Respecto a las pruebas de adsorción con el silicato de calcio nano-estructurado modificado con hierro, FeNanoCSH, se logró una eficiente remoción de As(V), empleando una proporción adecuada entre la masa de adsorbente y el contenido del metaloide en la solución. La adsorción resultó ser independiente del pH inicial de la solución tratada, en el rango entre pH 2-6, produciéndose en todos los casos una fuerte alcalinización de los refinados resultantes, lo que permite estabilizar los precipitados obtenidos. Una mayor masa de adsorbente ofrece una mayor cantidad de sitios activos disponibles para la adsorción de los contaminantes. Se midieron capacidades de carga de As(V) del orden de 50-55 mg As(V)/g de adsorbente, valor comparable o superior a otros adsorbentes utilizados en la práctica industrial. La adsorción se explica por la formación de arseniatos de calcio y hierro muy insolubles y estables. Se observó también una excelente co-adsorción de los iones metálicos Cu(II), Zn(II) y Cd(II), en base a la formación de los hidróxidos respectivos con los OH<sup>-</sup> de los grupos polisilanoles e hidróxidos de los nano-silicatos, hidróxidos los cuales se formarían en la mayor parte de los casos, sobre la superficie de las partículas de los silicatos o bien como partículas discretas en la propia solución.
- 6) Respecto a las pruebas de adsorción con el silicato de calcio nano-estructurado modificado con aluminio, AlNanoCSH, se obtuvieron también buenos y promisorios resultados de remoción de iones sulfatos, partiendo de soluciones acuosas ácidas cuyo contenido en este anión superaba la norma ambiental de descarga de 1 g/L. La adsorción ocurre mediante la formación de etringita,

$\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ , una sal doble básica muy insoluble, de alto peso molecular, que precipita generando un sólido granular y muy estable y que requiere para su formación del anión aluminato  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  obtenido por hidrólisis a pH superiores a 7. El adsorbente modificado con PAC resultó ser mejor adsorbente que el preparado al modificarlo con  $\text{NaAlO}_2$ , siendo también su adsorción independiente del pH de la fase acuosa inicial, y que en todos los casos, después de la adsorción, alcaliniza los refinados obtenidos a pH superiores a 12,0 favoreciendo la formación de la etringita. Se midieron capacidad de carga variable entre 80 y 140  $\text{mg SO}_4^{2-}/\text{g}$  silicato, las cuales permiten generar refinados que cumplen con la norma de descarga a cuerpos de aguas superficiales continentales y marinos, muy superiores a los alcanzados al emplear  $\text{CaO}$ . Igualmente, se midió una excelente co-adsorción de los iones metálicos  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$  y  $\text{Cd}(\text{II})$ , la cual ocurriría también por la formación de especies hidroxiladas sobre la superficie de los silicatos nanoestructurados.

- 7) Se realizaron pruebas de equilibrio y cinética de adsorción para  $\text{As}(\text{V})$  y iones  $\text{SO}_4^{2-}$  empleando los adsorbentes  $\text{FeNanoCSH}$  y  $\text{AlNanoCSH}$ , respectivamente. De las isothermas de equilibrio utilizadas para explicar la adsorción, en ambos casos, fue la de Redlich-Peterson la que mejor ajustó los datos. Esta corresponde a un modelo híbrido entre el modelo teórico de Langmuir y el empírico de Freundlich, asemejando más eso sí al modelo teórico que implica una monocapa de sitios activos de adsorción y calores de adsorción homogéneos. Se obtuvo una muy buena correlación entre los valores de capacidad de carga de los contaminantes “ $q$ ”

calculados por el modelo y los observados experimentalmente. Sin embargo, para los experimentos de equilibrio de adsorción de iones sulfatos con AlNanoCSH modificado con NaAlO<sub>2</sub>, fue el modelo de Langmuir el que mejor ajustó los datos experimentales.

- 8) Respecto a pruebas de cinética de adsorción, se observó que en ambos casos, la adsorción es muy rápida. La cinética de adsorción de As(V) con FeNanoCSH sigue un modelo teórico de pseudo-segundo-orden, el cual depende más de la capacidad de adsorción del adsorbente silicatado, reflejada en su alto número de sitios disponibles para la adsorción, que de la concentración del adsorbato en la solución acuosa tratar. Una mayor concentración de arseniatos en solución favorece una más alta capacidad de adsorción, sin embargo genera constantes cinéticas más lentas, al desfavorecerse probablemente la difusión de las especies en la capa acuosa adyacente a la superficie del adsorbente. Los resultados experimentales también indicaron un mejor comportamiento del adsorbente FeNanoCSH modificado con FeCl<sub>3</sub>. En el caso de los experimentos cinéticos de adsorción de iones sulfatos con AlNanoCSH, la velocidad de adsorción es también muy rápida, aunque un tanto menor al caso de la remoción de As(V), hecho explicable por la alta concentración de sulfatos en solución. La cinética de adsorción de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> con AlNanoCSH modificado con PAC resultó ser mejor y pudo ser explicada por el modelo cinético de pseudo-segundo-orden. En cambio, al emplear AlNanoCSH modificado con NaAlO<sub>2</sub>, los resultados experimentales no ajustaron bien ni al modelo de pseudo-segundo-orden ni al modelo de pseudo-primer-orden.

9) Como conclusión global, podemos indicar que ambos tipos de adsorbentes presentaron en general una buena respuesta para descontaminar los iones arseniatos, sulfatos y los iones metálicos Cu(II), Zn(II) y Cd(II), normalmente existentes en aguas ácidas de mina, siendo capaces de extraerlos simultáneamente, lo que constituye una gran ventaja respecto a otros compuestos comerciales utilizados hoy en día. Podemos también indicar que el FeNanoCSH modificado con FeCl<sub>3</sub> resultó ser mejor, como también el AlNanoCSH modificado con policloruro de aluminio, por lo que seguirán siendo usados en etapas siguientes de esta línea de investigación.

## 7 REFERENCIAS

- [1] [Http://sgcas.collahuasi.cl/pdf/aguas-acidas/Parte%20II/Generacion-Drenaje-Acido\\_CGDue%C3%B1as.pdf](http://sgcas.collahuasi.cl/pdf/aguas-acidas/Parte%20II/Generacion-Drenaje-Acido_CGDue%C3%B1as.pdf) [Consultado: 19 Agosto 2015]
- [2] E. Macingova, A. Luptakova. *Chemical Engineering Transactions*, **28**, 110-114 (2012).
- [3] A. Akcil, S. Koldas. *Journal of Cleaner Production*, **14**, 1139-1145 (2006).
- [4] S. Equeenuddin, S. Tripathy, *Journal of Geochemical Exploration*, **105**, 75–82 (2010).
- [5] D. Barrie, K. Hallberg. *Science of the Total Environment*, **338**, 3-14 (2005)
- [6] M. Ramirez, S. Massolo, R. Frache. *Marine Pollution Bulletin*, **50**, 62–72 (2005).
- [7] S. Van Dam, A. Hogan, A. Harford. *Chemosphere*, **73**, 305–313 (2008).
- [8] R. Gaikwad, D Gupta. *Journal of industrial pollution control*, **23**, 285-297 (2007).
- [9] L. Chaparro. *Revista ESAIA*, **1**, 53-57 (2015).
- [10] B. Sangita, G. Udayabhanu. *Journal Environmental Protection*, **30**, 953-967 (2010).
- [11] X. Zhao, R. Wang, X. Lu, J Lu, C. Li. *Minerals Engineering*, **53**, 184-192 (2013)
- [12] T. Umita. *Resources, Conservation and Recycling*, **16**, 179-188 (1996)
- [13] D. Sfakianakis, E. Renieri, M. Kentouri. *Enviromental Research*, **137**, 246-255 (2015).
- [14] M. Schorr, J. Backer. *Journal of Freshwater Ecology*, **21**, 17-24 (2006)
- [15] “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 (DO 07.03.2001).  
[http://www.sinia.cl/1292/articles-27153\\_recurso\\_1.pdf](http://www.sinia.cl/1292/articles-27153_recurso_1.pdf). [Consultado: 6 Septiembre 2015]
- [16] D. De Agreda, F. López, F. Alguacil, *Revista de metalurgia*, **47**, 146–168, (2011).
- [17] F. Valenzuela, C. Basualto, A. Acosta. *Hydrometallurgy*, **72**, 309–317 (2004).
- [18] F. Valenzuela, C. Fonseca, C. Basualto. *Minerals Engineering*, **18**, 33-40 (2005).
- [19] C. Basualto, M. Poblete, J. Marchese. *Journal brazilian chemical society*, **17**, 347-1354 (2006).

- [20] V. Ide. “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 para optar al título de químico, Laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia, Universidad de Chile (2011).
- [21] S. Yañez. “Adsorción de Cu(II) y Zn(II) desde soluciones acuosas ácidas mediante silicatos de calcio y magnesio nano-estructurados y microcápsulas poliméricas contenedoras de extractantes no-específicos”. Memoria para optar al título de químico, Laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia, Universidad de Chile (2012).
- [22] P. Gonzalez. “Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso IV con propiedades magnéticas y su aplicación como adsorbente en el tratamiento de drenajes ácidos de mina en Chile”. Memoria para optar al título de químico, Laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia, Universidad de Chile (2015).
- [23] T. Anirudhan, S. Sreekumari. *Journal of Environmental Sciences*, **23**, 1989–1998 (2011)
- [24] M. Abbas, A. Zaini, U. Teknologi, M. Azizi. *Journal of desalination and water treatment*, **51**, 5608-5616 (2013).
- [25] N. Bleiman, Y. Mishael. *Journal of Hazardous Materials*, **183**, 1-3 (2010).
- [26] E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat. *Journal of Colloid and Interface Science*, **280**, 309-314 (2004).
- [27] E. Mohamed, A. Selim, M. Seliem. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, **3**, 15–29 (2015).
- [28] A. Iriel, M. Gabriela, A. Fernández. *Chemosphere*, **138**, 383-389 (2015).
- [29] A.Sommella, C. Deacon, G. Norton. *Environmental Pollution*. **181**, 38-43 (2013).
- [30] I. Pio, A. Scarlino, E. Bloise, G. Mele, O. Santoro, T. Pastore. *Separation and Purification Technology*, **147**, 284-291 (2015).
- [31] K. Dutta, P. Prasad, D. Sinha. *International Journal of Hygiene and Environmental health*, **218**, 564–574 (2015).

- [32] M. Ortega. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 26, 143-161 (2009).
- [33] Norma Chilena oficial. NCh1333. Requisitos de calidad del agua para diferentes usos. Modificada en 1987.
- [34] W. Heizer, R. Sandler, S. Murray. *Digestive diseases and sciences*, 42, 1055-1061 (1997).
- [35] Proyecto FONDECYT N°1140331, “Use of modified nano-estructured calcium silicates and magnetic manganese oxide as sorbents for elimination of inorganic contaminants from acidic mine drainages”, 2004.
- 
- [36] C. Andrea, C. Rosas, M. Franzreb, F. Valenzuela. *Reactive and Functional Polymers*, 70, 516–520 (2010).
- [37] M. Michel. *Annals of Warsaw University of Life Sciences*, 44, 63–73 (2012).
- [38] L. Martorana, “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, Laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia, Universidad de Chile (2015).
- [39] A. López, “Síntesis y caracterización de silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Mg(II) y su aplicación en la remoción de fosfatos y metales pesados desde aguas ácidas contaminadas”. Memoria para optar al título de químico, Laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia, Universidad de Chile (2014).
- [40] M. Cairns, T. Borrmann, W. Ho. *Microporous and mesoporous materials*, 95, 126-134, (2006).
- [41] Métodos 4500-SO4-2 D y 4500-SO4-2 E. “Standard methods for the examination of water and wastewater”, 20th Ed., 1998.
- [42] J. Grande. Drenaje ácido de mina en la faja pirítica ibérica. (2016).
- [43] M. Akbari, A. Hallaji, A. Reza. *Journal of environmental chemical engineering*, 4, 2213-3437 (2015)
- [44] S. Rangabhashiyam, N. Anu, M. S. Giri Nandagopal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 398–414 (2014).

- [45] N. Pérez, J. González, L. A. Delgado. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, **31**, 168–181 (2011).
- [46] Y. Ho, J. Porter, G. McKay. *Systems, Water, Air, and Soil Pollution*, **141**, 1-33 (2002).
- [47] K. Kumar, S. Sivanesan. *Journal of Hazardous Materials*, **126**, 198-201(2005).
- [48] T. Anirudhan, P. Radhakrishnan. *Journal of Chemical Thermodynamics*, **40**, 702-709, (2008).
- [49] E. Kamio, M. Matsumoto, F. Valenzuela, K. Kondo. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **44**, 2266-2272 (2005).
- [50] O. Ltaief, S. Siffert, S. Fourmentin, M. Benzina. *The journal comptes rendus chimie*, **18**,1123-1133 (2015)
- [51] J.K. Iler, *The chemistry of silica*, John Wiley & Sons, New York, USA, (1979).
- [52] Y. Huang, K. Wang, D. Dong. *Microporous and mesoporous materials*, **127**, 167-175 (2010).
- [53] J. Rodriguez, C. Villaquirán, J. Cobo. *Material research*, **4**, 255-264 (2001)
- [54] F. Valenzuela, C. Basualto, J. Sapag. *Journal of the chilean chemical society*, **58**, 1744-1749 (2013)
- [55] H. Freiser, M. Freiser. *Concepts and calculations in analytical chemistry. Spreadsheet Approach*, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, FL, USA, 1992.
- [56] J. Lopez, M. Alarcón. *Revista Clínica de Periodoncia, Implantología y Rehabilitación Oral*, **38**, 138-143 (2011)
- [57] L. Cadorin, E. Carissimi, J. Rubio. *Scientia et Technica*, **36**, 849-854 (2007).
- [58] R. Damons. “Development of an Aspen model for the treatment of acid mine drainage”. Memoria para optar al título de ingeniero químico. Cape Peninsula University of Technology (2001).
- [59] J. Gregory, J. Duan. *Pure Applied Chemistry*, **73**, 2017-2026 (2001).
- [60] M. Zhang, H. Wang. *Minerals Engineering*, **92**, 63–71 (2016).

[61] D. Mohan, C. Pittman. *Journal of Hazardous Materials* **142**, 1-53 (2007).

[62] G. Espinosa, A. Vásquez. *Aplicaciones de programación no lineal*. Editorial Omniscience, México (2016).