



**UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA EN MINAS**

**IDENTIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS QUE
MEJORA LAS CARACTERÍSTICAS DE UN SUSTRATO DE HIERRO
ESPECÍFICAMENTE DISEÑADO PARA LA REMOCIÓN DE
SULFATO DESDE MEDIOS ACUOSOS VÍA PROCESO DE
ADSORCIÓN.**

**MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL EN
MINAS**

GERARDO JOSÉ MOLINA JUEZ

**PROFESOR GUÍA:
GONZALO MONTES ATENAS**

**MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
FERNANDO VALENZUELA LOZANO
KATHERINE LIZAMA ALLENDE**

**SANTIAGO DE CHILE
2019**

RESUMEN

Este trabajo tiene como objetivo estudiar experimentalmente, a escala de laboratorio, la remoción de sulfato, desde aguas que contienen concentraciones muy altas, por medio de procesos de adsorción de alta eficiencia. Para lo anterior se sintetizan sustancias oxi-hidroxiladas de hierro, a partir de cloruro férrico ($FeCl_3$) con dos agentes alcalinizantes tales como hidróxido de sodio ($NaOH$) y cal viva (CaO). Estudios preliminares fueron realizados para establecer y ajustar el mejor protocolo de síntesis de estructura de hierro. Un total de seis sustratos fueron sintetizados a partir de un diseño experimental factorial completo obtenido a partir de las dos variables: agente alcalinizante y valores de pH (5, 8 y 11.4). Dichos sustratos luego de su síntesis, filtrado y secado fueron utilizados para realizar estudios cinéticos de adsorción de sulfato. Los experimentos cinéticos fueron implementados introduciendo el sustrato a temperatura ambiente (aprox. $23^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$) en un volumen de 1,000 mL de solución acuosa a pH 5, y concentración del anión sulfato igual 635 mg/L, manteniendo una densidad de pulpa igual a 50 g/L. El muestreo consistió en remover 10 mL de la solución en tiempos de 2.5, 5, 10, 30, 60 y 120 min. Finalmente, las muestras son analizadas por nefelometría utilizando cloruro de bario (II) para determinar la concentración de sulfato en solución. Las concentraciones óptimas para un correcto control de pH durante la síntesis del sustrato involucran trabajar con molaridades teóricas de hidróxido de sodio y cal igual a 10 y 2.97 M, respectivamente. Los mejores resultados cinéticos de adsorción fueron obtenidos con el sustrato sintetizado a pH 5 utilizando hidróxido de sodio y cal como agente neutralizante obteniendo capacidades máximas de adsorción igual a 12.5 y 12.8 mg SO_4^{2-} /g, respectivamente. Los peores resultados cinéticos de adsorción fueron observados con el sustrato a pH 11.4, posiblemente debido a estructuras altamente desordenadas por la rápida hidrólisis de los iones férrico que luego pierden la capacidad de adsorber el anión sulfato. El modelo cinético generado sugiere un comportamiento de orden 2, con menores valores de constante L para aquellos sustratos de mejor rendimiento y la constante k no parece tener relación con los rendimientos de adsorción. Un análisis DIS de las isothermas BET obtenidas indica que el sustrato sintetizado a pH=5, tiene un porcentaje de superficie de alta energía de 272% con respecto al material obtenido a pH = 8, mientras que el porcentaje asociado a energía superficial baja decae a un 64%. Esto explica mejores rendimientos para el sustrato generado a menor pH. Resultados de difracción de rayos X e infrarrojo muestran características similares a la ferrihidrita, aunque puede tratarse de sustratos compuestos por más de un mineral oxi-hidróxido, dado que se reconoce también presencia de goethita, schwertmanita y feroxyhyte.

ABSTRACT

The objective of this work is to experimentally study, at a laboratory scale, the removal of sulphate from waters containing very high concentrations of this ion, by means of adsorption processes. For the above, oxy-hydroxylated iron substances are generated from ferric chloride ($FeCl_3$) with two alkalizing agents such as sodium hydroxide ($NaOH$) and quicklime (CaO). Preliminary studies were conducted to establish and adjust the best iron structure synthesis protocol. A total of six substrates were synthesized from a complete factorial experimental design obtained from the two variables: alkalizing agent and pH values (5, 8 and 11.4). These substrates after their synthesis, filtering and drying were later used to perform kinetic studies of sulphate adsorption. The kinetic experiments were implemented by introducing the substrate at room temperature (approximately $23\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$) in a volume of 1,000 mL of aqueous solution at pH 5, and sulfate anion concentration equal to 635 mg / L, maintaining a density of pulp equal to 50 g / L. Sampling consisted of removing 10 mL of the solution in 2.5, 5, 10, 30, 60 and 120 min. Finally, the samples are analyzed by nephelometry using barium chloride (II) to determine the concentration of sulphate in solution. The optimal concentrations for a correct control of pH during the synthesis of the substrate involve working with theoretical molarities of sodium hydroxide and lime equal to 10 and 2.97 M, respectively. The best kinetic adsorption results were obtained with the substrate synthesized at pH 5 using sodium hydroxide and lime as a neutralizing agent, obtaining maximum adsorption capacities equal to 12.5 and 12.8 mg / g, respectively. The worst kinetic adsorption results were observed with the substrate at pH 11.4, possibly due to structures highly disordered by the rapid hydrolysis of ferric ions that then lose the ability to adsorb the sulfate anion. The generated kinetic model suggests a behavior of order 2, with lower values of constant L for those substrates of better performance and the constant k does not seem to have relation with the adsorption yields. A DIS analysis of the BET isotherms obtained indicates that the substrate synthesized at pH = 5 has a high energy surface percentage of 272% with respect to the material obtained at pH = 8, while the percentage associated with low surface energy drops to 64%. This explains better yields for the substrate generated at lower pH. X-ray and infrared diffraction results show characteristics similar to ferrihydrite, although they may be substrates composed of more than one oxy-hydroxide mineral, since the presence of goethite, schwertmanite and feroxyhyte is also recognized.

AGRADECIMIENTOS

Agradecer profundamente la oportunidad y el apoyo incondicional recibido por el profesor Gonzalo Montes, quien fue además un pilar fundamental en mi paso por la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. Reconocer la gran persona que es y representa, y su paciencia infinita conmigo para poder sacar adelante esta memoria.

Un agradecimiento particular para la Señora Emma, quien me apoyó en mi proceso de memoria y me motivó durante todo este tiempo.

A la Universidad de Chile y a la Escuela de Ingeniería por haberme abierto las puertas para estudiar mi carrera y a todos los docentes por compartir sus conocimientos.

A mi señora, Rosario San Martín, quien ha sido esencial para conseguir mi título y la persona en quien me he podido apoyar cuando las cosas no seguían el camino ni los tiempos que uno esperaba.

Y, por último, a mis padres, Gerardo y Ana María, quienes son finalmente los que han hecho que todo esto y mucho más sea posible. Estaré siempre infinitamente agradecido por todo lo que me han entregado en esta vida.

dedicado a mi hija...

TABLA DE CONTENIDO

1.	Introducción.....	1
a)	Motivación del Trabajo.....	4
b)	Objetivos.....	5
	Objetivo General.....	5
	Objetivos Específicos.....	5
c)	Alcances.....	5
d)	Estructura del Trabajo de Título.....	6
2.	Revisión crítica de la literatura.....	7
a)	La minería y sus residuos.....	7
b)	Tipos de residuos.....	7
c)	Drenaje ácido.....	8
d)	Tratamientos de D.A.M.....	9
i)	Métodos Pasivos.....	10
ii)	Métodos Activos.....	11
a)	Tratamientos vía neutralización.....	11
b)	Tratamientos de aguas vía precipitación.....	12
c)	Tratamiento de aguas vía intercambio iónico.....	13
d)	Tratamientos de agua vía adsorción.....	13
3.	Caracterización de Sustratos.....	23
a)	Método DIS.....	23
b)	Difracción por Rayos X.....	26
c)	Infrarrojo-FT.....	26
4.	Metodología.....	28
a)	Síntesis de sustancias oxi-hidroxiladas de hierro.....	28
i)	Caso NaOH	28
ii)	Caso Cal Viva.....	28
b)	Estudios de Cinética de Adsorción.....	31
c)	Estudio de Cinética de Adsorción.....	33
d)	Caracterización de Sustratos.....	33
i)	Difracción por rayos X.....	33
ii)	Análisis BET.....	33
iii)	Infrarrojo.....	34
5.	Resultados y Discusión.....	35
a)	Formación sustancias oxi-hidroxiladas de hierro.....	35
i)	Estudio molaridad óptima NaOH.....	35
ii)	Estudio molaridad óptima CaO.....	35
iii)	Generación de Sustratos.....	36
(1)	Sustratos Hidróxido de Sodio.....	36
(2)	Sustratos Óxido de Calcio.....	36
b)	Cinética de Adsorción.....	37
i)	Resultados Experimentales.....	37
ii)	Modelamiento de Resultados Experimentales.....	39
c)	Composición de Sustratos.....	44
i)	Difracción por rayos X.....	44
ii)	Análisis BET.....	45

iii) Infrarrojo.....	48
6. Conclusiones.....	52
7. Recomendaciones.....	54
8. Bibliografía.....	55
9. Anexos.....	60
a) Anexo A.....	60
Resultados obtenidos por Laboratorio Metalquim.....	60
b) Anexo B.....	61
Resultados difracción por rayos X.....	61
c) Anexo C.....	62
Análisis BET.....	62

TABLAS

Tabla 1: Kps de sulfato.....	12
Tabla 2: Composición Solución NaOH.....	28
Tabla 3: Composición Solución CaO.....	29
Tabla 4: Resultados molaridad óptima NaOH.....	35
Tabla 5: Resultados molaridad óptima CaO.....	35
Tabla 6: Molaridad óptima CaO.....	36
Tabla 7: Sustratos generados a partir de NaOH.....	36
Tabla 8: Sustratos generados a partir de CaO.....	36
Tabla 9: Resultados cinética de adsorción sustratos generados.....	37
Tabla 10: Constantes para Modelo.....	40
Tabla 11: Área superficie según sustrato.....	46
Tabla 12: Área isothermas sustrato CaO pH=5.....	47
Tabla 13: Área isothermas sustrato CaO pH=8.....	47
Tabla 14: Datos análisis BET.....	48

FIGURAS

Figura 2: Desarrollo de carga superficial vía cambios de pH de la solución en contacto con el sólido. (Montes, G., 2016).....	14
Figura 3: Potencial zeta de sustratos para remover sulfato desde soluciones acuosas. (a) hematita (b) lepidocrocita , (c) ferrihidrita , (d) goethita. (Montes, G., 2016).....	18
Figura 4: Adsorption edge of sulfate on ferrihydrite in 0.1 M NaNO ₃ electrolyte solutions as a function of sulfate concentration from (a) Davis and Leckie (1978) and (b). (Ponce, T., 2016)).....	19
Figura 5: Estructura molecular ideal de la ferrihidrita (Ponce, T., 2016).....	19
Figura 6: Estructura molecular ideal de la ferrihidrita. (Michel et al. 2010).....	20
Figura 7: Agitador Mecánico Digital.....	29
Figura 8: Proceso de Filtración de Sustratos.....	30
Figura 9: Mortero de porcelana.....	30
Figura 10: Cuarteo de sustratos.....	32
Figura 11: Filtrado de muestras.....	32
Figura 12: Resultados cinética de adsorción sustratos generados.....	38
Figura 13: Porcentaje de Adsorción Experimental NaOH.....	38
Figura 14: Porcentaje de Adsorción Experimental CaO.....	39

Figura 15: Modelamiento Concentración v/s Tiempo. (CaO).	41
Figura 16: Modelamiento de Concentración v/s Tiempo. (NaOH).	41
Figura 17: Porcentaje de Adsorción. Modelo CaO.	42
Figura 18: Porcentaje de Adsorción. Modelo NaOH.	42
Figura 19: Cinética CaO.	43
Figura 20: Cinética NaOH.	44
Figura 21: Difracción por Rayos X de sustratos.	45
Figura 22: DIS sustrato CaO pH=5.	47
Figura 23: DIS sustrato CaO pH=8.	47
Figura 26: Infrarrojo CaO pH = 8.	49
Figura 27: Infrarrojo CaO pH = 5.	50
Figura 28: Fingerprint pH=5.	51
Figura 29: Fingerprint pH=8.	51
Figura 30: Análisis BET pH=5.	63
Figura 31: Análisis BET pH=8.	63
Figura 32: t-Plot Method Micropore Analysis pH=5.	64
Figura 33: t-Plot Method Micropore Analysis pH=8.	64

1. Introducción.

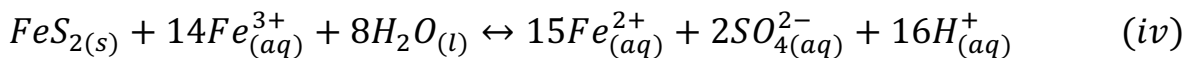
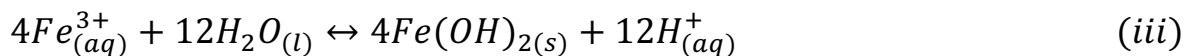
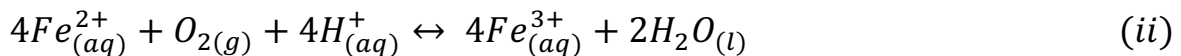
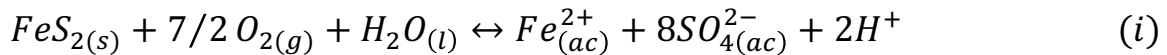
Los relaves son formados mayoritariamente por los desechos de la industria minera provenientes de la operación de flotación de minerales. Estos consisten en materiales particulados finos ($<200 \mu m$) cuyo contenido incluye sulfuros y óxidos. En efecto, el proceso de flotación no provee de una separación perfecta de especies sulfuradas.

Un relave derivado de procesos posee concentraciones de cobre de alrededor de 0.5 % en peso, asociado con otras especies, denominadas ganga, tales como piritita (FeS_2), cuarzo (SiO_2), entre otros compuestos como lo son silicatos y arcillas.

Los relaves en contacto con el ambiente pueden generar transformaciones de estos residuos debido a la acción conjunta del agua, la temperatura, el oxígeno, acción bacteriana y otros.

Una de estas transformaciones, conocida como negativa para el medio ambiente, es el drenaje ácido de minas (DAM o AMD en inglés, Acid Mine Drainage), cuyas reacciones principales tienen relación con la interacción de soluciones acuosas aireadas con fases sulfuradas, principalmente de hierro y de cobre (Valenzuela et al., 2007; Kalin et al., 2006).

Cantidades suficientes de agua, oxígeno y/o la presencia de bacterias catalizadoras del proceso (*Thiobacillus ferrooxidans*, entre otros), permite que los sulfuros se oxiden a sulfato de hierro soluble y otras especies oxidadas de hierro, formando costras salinas ocre-amarillentas en la superficie de las rocas meteorizadas. Estas especies de hierro posteriormente disueltas y los elementos generados hidrolizarán, por ejemplo, por aguas lluvias, generando DAM. La acidez, con el descenso del pH del agua, tiene como consecuencia que el recurso hídrico se hace fuertemente corrosivo, aumentando la solubilidad de metales pesados y degradando el ecosistema fluvial (García, 1998).



De las reacciones (i)-(iv) (Akcil et al., 2005), se observa la formación de elementos y compuestos que sugieren un aumento en la acidez del medio. La reacción (ii) representa la formación de iones férricos a partir de iones ferrosos, lo cual ocurre debido a la reducción de oxígeno presente en el medio acuoso y que proviene del aire.

El rango de pH entre 2,3 y 3,5, el ión férrico precipita como hidróxido dejando poca concentración de Fe^{3+} , los cuales son utilizados posteriormente en la Ecuación 4, donde los iones férricos contribuyen en la oxidación de sulfuros a sulfato (Akcil et al., 2005).

Las concentraciones de iones conjugados en el DAM son relativamente altas, debido a la disolución agresiva de carbonatos, óxidos y otros aluminosilicatos por el componente ácido proveniente de la oxidación de la pirita. El DAM comúnmente se desarrolla en ambientes donde los minerales carbonatados, como la calcita ($CaCO_3$) y la dolomita ($CaMg(CO_3)_2$) se encuentran ausentes, o en concentraciones despreciables. La disolución de la calcita, que es el principal componente de la caliza, puede neutralizar la acidez (Cravotta, 1999).

Dado lo anterior, de todos los factores que intervienen, el agua corresponde al elemento principal en la formación de aguas ácidas ya que actúa como reactivo en la oxidación de los sulfuros, como medio en el cual se desarrollan las reacciones y también como medio de transporte de los productos formados (García, 1998).

Como resultado de estas reacciones, se produce ácido sulfúrico e hidróxidos metálicos que liberan no solo hidrógeno ácido sino también metales disueltos (Hubbard et al., 2009; Wisskirchen et al., 2010). De esta forma se generan soluciones de acidez altamente variables en el tiempo que contienen elementos tóxicos, pero también económicamente valiosos. Debido a la presencia de iones metálicos y a la condición de electroneutralidad de las soluciones, es habitual encontrar más iones disueltos, particularmente contra-iones de cationes metálicos tales como fosfatos, nitratos, molibdatos, cloruros y especialmente sulfato (Kalin et al., 2006). Este último es de particular relevancia debido a las altas concentraciones que puede alcanzar. Dichas altas concentraciones tienen un impacto negativo en el medioambiente y particularmente en la vegetación (Geurts et al., 2009).

El riesgo ambiental no sólo está ligado a la acidez, sino a la posibilidad de que muchos elementos se solubilicen y sean transportados a otros lugares causando graves daños al suelo, repercutiendo en problemas con la flora y fauna, y a las personas.

Estas aguas, con características de acidez muy altas, son transportadas por medio de aguas lluvias, ríos u otros flujos, depositándose y contaminando sectores vecinos a las faenas mineras. Lo anterior perjudica fuertemente la calidad del agua y puede ponerle fin a la vida acuática presentes en los ríos, arroyos, estanques o lagos, cercanos a las operaciones mineras.

Así como se mencionó anteriormente, las bacterias también influyen en la generación de los drenajes ácidos (DAM), donde estas juegan un papel importante catalizando la transferencia electrónica entre el oxígeno y el compuesto sulfurado permitiendo de esta manera aumentar la cinética de las reacciones (García, 1998).

La oxidación de ión ferroso ocurre, en principio con o sin actividad bacteriana. Luego, a medida que disminuye el pH, la importancia de las bacterias se hace cada vez más relevante. Lo anterior, debido a que, a niveles bajos de pH la oxidación aeróbica del ión ferroso procedería muy lentamente si no fuera por la acción de las enzimas presentes en las bacterias (García, 1998).

Las bacterias permiten un aumento en la cinética de las reacciones de oxidación, obteniendo energía como beneficio, lo que faculta el desarrollo de los microorganismos mediante el uso de esta energía para su metabolismo (García, 1998).

La formación de bacterias viene dada por condiciones óptimas de crecimiento; condiciones de pH entre valores de 2,5 y 3,5, temperaturas aproximadas de 30° C y presencia de elementos como el magnesio, azufre, fósforo y, sobre todo, nitrógeno, son esenciales para el crecimiento bacteriano (García, 1998).

a) Motivación del Trabajo

El drenaje ácido de mina es uno de los mayores problemas ambientales generados por la industria minera, el cual como se menciona anteriormente se genera cuando los sulfuros presentes en las rocas son oxidados generando ácido sulfúrico.

Si bien, hoy en día existen tecnologías estándares que pueden cumplir con un tratamiento efectivo de aguas con alto contenido de sulfato, como procesos de ósmosis inversa, estas representan una inversión excesiva o un alto gasto operacional, además de un costo administrativo mayor debido a la complejidad técnica de los procesos.

Una posibilidad para el tratamiento de residuos líquidos conteniendo especies contaminantes solubles es la adsorción. Estudios han revelado el gran desempeño de los óxidos de hierro en la remoción de sulfato vía adsorción, siendo la ferrihidrita ($Fe_5(OH)_8 \cdot 4H_2O$), el compuesto con el cual se observan los mejores rendimientos de adsorción de sulfato (Montes, 2016).

La adsorción es un proceso que tiene como objetivo fijar la especie soluble en la superficie de un sólido, la cual puede obedecer tanto a mecanismos físicos y/o químicos.

Dada su alta superficie específica por unidad de volumen, permite generar grandes áreas disponibles para adsorber los iones sulfato. Además, con respecto a las cinéticas de adsorción, estudios han demostrado que el tratamiento de aguas DAM con ferrihidrita para adsorber el ion sulfato presente es efectiva.

Es muy relevante conocer la estructura superficial de Fh porque la percepción en su comportamiento de adsorción de iones no puede estar bien desarrollada sin una adecuada visión de la estructura superficial. La estructura superficial y la composición no sólo son muy relevantes para comprender la complejación iónica en sistemas terrestres y acuáticos, sino que también es muy relevante para comprender la estabilidad en fase mineral de los óxidos de Fe en la naturaleza, el almacenamiento de hierro en los organismos y los procesos biogeoquímicos, como la oxidación de los gases de efecto invernadero.

Por lo tanto, este trabajo busca identificar las propiedades fisicoquímicas que mejoran las características de un sustrato de hierro específico, para la remoción de sulfato en medios acuosos vía adsorción.

b) Objetivos

Objetivo General

- Diseñar un sustrato basado en oxi-hidróxidos de hierro que maximice la eficiencia y cinética de adsorción de sulfato a escala de laboratorio identificando sus características químicas que aumentan la eficiencia de remoción de sulfato y, adicionalmente, presente máxima estabilidad.

Objetivos Específicos

- Analizar el comportamiento de especies oxi-hidroxiladas de hierro para distintas condiciones de marcha analítica que luego serán utilizadas para el tratamiento de aguas con alto contenido de sulfato
- Evaluar la termodinámica y cinética de adsorción de sulfato desde aguas sintéticas que emulan un drenaje ácido de mina.

c) Alcances

El trabajo incluye sólo estudios cinéticos de manera experimental en laboratorio. No se consideran estudios termodinámicos del tipo isothermas de adsorción.

d) Estructura del Trabajo de Título

El Capítulo 1 hace una breve introducción al trabajo, explicando la motivación de este y planteando los objetivos a cumplir.

El Capítulo 2 presenta, de manera crítica, los antecedentes bibliográficos relevantes en el proceso de generación de sulfato en procesos mineros, y abarca también las distintas técnicas y tecnologías existentes para el tratamiento de estos.

El Capítulo 3 presenta la metodología utilizada para el estudio de las cinéticas de adsorción. En este capítulo se presenta el procedimiento de generación de los sustratos, su uso en el tratamiento de aguas que emulan aguas de drenaje ácido y los pasos seguidos para analizar los resultados obtenidos.

El Capítulo 4 da a conocer los resultados obtenidos, abarcando el proceso de generación de sustratos, cinética de adsorción, análisis obtenidos y cualquier otro resultado anexo al procedimiento de estudio.

Finalmente, el Capítulo 5 presenta las conclusiones obtenidas a partir de los resultados observados en el capítulo anterior. Seguido por el Capítulo 6, que presenta las recomendaciones para la continuación del estudio o estudios futuros que abarquen la adsorción de sulfato por medio de sustancias oxihidroxiladas de hierro.

El Capítulo 7 presenta la bibliografía utilizada en el estudio.

Adicionalmente se presentan Anexos que incorporan los resultados obtenidos y entregados por los laboratorios que realizaron los análisis de superficie específica (BET), infrarrojo-FT, resultados de concentración de sulfato y de difracción de rayos X de polvo.

2. Revisión crítica de la literatura.

a) La minería y sus residuos.

El mercado de minerales ha visto un aumento considerable en las últimas décadas. Si bien ha sido fundamental en el desarrollo de las ciudades e infraestructuras, hoy en día su uso ha alcanzado áreas inimaginables. Abono para campos, súper alimentos, ropa, moda, y muchos más usos, han repercutido en un crecimiento en la producción de minerales y en la creación de grandes empresas dedicadas a la minería (Price et al. 2014)

Las grandes producciones de minerales van de la mano de una enorme generación de residuos que pueden causar daños irreparables a nuestro ecosistema. Por lo tanto, debido al aumento del compromiso de la gente con el medio ambiente, es que día a día invierten tiempo y dinero para aumentar la efectividad en el manejo y tratamiento de residuos (Salinas, 2018)

Los residuos mineros pueden dañar irreparablemente los ecosistemas presentes en las zonas de producción y sus cercanías (Price et al. 2014)

b) Tipos de residuos.

Dependiendo de la operación minera, y el mineral a extraer, se generan distintos tipos de residuos. Para esta sección se dividen los desechos en sólidos, gases y líquidos.

Los residuos sólidos están asociados a la roca estéril, es decir a roca extraída que no contiene un beneficio económico y, por lo tanto, se descarta en los procesos de operación mina. Estos residuos son dispuestos generalmente en pilas de gran tamaño o vertederos, y su utilización es mayoritariamente para rellenos mina.

Una roca estéril no tiene beneficio económico, pero eso no implica en que no existan minerales presentes, si no que los minerales presentes no conforman una cantidad suficiente para pagar los costos y generar una ganancia. Es más, estos residuos suelen contener minerales de mena, matriz de roca y minerales de alteración (Rodríguez et al. 2006).

Por otro lado, los residuos gaseosos existen en muchos de los procesos mineros partiendo por los polvos generados en voladuras y botaderos, gases tóxicos en

procesos de producción, específicamente pirometalurgia, así como también en la evaporación en tranques de relaves.

Dentro de los residuos gaseosos, los que generan mayor impacto medioambiental son los gases tóxicos, ya que estos suelen contener metales pesados que contaminan el aire utilizado por todos los seres aeróbicos cercanos al lugar, esto implica un peligro inminente para las personas y el ecosistema en general (Rodríguez et al. 2006).

Finalmente, también se pueden observar desechos líquidos. Al existir una mina, el agua pueda ingresar a esta, ya sea por precipitación directa o agua subterránea presente. Por lo tanto, dentro la operación se incluye un bombeo de agua constante para poder acceder a los minerales. Si bien cuando la mina se encuentra en operación esta agua es reutilizada en otros procesos, cuando cesa la producción y comienza el cierre, las minas se llenan de agua y está se contamina con altas concentraciones de metales pesados, sube su temperatura y llega a pH muy bajos.

Por otro lado, los lodos provenientes del descarte del proceso de concentración son transportados y depositados en las zonas de relaves. Estos lodos corresponden a una mezcla de roca triturada, agua y reactivos químicos residuales. La mayoría del agua presente es recuperada, y devuelta al ciclo, utilizando procesos de recuperación con espesadores (Rodríguez et al. 2006).

De todas maneras, los residuos sobrantes son almacenados en tranques de relaves, los cuales, al tener contacto con el agua, aire y otros, generando transformaciones en los residuos, donde una de las consecuencias de lo anterior es la formación de drenaje ácido de mina o DAM (AMD en inglés).

c) Drenaje ácido.

Las aguas que drenan las minas activas y, en particular, las minas abandonadas y los desechos de la mina son a menudo ácidos. Estas aguas suelen representar un riesgo adicional para el medio ambiente por el hecho de que suelen contener concentraciones elevadas de metales (hierro, aluminio y manganeso, y posiblemente otros metales pesados) y metaloides (de los cuales el arsénico es generalmente de mayor preocupación). En 1989, se estimó que aproximadamente 19.300 km de arroyos y ríos, y 72.000 hectáreas de lagos y embalses de todo el mundo han sido seriamente dañadas por los efluentes de las minas, aunque la verdadera escala de la contaminación ambiental causada por

las dichas descargas es difícil de evaluar con precisión (Johnson et al., 2005). Una de las causas principales de la ocurrencia de las aguas ácidas es la oxidación acelerada en medios aeróbicos como anaeróbicos de la pirita (FeS_2) y otros minerales sulfurados resultantes de la exposición de estos tanto al oxígeno como al agua, como consecuencia de la extracción y procesamiento de minerales metálicos y carbón. Muchos metales se presentan principalmente como minerales sulfuros (por ejemplo, zinc en esfalerita), y estos tienden a estar asociados con la pirita, que es el sulfuro más abundante en el planeta (García, 1998).

d) Tratamientos de D.A.M.

Las aguas ácidas con alto contenido de sulfato disuelto pueden tener un impacto nocivo en el ambiente. Particularmente, en las zonas afectadas por el drenaje ácido de la mina y áreas donde el sulfato facilita la formación de schwertmannita, un material altamente reactivo para la adsorción de elementos tóxicos (Zhu et al., 2014).

Debido a lo anterior es imprescindible la búsqueda de técnicas o procesos que permitan la remoción de sulfato desde aguas ácidas.

El control de la generación de DAM se logra mediante métodos preventivos y remediación, siendo los primeros los axiomáticamente recomendados, a pesar de no ser siempre pragmáticamente convenientes (Johnson et al., 2005). Una vez iniciada la generación de drenaje ácido, es muy difícil controlarlo, y su tratamiento involucra un alto costo. El tratamiento puede ser activo, haciendo uso de procesos de tratamiento químico, o puede ser pasivo, en forma de lagunas o cascadas que implican el uso de sustancias naturales o procesos biológicos (Cardoso et al., 2013).

Existen una serie de tratamientos activos y pasivos para las aguas ácidas. En particular, se enfocará este estudio en los procesos de Precipitación, Intercambio Iónico y Adsorción.

i) Métodos Pasivos.

La filosofía general de los tratamientos pasivos se basa en procesos físicos, químicos y biológicos que ayudan a cambiar las condiciones de Eh y pH de las aguas ácidas de mina, de forma de favorecer la formación de especies insolubles que precipiten tales como oxi-hidróxidos metálicos. Por lo general, en estos sistemas, se recurre al empleo de bacterias para catalizar las reacciones y acelerar los procesos que forman precipitados, así como al uso de material alcalino para neutralizar la acidez (Aduvire, 2006).

a) Humedales Aerobios.

En los humedales aerobios naturales y artificiales se crea un ambiente propicio para el desarrollo de ciertas plantas (*Tipha*, *Equisetum*, carrizo, juncos, etc.), comunidades de organismos (algas, protozoos y bacterias) y musgos (*Sphagnum*), los cuales participan en la depuración del agua. Estos humedales ocupan habitualmente una gran superficie sobre la cual se desarrolla la vegetación. El lento fluir del agua en el humedal permite alcanzar el tiempo de residencia necesario para que tengan lugar los lentos procesos depuradores del agua (Aduvire, 2006).

Todos los reportes coinciden en que la acción depurativa de los humedales se mantiene durante mucho tiempo, sin embargo, la mayor parte de ellos reconoce que la continua precipitación de compuestos satura los humedales y disminuye la biota necesaria para hacer de este tratamiento algo permanente en el tiempo (Sánchez et al. 2016).

Esta saturación puede ocurrir luego de un par de años, pero hay casos reportados en los cuales la calidad del DAM causa el problema en menos de siete meses. La extensión de su vida útil suele lograrse por el agregado de agua orgánica donde se incluyen líquidos derivados de plantas cloacales (Sánchez et al. 2016).

b) Humedales Anaerobios.

En este tipo de humedal el incremento del pH hasta niveles cercanos al neutro se debe a la alcalinidad de los bicarbonatos que se generan naturalmente en el sistema a partir de la reducción anaerobia del sulfato y la disolución de la caliza (CaCO_3). Para evitar que se produzcan procesos aerobios que desencadenen la generación de acidez a través de la hidrólisis de algunos metales se recurre al

pre-tratamiento del agua ácida con caliza en condiciones atmosféricas (Aduvire, 2006).

Para favorecer las condiciones anóxicas del humedal se instala un substrato permeable de un espesor de 30-60 cm formado mayoritariamente por material orgánico (70-90% de estiércol, compost, turba, heno, aserrín, etc.), que está entremezclado o bien dispuesto sobre una capa de caliza (Figura 64). La finalidad del substrato orgánico es eliminar el oxígeno disuelto, reducir el ion ferrico a ferroso, y generar alcalinidad mediante procesos químicos con o sin la intervención de microorganismos. Sobre este substrato se desarrolla la vegetación emergente y profusa, característica de los humedales, la cual ayuda a estabilizar el substrato además de aportar materia orgánica adicional (Aduvire, 2006).

Al igual que en los humedales aeróbicos, los reportes coinciden en que estos tienen un tiempo de vida corto debido a la pérdida de actividad de los mismos (Sánchez et al. 2016).

ii) Métodos Activos.

a) Tratamientos vía neutralización.

El método más utilizado para mitigar los efluentes ácidos es un proceso de tratamiento activo que implica la adición de un agente neutralizante químico (Coulton et al., 2003). La adición de un material alcalino al AMD elevará su pH a neutral, acelerará la velocidad de oxidación química del hierro ferroso (para lo cual también es necesaria la aireación activa o la adición de un agente oxidante químico, como el peróxido de hidrógeno) y causa que muchos de los metales presentes en solución precipiten como hidróxidos y carbonatos. El resultado es la producción de un lodo de hierro que también puede contener varios otros metales, dependiendo de la composición particular del agua tratada. Se han utilizado diversos reactivos neutralizantes, así como también sustratos que permiten la adsorción y postrera disposición de los residuos de forma segura para el medio ambiente.

El tratamiento con cal requiere un corto periodo de reacción debido a su alta solubilidad. Sin embargo, las solubilidades mínimas para los diferentes metales que habitualmente se encuentran en el agua contaminada se producen a diferentes valores de pH. Además, los precipitados del tipo hidróxido son de

naturaleza anfótera (que puede reaccionar como ácido o como base), lo que significa que la máxima eficiencia de eliminación de una mezcla de metales solubles no puede lograrse mediante la precipitación a un solo nivel de pH. El tratamiento con cal también tiene las desventajas de altos costos operacionales y problemas relacionados con la disposición del lodo voluminoso que se produce a partir de este proceso (Cardoso et al., 2013).

b) Tratamientos de aguas vía precipitación.

Esta vía considera la incorporación de iones que luego de interactuar con el ion sulfato y/o sulfato ácido, genera especies sólidas estables. Dicha estabilidad está definida por parámetros termodinámicos relacionados con la constante de producto de solubilidad definida como se muestra en la Ecuación 1. La Tabla 1 muestra algunas de las constantes más utilizadas.

$$Kps = a^{n+} a^{m-} \quad (1)$$

Donde Kps es la constante de producto de solubilidad, $a^{n+} a^{m-}$ representan las actividades (concentraciones reales) de cada uno de los iones que componen la sal. En general el exponente está relacionado con la estequiometría de la reacción de disolución (Wang et al. 2005).

Especie	Fórmula	Kps (25C)
Sulfato de Bario	$BaSO_4$	$1.1 \cdot 10^{-10}$
Sulfato de Calcio	$CaSO_4$	$4.9 \cdot 10^{-5}$
Sulfato de Plomo	$PbSO_4$	$2.5 \cdot 10^{-8}$
Sulfato de Mercurio (I)	Hg_2SO_4	$6.5 \cdot 10^{-7}$
Sulfato de Radio	$RaSO_4$	$3.7 \cdot 10^{-11}$
Sulfato de Estroncio	$SrSO_4$	$3.4 \cdot 10^{-7}$
Sulfato de Plata	Ag_2SO_4	$1.2 \cdot 10^{-5}$

Tabla 1: Kps de sulfato.

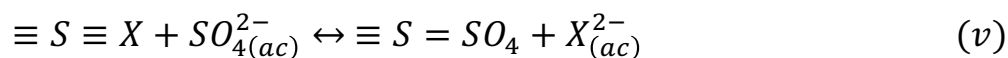
En términos generales, mientras menor es el valor de la constante de producto de solubilidad, mayor es la eficiencia en la remoción de sulfato. La idea, sin embargo, desde un punto de vista de proceso, es no utilizar contraiones metálicos de alto costo o difíciles de obtener (plata, radio, u otro) o de alta toxicidad (mercurio, plomo, u otro). Bario y Calcio se presentan como una oportunidad siendo el segundo ampliamente utilizado para estos efectos (Bario se usa intensivamente para determinar la concentración de sulfato a escala de laboratorio principalmente) (Kalin et al. 2006). La introducción de calcio generará anhidrita y yeso.

Esta vía no solo es intensiva en el uso de materiales sino también tiene como desventaja la generación de grandes cantidades de barros derivados de la precipitación del contaminante. Similar al caso a), en muchas oportunidades, los barros generados corresponden a material particulado fino por lo que su manejo y disposición no es fácil y directa de implementar.

La etringita, $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$, con un K_{ps} de 10^{-45} es uno de los materiales más utilizados y reportados en la literatura científica y la tecnología está patentada por la empresa Outotec© (Salazar et al. 2016)

c) Tratamiento de aguas vía intercambio iónico.

Otra posibilidad desarrollada para tratar aguas residuales considera el intercambio iónico donde el elemento contaminante forma un compuesto de mayor estabilidad que otro ya presente en el sustrato (reacción (v)).



Esta vía en muchos casos es no viable económicamente debido al alto costo relacionado con el material que realiza el intercambio iónico (resina u otro), las dificultades operacionales asociadas y, tal vez, más relevante, la producción de otros iones derivados del intercambio iónico que podrían potencialmente generar aún mayor toxicidad (Johnson et al., 2005)

d) Tratamientos de agua vía adsorción.

Otra posibilidad para el tratamiento de residuos líquidos conteniendo especies contaminantes solubles es la adsorción. Este proceso tiene como objetivo fijar la especie soluble en la superficie de un sólido, la cual puede obedecer tanto a mecanismos físicos y/o químicos (Johnson et al., 2005).

i) Adsorbancia.

Las fuerzas intermoleculares desequilibradas que existen en la superficie de un sólido provocan la atracción o repulsión de las moléculas que se encuentran en la interfase entre una solución líquida y la superficie de un sólido. De esta forma las moléculas que tienen cierta afinidad por el sólido se acumulan en la superficie del sólido. La adsorción es un fenómeno superficial que involucra la acumulación de sustancias sobre una superficie o interfase (Kalin et al. 2006).

En lo siguiente se describen los fundamentos simplificados relacionados con la adsorción. La alta constante dieléctrica del agua permite la ionización de la superficie de sólidos. Dicha ionización tiene como consecuencia la generación de carga superficial en óxidos. La Ilustración 2 muestra cómo la carga superficial o también denominada “potencial z” es función del pH de la solución que está en contacto con la superficie sólida (Montes, 2016)

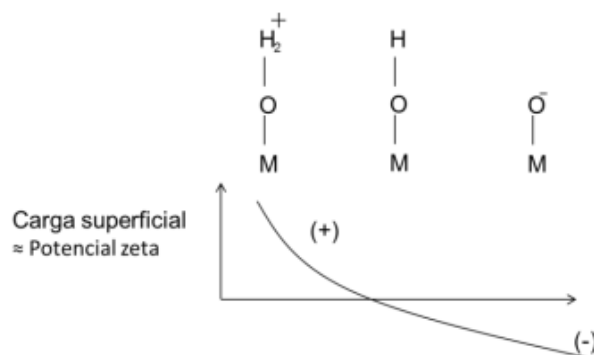


Figura 1: Desarrollo de carga superficial vía cambios de pH de la solución en contacto con el sólido. (Montes, G., 2016)

A pH ácido la carga superficial es mayormente positiva. Al aumentar el pH de la solución el sólido se desprotona generando, inicialmente, una carga neutra y luego una carga negativa. Dicha tendencia se puede considerar genérica, pero puede ser notablemente afectada por la composición química de la fase acuosa. De ahí que, potencialmente, para una composición de solución acuosa dada, diferente de agua destilada o de composición controlada (datos de cargas superficiales reportadas en diversas publicaciones científicas) la curva de carga superficial (o potencial Z) versus pH puede ser modificada (Montes, 2016).

ii) Fundamentos de la adsorción.

La adsorción se clasifica en física o química dependiendo del tipo de interacción entre el adsorbato y la superficie del adsorbente. La adsorción física es un fenómeno reversible, que resulta de las fuerzas intermoleculares de atracción débiles tipo Van der Waals entre los complejos de la superficie del sólido y las moléculas del adsorbato. Las moléculas no se adsorben sobre un sitio específico en la superficie y se pueden mover libremente en la interfase. Esta adsorción ocurre a bajas temperaturas y se caracteriza por ser exotérmica con un calor de adsorción muy similar al calor latente de condensación/evaporación (Cooney, 1998).

La adsorción química se debe a una interacción química entre los complejos superficiales específicos del adsorbente y las moléculas del adsorbato, se caracteriza porque generalmente ocurre a altas temperaturas ($>200^{\circ}\text{C}$) y con una elevada energía de activación (10-100 Kcal/g-mol); involucra enlaces químicos y por lo general, es irreversible; el calor de adsorción es alto y muy similar al calor de una reacción química. Además, este tipo de adsorción es muy específica ya que ocurre solamente sobre cierto tipo de sitios activos de la superficie del adsorbente (Cooney, 1998).

Dentro de los principales factores que afectan a la adsorción se encuentran el área específica, la carga de superficie, composición química y concentración del adsorbente. Por el lado del adsorbato, son importantes el tamaño de la partícula, la polaridad, solubilidad, composición química y la concentración de este en solución. Las características de la fase líquida también son importantes, el pH, la temperatura, fuerza iónica y polaridad, influyen de gran manera en el proceso de adsorción (Leyva, 2017).

Para el desarrollo del modelo de la adsorción es necesario poder establecer, mediante el empleo de coeficientes de transferencia de masa, la velocidad de la adsorción o el tiempo necesario para alcanzar una cierta separación (Kalin et al. 2006)

La velocidad efectiva de la adsorción depende tanto de las condiciones de operación (flujo, temperatura, composición y presión), como de la configuración del sistema (intermitente, columna, etc.) y del tamaño del equipo donde se realizará la operación (Leyva, 2017).

iii) Sustratos Adsorbentes.

En esta sección se hace una pequeña revisión de los adsorbentes más utilizados y tradicionales para el proceso de adsorción.

El carbón activado es uno de los sustratos más utilizados en el mundo, esto debido a gran área superficial, estructura porosa formada por macro, meso y microporos, alta capacidad de adsorción y superficie con grupos funcionales de diferentes características lo convierten en un adsorbente muy versátil (Valladares et al. 2016)

Cualquier carbón activado consiste de una estructura porosa de carbón con pequeñas cantidades de heteroátomos de oxígeno, hidrógeno y nitrógeno, que están unidos químicamente. El carbono es el principal constituyente del carbón activado y representa entre 85 y 95% en peso.

Otro adsorbente, utilizado normalmente para remover ciertos elementos presentes en gases y líquidos, es la alúmina activada. La alúmina activada es un material poroso inorgánico semi-cristalino constituido esencialmente por óxido de aluminio. Es un compuesto de carácter anfotérico, es decir en soluciones ácidas se comporta como base y en soluciones básicas como ácido (Clifford et al. 1978).

Los valores del área específica y diámetro promedio de poros de la alúmina activada están en el intervalo de 150 a 500 [m²/g] y de 3 a 12 nm, respectivamente y dependen del método de preparación (Leyva, 2017).

Las zeolitas naturales forman parte del grupo de elementos utilizados para procesos de adsorción. Las zeolitas naturales son aluminosilicatos cristalinos microporosos, con estructuras bien definidas que constan de un andamiaje (estructura exterior desde la que se organiza) formado por tetraedros de [SiO₄]⁴⁻ y [AlO₄]⁵⁻, unidos a través de los átomos de oxígeno en los vértices (Dyer, 1988). El andamiaje contiene canales y cavidades con dimensiones moleculares entre 3 y 10 Å y ocupadas por cationes metálicos alcalinos y alcalinotérreos, y moléculas de agua. Los tetraedros de [SiO₄]⁴⁻ son eléctricamente neutros cuando se conectan entre sí en un retículo tridimensional como el cuarzo.

Sin embargo, la sustitución de Si(IV) por Al(III) crea un desequilibrio de carga y ocasiona que cada tetraedro de [AlO₄]⁵⁻ tenga una carga negativa. La neutralidad total de la estructura de la zeolita se preserva equilibrando cada

tetraedro de $[AlO_4]^{5-}$ con una carga positiva que la proporcionan los cationes intercambiables (K^+ , Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2}) unidos electrostáticamente a la estructura de la zeolita. Estos cationes tienen una gran libertad de movimiento y pueden ser intercambiados por otros cationes (Bosch et al. 1997).

Las arcillas también han sido utilizadas como adsorbentes para remover compuestos orgánicos tales como tolueno, benceno, etilbenceno y fenol, aceites comestibles y colorantes orgánicos presentes en soluciones acuosas (Leyva, 2017).

Las arcillas son hidrófilas ya que los iones intercambiables se hidratan, lo que limita la eficiencia de adsorción de estos compuestos. De todas maneras, últimamente se ha estudiado la modificación de la superficie por medio de intercambio iónico, facilitando la adsorción de compuestos orgánicos.

Por último, señalaremos la sílica gel. La sílica pura, más conocida como cuarzo, es un material no polar y químicamente inactivo. De manera contraria, la sílica gel es muy polar e hidrófila.

La sílica gel se emplea en la separación de compuestos orgánicos aromáticos de compuestos parafínicos y separaciones cromatográficas de sustancias orgánicas. También, se aplica en la remoción de colorantes de efluentes de la industria textil. La sílica gel es muy poco utilizada como material adsorbente en solución acuosa ya que es muy costoso y su capacidad de adsorción es menor que las de otros adsorbentes más baratos (Leyva, 2017).

iv) Oxi-hidróxidos de Fe como adsorbentes.

En el trabajo realizado por Montes (2016) se exploran sustratos tales como lepidocrocita ($\gamma-FeOOH$), hematita (Fe_2O_3), alúmina (Al_2O_3), ferrihidrita ($FeOOH \cdot 0.4H_2O$), goetita ($\alpha - FeOOH$) y ceniza volante para la remoción de sulfato desde soluciones acuosas proveniente de Minera Los Pelambres (MLP) como una alternativa de tratamiento de corto/mediano plazo.

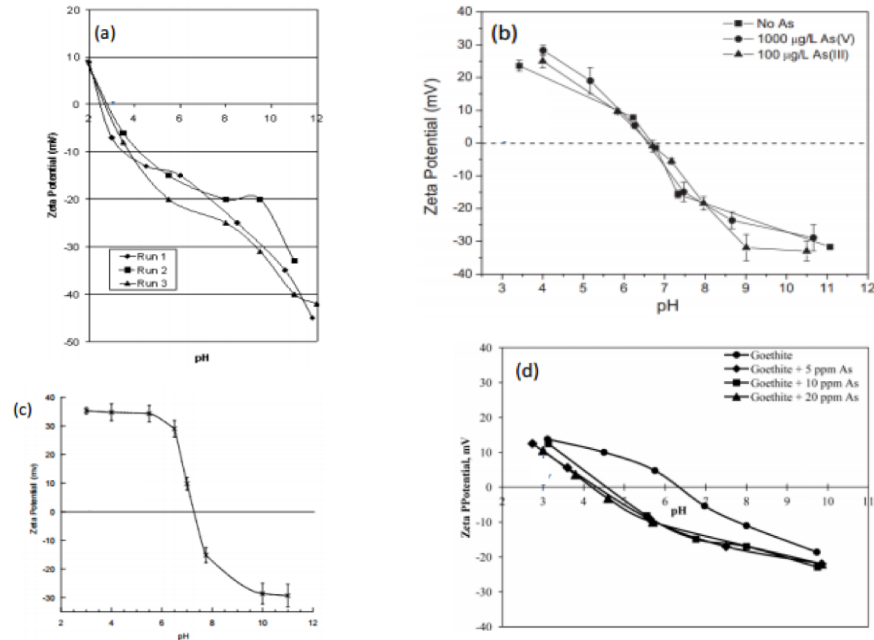


Figura 2: Potencial zeta de sustratos para remover sulfato desde soluciones acuosas. (a) hematita (b) lepidocrocita, (c) ferrihidrita, (d) goethita. (Montes, G., 2016)

Todos los sustratos fueron objeto de estudio para evaluar su posible uso como agentes de tratamiento de residuos líquidos conteniendo diversos contaminantes.

Su utilización no sólo podría estar asociado a un efecto electrostático sino también a eventuales reacciones químicas generadas entre la superficie y especies metálicas y otros iones generados por la especiación de las mismas (Montes, 2016).

La Figura 3 muestra las curvas de potencial z para los diferentes materiales sólidos evaluados en el trabajo realizado: hematita, alúmina, lepidocrocita, ferrihidrita y goethita. Se observa que todos tienen potencial de remover sulfato.

Con respecto a las cinéticas de adsorción, estudios han demostrado que el tratamiento de aguas DAM con ferrihidrita para adsorber el ion sulfato presente es efectiva, sujeto a la limitante del área disponible para las reacciones. Se ha estudiado la eficiencia de adsorción para diferentes pH, en medio nitrado, y para distintas concentraciones iniciales de sulfato (Filip et al. 2007).

Para evaluar la capacidad del método presentado para la adsorción de sulfato, se analizaron los datos de adsorción de estudios previos utilizando la misma estequiometría de reacción y equilibrio constante. Davis y Leckie (1978) y

Swedlund y Webster (2001) realizaron adsorción de sulfato de varias concentraciones de sulfato en soluciones de electrolito NaNO_3 0,1 M. La Figura 3 muestra el pH de adsorción del sulfato sobre la ferrihidrita. Las concentraciones sólidas encontradas en ambos estudios se modifican en base a la composición de ferrihidrita recientemente propuesta como $\text{Fe}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$.

Los parámetros ETLM utilizados en los cálculos se presentan en las curvas sólidas de la Figura 3, y representan predicciones de las eficiencias de adsorción según el modelo estructural ETLM, utilizando la misma reacción estequiometría y equilibrio constante utilizada por los autores referidos.

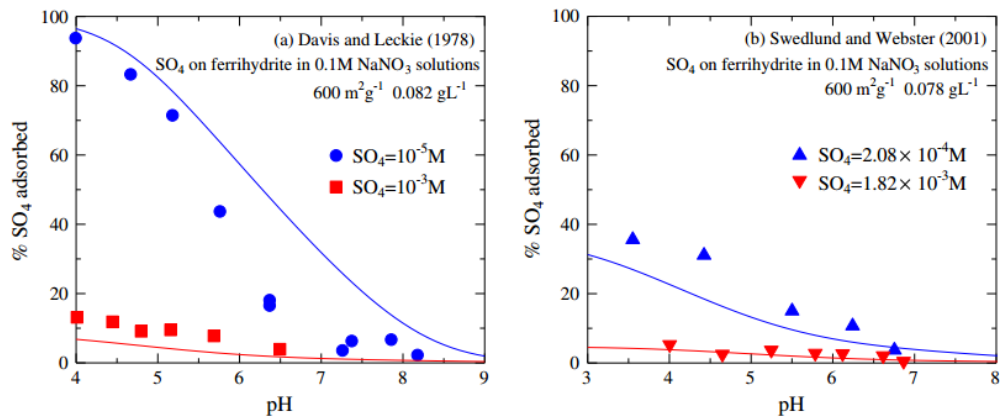


Figura 3: Adsorption edge of sulfate on ferrihydrite in 0.1 M NaNO₃ electrolyte solutions as a function of sulfate concentration from (a) Davis and Leckie (1978) and (b). (Ponce, T., 2016)

Estudios previos han demostrado la eficacia, en término escalables a la industria, en la adsorción de sulfato utilizando ferrihidrita. En la Ilustración 5, se puede ver la curva cinética de la adsorción de sulfato con ferrihidrita 5% peso.

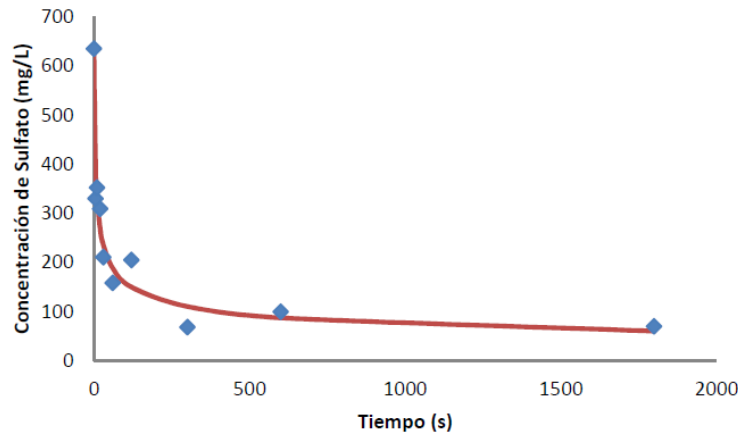


Figura 4: Estructura molecular ideal de la ferrihidrita (Ponce, T., 2016).

Por lo tanto, el ajuste de la cinética de adsorción es de la forma:

$$\frac{dC}{dt} = -kC^n \quad (2)$$

Donde $k = 1.051 \cdot 10^{-9}$ y $n = 3.951$

v) Ferrihidrita.

La ferrihidrita es un hidróxido de hierro - $Fe(OH)_3$ - nano cristalino, también conocido como “óxido férrico coloidal” y “óxido férrico hidratado”. Presente en rocas y sedimentos meteorizados, la ferrihidrita juega un papel crucial en el ciclo del hierro en la Tierra, y controla la concentración de hierro en los sistemas acuáticos. Se forma como el precipitado inmediato por la rápida polimerización y nucleación de iones férricos hidrolizados como hematita ($\alpha - Fe_2O_3$) y goethita ($\alpha - FeOOH$) (Schwertmann et al. 1999). Debido a una gran superficie y fuerte afinidad por una amplia gama de iones metálicos, la ferrihidrita funciona como un adsorbente de contaminantes tóxicos como Pb, Cd y As (Xu et al., 2011) e iones conjugados de sales disueltos en las aguas DAM, como el sulfato (Fukushi et al., 2013).

En la Figura 5, se puede ver la estructura molecular ideal de la ferrihidrita, siguiendo el modelo de extended triple-layer model (ETLM) (Michel et al., 2010).

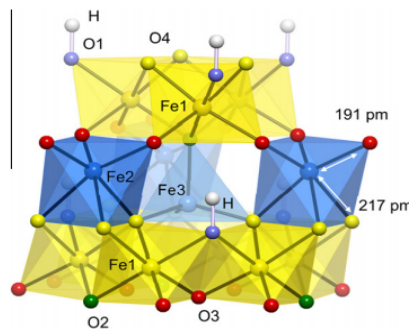


Figura 5: Estructura molecular ideal de la ferrihidrita. (Michel et al. 2010)

La ferrihidrita existe en suelos sometidos a una rápida erosión y en suelos que contienen silicatos solubles o aniones orgánicos que inhiben la formación de óxidos de hierro más cristalinos. Debido a su área superficial específica y capacidad de adsorción muy elevadas, la ferrihidrita puede influir

profundamente en las propiedades del suelo, aun estando presente sólo en escasas elevaciones (Cismasu et al., 2012).

La ferrihidrita fue reconocida como mineral por la Asociación Internacional de Mineralogía en 1975. Sin embargo, su estructura y fórmula química aún no se conocen claramente. La mayoría de las pruebas hasta la fecha indican capas hexagonales de O^{2-} , OH^- y H_2O con Fe (III) ocupando posiciones octaédricas y dando una unidad trigonal (Cismasu et al., 2012).

(1) Propiedades Físicas.

Las partículas primarias de nano-óxido (1-10 nm) son muy importantes en la naturaleza. En los suelos, el nano-óxido crea una superficie reactiva de 3 - 30 $[m^2/g]$ de suelo. La ferrihidrita (Fh) o el óxido férrico hidratado (HFO) es un mineral estudiado, pero aún enigmático material de óxido nano Fe (III). Cuando recién precipita en el laboratorio o en el campo, las partículas son extremadamente pequeñas, del orden de 2- 3 [nm], y la superficie reactiva es correspondientemente muy alta. Desde una perspectiva práctica y teórica, estas partículas son de interés para el suelo y los geoquímicos, para los químicos acuáticos y marinos, para los científicos e ingenieros ambientales, así como para los mineralogistas, los químicos coloides, superficiales y computacionales, y para los científicos materiales.

Un nanomineral por definición, la ferrihidrita no tiene un equivalente macroscópicamente cristalino. Tanto si se producen naturalmente como sintéticamente, las partículas varían en general de 1 a 7 [nm] (Xu et al., 2011).

(2) Propiedades Químicas.

A pesar de la ubicuidad de la ferrihidrita en los sedimentos naturales y su importancia como absorbente industrial, la nanocristalinidad de este oxihidróxido de hierro ha dificultado la determinación precisa de la estructura mediante métodos tradicionales que se basan en el orden de largo alcance (Childs et al., 1992).

vi) Sulfato y Medio Ambiente.

El sulfato (SO_4^-) es un anión mayor que está presente en el agua natural desde los suelos hasta los océanos. Las concentraciones elevadas de sulfato en el agua

ácida se deben principalmente al drenaje ácido de mina por la exposición de la pirita al medio ambiente. El sulfato puede afectar la movilidad de especies coexistentes en aguas naturales y promover la adsorción de metales mediante la formación de ternarios (Elzinga et al., 2001, Ostergren et al., 2000; Swedlund et al., 2003, 2009; Zhang y Peak, 2007). Inhibe la adsorción de aniones por la competencia a sitios de superficie (Ali y Dzombak, 1996; Geelhoed et al., 1997; Wijnja y Schulthess, 2002). Más generalmente, la adsorción de sulfato modifica significativamente la superficie de carga de la superficie mineral (Breeuwsma y Lyklema, 1973; Rietra et al., 1999; Sigg y Stumm, 1980; Yates y Healy, 1975). La modificación debe influir en el comportamiento de adsorción de especies disueltas en sistemas naturales.

La adsorción de sulfato en superficies minerales es un proceso químico ambiental. Sin embargo, la estructura de adsorción del sulfato y la formación de complejos ha permanecido incierto. Se ha determinado la distancia S-Fe de los complejos de adsorción de la esfera interna del sulfato sobre el hierro (Fe) (Fukushi et al., 2013), y de ese modo se infieren las cinéticas e isotermas de adsorción. Los resultados sugieren que el sulfato forma complejos bidentados de adsorción binuclear en la ferrihidrita.

La adsorción de sulfato y seleniatos sobre los óxidos de hierro son reacciones importantes en sistemas naturales bajo un rango muy amplio de valores de pH, resistencias y composiciones electrolíticas. En tales condiciones, los cálculos espectroscópicos y teóricos han demostrado la importancia potencial de una variedad de especies superficiales. Comprender las variaciones en la especiación superficial de estos oxianiones es fundamental a la predicción de su partición entre minerales y soluciones acuosas. El sulfato es una especie aniónica común en una solución acuosa natural de los suelos a los océanos. La adsorción de sulfato en los óxidos de hierro afecta a una variedad de otros procesos geoquímicos, puesto que compite con fosfato, carbonato y adsorción de ácidos orgánicos.

El sulfato desempeña un importante papel medioambiental, los suelos ácidos enriquecidos con sulfato y el drenaje ácido de la mina impacta áreas donde el sulfato moldea la formación de schwertmannita, un material altamente reactivo para la absorción de elementos tóxicos, o mejora o inhibe la adsorción de metales, elementos radiactivos, aniones y moléculas orgánicas sobre superficies minerales. La adsorción de sulfato en superficies minerales también afecta la química de aerosoles como recubrimientos de sulfato sobre polvo mineral, los

aerosoles debilitan significativamente sus capacidades de nucleación de hielo (Xu et al., 2011).

La comprensión mecanicista de estos procesos químicos requiere conocimiento de cómo el sulfato interactúa con las superficies y, específicamente, la geometría de unión de complejos de superficie de sulfato. esta información también es crítica para la cuantificación de adsorción de sulfato en superficies minerales utilizando el modelamiento de complejación superficial (SCM) (Michel et al., 2010).

3. Caracterización de Sustratos.

a) Método DIS.

La heterogeneidad energética de la superficie del adsorbente se puede analizar utilizando el método DIS (Derivative Isotherm Summation), desarrollado por Villieras et al. 1992, el cual considera los siguientes fenómenos:

- Interacciones entre adsorbente y adsorbato.
- Interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas.
- Cantidad de gas adsorbido en cada sitio homogéneo.

Matemáticamente, este método se basa en el ajuste de la derivada de la isoterma de adsorción obtenida de manera experimental con respecto al logaritmo natural de la razón de la presión (o concentración/actividad) de equilibrio en función de la presión (o concentración/actividad) de saturación.

El procedimiento utiliza una combinación lineal de isotermas de adsorción sobre superficies homogéneas, modelando la heterogeneidad energética de la superficie. A través de este ajuste se logra la obtención de los parámetros que determinan los fenómenos anteriormente expuestos. El conjunto de las isotermas de adsorción en la superficie, θ_t , puede ser modelado por la Ecuación 3.

$$\theta_t = \sum_{i=0}^n -f(-\varphi_{a,i}^0)\theta_i d\varphi_{a,i}^0 \quad (3)$$

donde θ_i representa la superficie cubierta en el dominio homogéneo "i", $(-\varphi_{a,i}^0)$ es la función de distribución de la interacción normal (perpendicular a

la superficie) entre el adsorbente y el adsorbato en el dominio energético $-\varphi_{a,i}^0 - \Delta\varphi_{a,i}^0 a\varphi_{a,i}^0 + \Delta\varphi_{a,i}^0 (d\varphi_{a,i}^0)$.

Para determinar la función de distribución para zonas de adsorción en monocapa, se consideró la isoterma de Langmuir con su extensión para integrar las interacciones laterales débiles, Bragg Williams Temkin (Ecuación 3)

$$\theta = \frac{\exp\left(\frac{\omega\theta}{kT}\right) \exp\left(\frac{K}{kT}\right) (P/P_0)}{1 + \exp\left(\frac{\omega\theta}{kT}\right) \exp\left(\frac{K}{kT}\right) (P/P_0)} \quad (4)$$

donde k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura del sistema en grados Kelvin y las constantes K y ω definen la afinidad del adsorbato con la superficie y las interacciones laterales, respectivamente. Estos parámetros se obtienen realizando el ajuste de esta ecuación a pares de datos $(P/P_0) - \theta$ (ó $C/C_0 - \theta$) obtenidos experimentalmente.

Si se consideran los siguientes reemplazos de variables: $a = \frac{\omega}{kT}$; $C = K$; $u = \ln(P/P_0)$.

La Ecuación 3 se transforma en la Ecuación 5.

$$\theta = \frac{C e^{a\theta} e^u}{1 + C e^{a\theta} e^u} \quad (5)$$

La primera y segunda derivadas de la Ecuación 4 se presentan a continuación en las Ecuaciones 6 y 7, respectivamente.

$$\frac{d\theta}{du} = \frac{\theta(1 - \theta)}{1 - a\theta(1 - \theta)} \quad (6)$$

$$\frac{d^2\theta}{du^2} = \frac{\theta(1 - \theta)(1 - 2\theta)}{[1 - a\theta(1 - \theta)]^3} \quad (7)$$

Del análisis gráfico de la primera derivada, se puede localizar aquel par de valores donde existe un peak local. De las ecuaciones descritas, se conoce que a $\theta = 0.5$, se anula la segunda derivada, por lo que en ese valor se encuentra un máximo para la primera. Comparando los valores experimentales con los

teóricos, se puede determinar el valor de los parámetros a (igualando el peak con θ conocido, para la primera derivada) y C (directamente desde el modelo de isoterma), junto con el volumen de la monocapa (recordar que $\theta = \frac{V_{ads}}{V_m}$). En consecuencia, los fenómenos que definen energéticamente el sitio en esta primera capa quedan completamente determinados.

De lo anterior se puede inferir que un peak con menor valor de $\ln(P/P_0)$ (o $\ln(C)$) determina valores mayores de la constante C , y por ende sitios energéticamente más activos en relación a la interacción entre el adsorbente y adsorbato. Evaluando la isoterma para la ordenada del peak (u^*) se obtiene $0.5 = \frac{Ce^{u^*}}{e^{-a/2+Ce^{u^*}}}$, por lo tanto, $C = e^{-(u^*+a/2)}$.

Se ha definido que con un valor de $C < 1,000$ existe adsorción sobre la primera capa adsorbida dado que este valor indicaría una baja afinidad del adsorbato con la superficie del adsorbente (Villieras et al. 1992).

La isoterma BET incorpora este fenómeno, y su modelo diferencial se presenta en las Ecuaciones 8-10.

$$\theta = \frac{Ce^u}{(1 - e^u)^2(1 + (C - 1)e^u)} \quad (8)$$

$$\frac{d\theta}{du} = \frac{(1 + (C - 1)e^{2u})Ce^u}{(1 - e^u)^2(1 + (C - 1)e^u)^2} \quad (9)$$

$$\frac{d^2\theta}{du^2} = \frac{[Ce^u(1 - (C - 2)e^u + 6(C - 1)e^{2u} + (C - 1)(C - 2)e^{3u} + (C - 1)^2e^{4u})]}{[(1 - e^u)^3(1 + (C - 1)e^u)^3]} \quad (10)$$

Finalmente, para la obtención de C la segunda derivada se iguala a cero y se evalúa u en el correspondiente al peak (Ecuación 11).

$$C = 1 + \frac{[e^u(1 - 6e^u + e^{2u})(e^{2u}(1 - e^u)^2(1 - 14e^u + 2e^{2u}))^{1/2}]}{[2e^{3u}(1 + e^u)]} \quad (11)$$

b) Difracción por Rayos X.

La difracción de rayos X (XRD) de polvo es un método para determinar el ordenamiento de los átomos en un sólido cristalino basado en la dispersión de rayos X por los electrones asociados a los átomos de dicho sólido. Esta técnica ha sido ampliamente utilizada en la caracterización de materiales que poseen una estructura cristalográfica definida (Pérez, 2012).

La interpretación cualitativa de un difractograma consiste en la identificación de las especies cristalinas a partir de los máximos de difracción obtenidos para la muestra. Dicha identificación se lleva a cabo mediante comparación directa del difractograma de la muestra con difractogramas patrones obtenidos a partir de minerales conocidos (Antelo, 2005)

Basándose en el espectro de difracción de rayos X, se pueden distinguir dos tipos de ferrihidrita. Una de ellas es la llamada ferrihidrita de 2 líneas y otra la ferrihidrita de 6 líneas, dependiendo del número de bandas que aparecen en el difractograma a medida que se incrementa el orden. La mayoría de los estudios realizados con ferrihidrita se ha centrado en tratar de descifrar su estructura y composición la cual es aun parcialmente conocida (Pérez, 2012).

Normalmente existe un cierto grado de cristalinidad detectable mediante XRD. Sin embargo, el término de hidróxido de hierro amorfo se sigue empleando en la bibliografía como sinónimo de ferrihidrita de 2 líneas. La morfología de este tipo de ferrihidrita resulta muy complicada de determinar debido al pequeño tamaño de partícula, del orden de unos pocos nanómetros, y a su tendencia a la agregación y superposición (Janney et al., 2000).

c) Infrarrojo-FT.

La espectrometría del infrarrojo con Transformada de Fourier es sumamente útil para determinaciones cualitativas de compuestos orgánicos y para deducir estructuras moleculares a partir de sus grupos funcionales tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos (Skoog et al. 1998).

En el análisis cualitativo la espectroscopia de infrarrojo puede usarse para la identificación de sustancias puras o para la absorción, localización e identificación de impurezas (Skoog et al. 1998).

Cada tipo de enlace absorbe radiación infrarroja a una frecuencia distinta, lo que permite determinar qué tipo de grupos funcionales posee la molécula en estudio. Los espectrofotómetros de infrarrojo trabajan en el infrarrojo medio y hacen un barrido desde los 4000 cm^{-1} hasta los 400 cm^{-1} (Stuart, 2004).

Se pueden identificar tres regiones predominantes en los espectros de ferrihidrita: (i) cerca de 3150 cm^{-1} , las señales de estiramiento O-H aparecen en una banda muy amplia, relacionada con el hidróxido estructural y la H₂O adsorbida; (ii) entre 1650 y 1300 cm^{-1} , las vibraciones de deformación por flexión en el agua aparecen cerca de 1630 cm^{-1} , y el estiramiento asimétrico y simétrico del CO del carbonato puede ser observado a 1465 y 1345 cm^{-1} , respectivamente (Bargar et al., 2005; Hausner, et al., 2009); (iii) Los modos de estiramiento de Fe-O aparecen en 705 , 565 , 480 y 420 cm^{-1} . Sin embargo, se ha demostrado que factores como el grado de cristalinidad y el grado de agregación de partículas influyen en el espectro infrarrojo de los minerales de óxido de hierro y, por lo tanto, para la ferrihidrita de 2 líneas, esas señales no están bien definidas (Hausner et al., 2009; Villacis et al. 2015).

4. Metodología.

a) Síntesis de sustancias oxi-hidroxiladas de hierro.

El primer procedimiento experimental corresponde a la síntesis de sustratos. Para lo anterior se prepara una solución de cloruro férrico con agua destilada, la cual es llevada a diferentes valores de pH, específicamente 5, 8 y 11.4, utilizando $NaOH$ (hidróxido de sodio) en una primera instancia, y luego se realiza de manera similar utilizando cal viva (CaO).

El protocolo incluye la disolución de 60 gramos de cloruro férrico en un volumen de 660 ml de agua destilada previamente medido e incorporado en un vaso precipitado de 2 litros. Finalmente, por medio de un agitador magnético se incorpora el sólido de manera que este se distribuya homogéneamente en el líquido.

Dado que se trata de una reacción de neutralización se debe controlar la dosificación de agente alcalino para maximizar el rendimiento de la síntesis sin sobre alcanzar el medio ni diluir demasiado la solución de cloruro férrico.

A continuación, se describen los métodos para generar las soluciones auxiliares de $NaOH$ y CaO .

i) Caso $NaOH$

Lo primero fue experimentar la molaridad más eficiente para ajustar el pH. Para esto se realizan soluciones de $NaOH$ (PM = 40 g/mol) según la Tabla 2:

Gramos $NaOH$	mL
2	500
20	500
40	100

Tabla 2: Composición Solución $NaOH$.

ii) Caso Cal Viva

El procedimiento en el caso de la cal viva (PM = 56.08 [g/mol]) es el mismo, es decir, se genera una solución con agua destilada para obtener molaridad de 0.1, 1 y 10 [M]. Los valores se presentan en la Tabla 3:

Gramos CaO	mL
2.81	500
28.1	500
56.1	100

Tabla 3: Composición Solución CaO.

Una vez generadas las soluciones, se estudia, para ambos casos, la acción de estos en el pH de la solución inicial. La idea es que el pH aumente de acuerdo se agrega pocos milímetros de solución por medio de gotero.

Por lo tanto, posicionando la solución inicial de cloruro férrico y agua destilada en un agitador mecánico digital, emplazado en una base de metal (Figura 6), se comienza a introducir por medio de un gotero la solución de agente basificante para llegar a pH 5, 8 y 11.4.

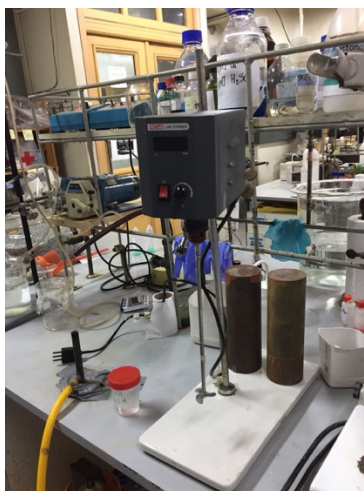


Figura 6: Agitador Mecánico Digital.

El procedimiento para cada pH y tipo de solución se realiza en duplicado.

Lo anterior permite obtener 12 sustratos, los cuales son filtrados usando un embudo Buchner de porcelana más un filtro de papel Whatman grado 1, agregando un sistema de generación de bajo vacío (marcada en rojo en Figura 7: Proceso de Filtración de Sustratos.).



Figura 7: Proceso de Filtración de Sustratos.

Luego de la filtración se procede a realizar un secado del material, para esto se utiliza una placa de Petri para llevar el sustrato a una sala cerrada de temperatura 30° Celsius (+/- 0.5 %), donde permanece por una semana promedio.

Una vez seco el material, se realiza un proceso de disgregación del sustrato, para esto se utiliza un mortero de porcelana (Figura 8), y en este punto se mezclan los materiales con los obtenidos bajo idéntica preparación, lo que implica que se generen sólo seis sustratos finales.



Figura 8: Mortero de porcelana.

b) Estudios de Cinética de Adsorción.

Se evalúa la capacidad de adsorción de los distintos sustratos generados mediante experimentos batch agitados durante dos horas. Los tiempos de muestras considerados corresponden a 2.5, 5, 10, 30, 60 y 120 minutos.

El protocolo de muestra consiste en remover volumen del líquido igual a 10 mL, que representa un 1% del volumen del sistema, de tal forma que no afecte la cinética del proceso.

Lo anterior implica que se realice un experimento para un litro de solución, de esta manera al extraer la muestra de 10 [ml], la solución remanente no pierde representatividad.

Se trabaja con una concentración inicial de sulfato de 635 mg/L. Para esto se utilizará sulfato de cobre pentahidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$).

Por lo tanto, se masa en una balanza de laboratorio 1.65 gramos de sulfato de cobre pentahidratado y se agrega a un vaso precipitado con 750 mL de agua destilada. Esta solución se agita por medio de un agitador magnético para luego ser llevado a un matraz de aforado para agregar lo faltante de agua destilada para obtener un litro.

Seguidamente se procede a realizar un cuarteo para el sustrato en estudio. Se decide que el experimento se realizará con un porcentaje de sólidos de 5%, es decir, para un litro de solución concentrada de sulfato se agrega 50 gramos de sustratos.

El cuarteo se realiza por medio de un film que permite depositar el material y mezclarlo por medio de dobleces en esquinas, una vez para cada esquina. Posteriormente se forma un cuadrado con el material y se divide en 4 partes iguales, y con la ayuda de una espátula se va agregando material cíclicamente desde un punto inicial hasta completar los 50 gramos.



Figura 9: Cuarteo de sustratos.

Finalmente, el experimento consiste en agregar en conjunto el sustrato y la solución, previamente aforada con concentración de sulfato de 635 mg/L, en un vaso precipitado de 2,000 mL el cual es agitado por medio de un magneto.

Las siguientes dos horas de experimentos se toman muestras en los tiempos determinados, los cuales son filtrados, por medio de un papel filtro de membrana blanco (papel Whatman grado 1), para que el sustrato no continúe reaccionado una vez depositados en los envases.



Figura 10: Filtrado de muestras.

Los vasos con muestras son diluidos en proporción 1:1, y se numeran para posteriormente ser enviados al laboratorio Metalquim Ltda., ubicado en José Beza 1705, Quinta Normal.

c) Estudio de Cinética de Adsorción.

Una vez obtenidos los resultados por parte del laboratorio, se procede a ajustar un modelo genérico según la Ecuación 15, que caracteriza el comportamiento de la concentración de sulfato según el tiempo de acción de cada sustrato.

$$\frac{d[SO_4^-]}{dt} = -k[SO_4^-]^n \quad (15)$$

Para lo anterior se procede a utilizar la herramienta *Matlab* para ajustar las variables k y n , utilizando la Ecuación 15 y los resultados obtenidos en el experimento de cinética.

El procedimiento anterior da el comportamiento de la concentración de sulfato a través del tiempo, y por lo tanto se puede analizar cuales sustratos tuvieron un mejor/peor desempeño en los experimentos.

d) Caracterización de Sustratos.

Se realiza un estudio para conocer la composición de los sustratos que obtuvieron los mejores resultados en términos de cinética de adsorción de sulfato.

i) Difracción por rayos X

Para estos se realizan análisis de difracción de rayos X en el Laboratorio de Cristalografía de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile, se utiliza un equipo del tipo NOVA instrument.

ii) Análisis BET

Posteriormente se realizan análisis BET para conocer la composición y superficie de adsorción de los mejores sustratos. Los datos presentados por los análisis BET permiten ser evaluados por el método DIS, de manera de poder determinar zonas energéticas de adsorción.

El equipo utilizado para realizar el análisis es un Cepedeq con pastillas de KBr.

iii) Infrarrojo.

Por último, se hace un análisis por medio de infrarrojo para conocer la composición de los dos mejores sustratos y analizar si los espectros coinciden con los de ferrihidrita encontrados en la literatura. Este análisis se hace utilizando un equipo FTIR Brucker IFS 55.

5. Resultados y Discusión.

a) Formación sustancias oxi-hidroxiladas de hierro.

Como se menciona en el Capítulo 3.1., se generan dos soluciones a tres tipos de pH. Lo importante en esta sección, más que llegar al pH propuesto, es encontrar la molaridad óptima de solución de *NaOH* o *CaO* que se debe adicionar para alcanzar el pH requerido lo antes posible.

i) Estudio molaridad óptima *NaOH*.

Para el caso de hidróxido de sodio, se generaron las soluciones a molaridad 0.1, 1 y 10 M con agua destilada. En la Tabla 4 se presentan los resultados.

Molaridad	Preparación	Uso
0.1 [M]	La preparación no tuvo mayores inconvenientes.	El pH no aumenta al adicionar 1 mL.
1.0 [M]	El proceso puede tener generación de aumento de temperatura en los recipientes.	El pH no aumenta al adicionar 1 mL.
10.0 [M]	Se requiere de mayor precaución dado las altas temperaturas que alcanza el recipiente.	El pH aumenta un 10% al insertar 0.1 mL.

Tabla 4: Resultados molaridad óptima *NaOH*.

ii) Estudio molaridad óptima *CaO*.

Para la cal, el procedimiento fue el mismo, pero en este caso, la formación de solución a molaridad 10 M no pudo ser realizada debido a la baja solubilidad que existe por parte del óxido de calcio en el agua.

Molaridad	Preparación	Uso
0.1 [M]	La preparación no tuvo mayores inconvenientes	El pH no aumenta al adicionar 1 mL.
1.0 [M]	La preparación no tuvo mayores inconvenientes	El pH no aumenta al adicionar 1 mL.
10.0 [M]	Cal no se solubiliza por lo tanto se genera un sólido.	No se puede utilizar.

Tabla 5: Resultados molaridad óptima *CaO*.

Para lo anterior se requirió generar una solución de cal viva con agua destilada a un pH 12.7, el cual se generó a una molaridad final de 2.97 [M].

Molaridad	Preparación	Uso
2.97 [M]	La preparación debe realizarse con buena ventilación y mantenerse en agitación al usar.	El pH aumenta al adicionar dos gotas.

Tabla 6: Molaridad óptima CaO.

iii) Generación de Sustratos.

Los sustratos fueron generados con las soluciones previamente señaladas. En la siguiente tabla se presentan los resultados obtenidos, tanto de pH obtenido como de milímetros de solución que se adicionó a la solución de cloruro férrico.

(1) Sustratos Hidróxido de Sodio.

Muestra	1	2	3	4	5	6
FeCl ₃ [grs]	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00
H ₂ O dest [ml]	700.00	660.00	660.00	660	700.00	660
NaOH (10 M) [ml]	60,00	59.90	54.20	55.30	100.00	65.20
pH	8.06	8.01	5.00	5.00	11.40	11.42
Peso [grs]	40.31	45.71	36.08	66.25	34.48	42.48

Tabla 7: Sustratos generados a partir de NaOH.

Para la muestra 1 y la muestra 5, el pH fue sobrepasado por lo que hubo que disminuirlo utilizando agua destilada (pH = 5.8).

Se nota también que en caso del sustrato 5 y 6, muestras con el mismo pH final, se alcanza el pH de 11.4 con mucho menor volumen de NaOH en el caso del sustrato 6. Lo anterior se debe a la velocidad con que fue añadido el hidróxido de sodio, siendo en mucho menor tiempo para el caso del sustrato 5.

(2) Sustratos Óxido de Calcio.

Muestra	7	8	9	10	11	12
FeCl ₃ [grs]	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00
H ₂ O dest [ml]	660.00	660.00	660.00	660.00	660.00	660.00
CaO (2.96 M) [ml]	164.00	160.00	158.00	141.50	198.00	205.00
pH	8.00	8.00	5.01	5.02	11.40	11.40
Peso [grs]	47.95	56.48	45.14	84.50	71.34	64.71

Tabla 8: Sustratos generados a partir de CaO.

Existe una gran importancia en lo que refiere a la molaridad óptima de solución a adicionar. Hay que ser muy cuidadosos al momento de agregar los compuestos químicos ya que a medida que aumenta el pH de la solución se vuelve más incontrolable la magnitud con que aumenta por cada mililitro adicionado. Es decir, a un bajo pH se necesitan muchas gotas para aumentar en 3 o 4 unidades el pH. Pero en el caso en que la solución se encuentra a pH más altos, una sola gota puede generar un aumento considerablemente alto en el pH de la solución. Lo que nos permite concluir que la adición de compuestos químicos a la solución tiene un comportamiento exponencial en el aumento de pH por mililitro añadido.

Por otro lado, los sustratos tuvieron un tiempo de filtrado de aproximadamente 3 horas, para luego ser llevados a una sala con temperatura de 30 °C por un tiempo total de 7 días. Este proceso fue el adecuado para obtener una muestra lo suficientemente seca para poder formar un polvo de solución, sin formación de zonas semilíquidas y sin la existencia de cristales.

b) Cinética de Adsorción.

i) Resultados Experimentales.

A continuación, se presentan los resultados de la nefelometría entregados por el laboratorio Metalquim Ltda. En la tabla se pueden apreciar las concentraciones de sulfato en mg/L para cada tiempo del experimento, comenzando para cada estudio con una concentración inicial en tiempo cero de 674 mg/L, esto debido a que se hace análisis de concentración inicial obtenida con un 1% de error.

t[s]/pH	CaO			NaOH		
	5	8	11.4	5	8	11.4
0	674.00	674.00	674.00	674.00	674.00	674.00
2.5	253.50	403.20	472.30	203.40	357.80	621.20
5	106.62	230.60	211.20	19.40	228.80	602.00
10	96.38	307.60	196.60	22.42	186.60	741.20
30	65.12	273.80	199.24	24.82	192.82	527.00
60	38.06	266.60	160.14	17.72	164.96	698.40
120	35.64	339.40	205.20	50.08	166.16	584.20

Tabla 9: Resultados cinética de adsorción sustratos generados.

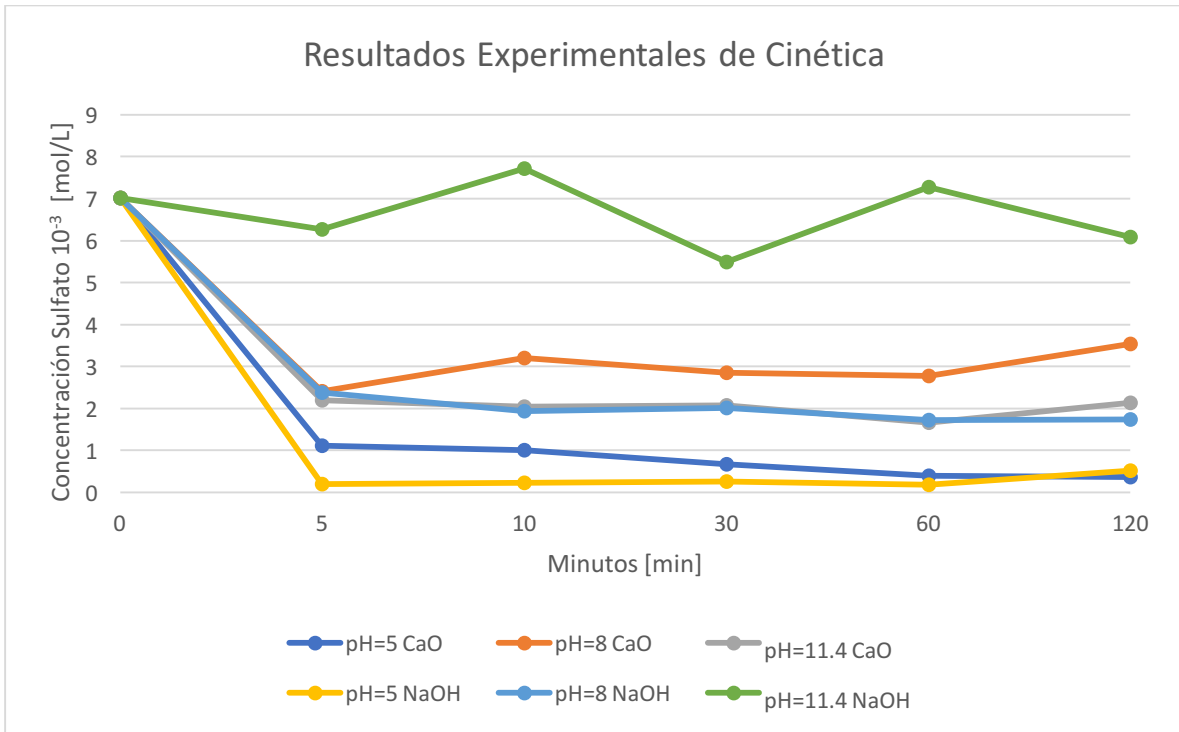


Figura 11: Resultados cinética de adsorción sustratos generados.

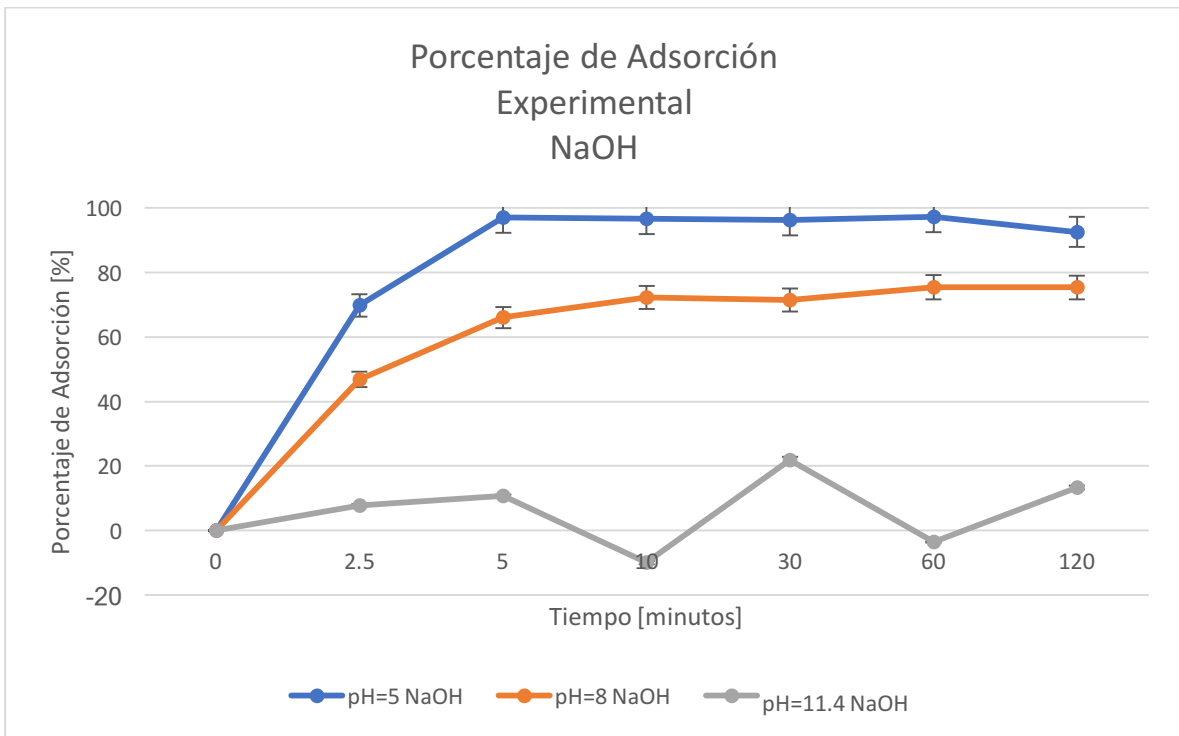


Figura 12: Porcentaje de Adsorción Experimental NaOH.

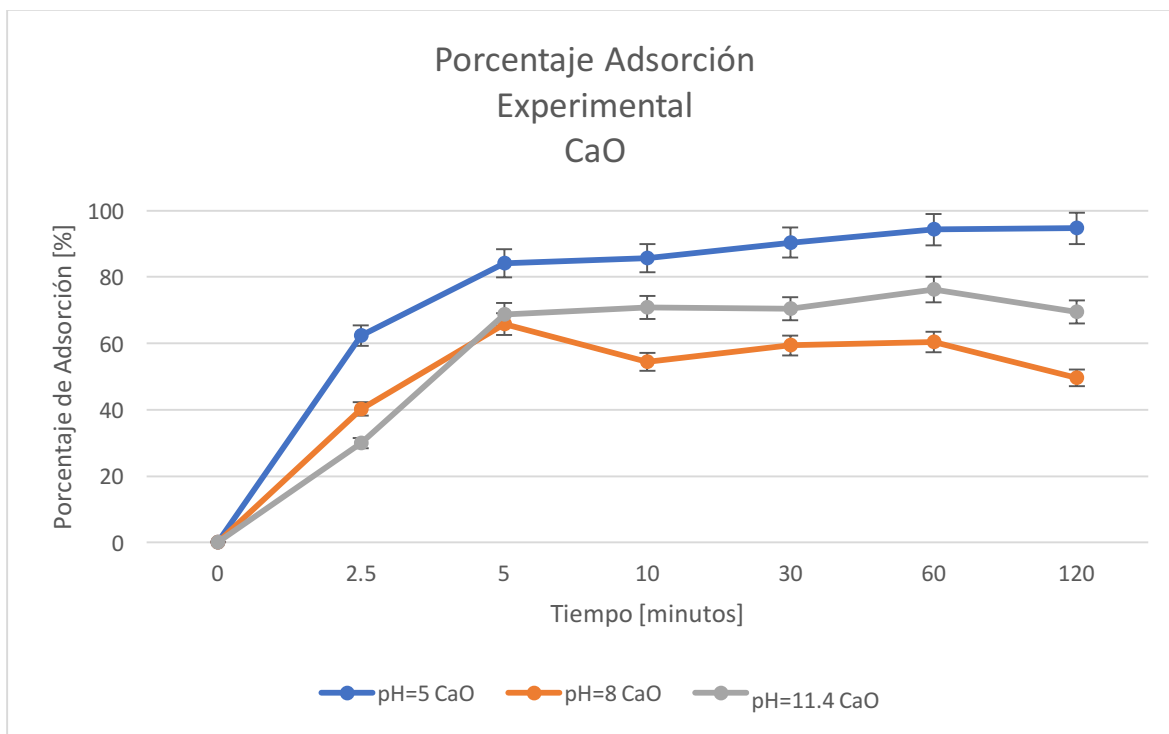


Figura 13: Porcentaje de Adsorción Experimental CaO.

ii) Modelamiento de Resultados Experimentales.

Una vez recibidos los resultados por parte del laboratorio se intenta ajustar un modelo genérico, según Ecuación 15. A pesar de que se intenta encontrar una solución, por medio de la herramienta *Matlab*, no es posible encontrar un modelo que se adecue de manera óptima a los resultados.

Por lo tanto, se procede a ajustar un modelo de orden n con corrección de límite según la Ecuación 16, que caracteriza el comportamiento de la concentración de sulfato según el tiempo de acción de cada sustrato.

$$[SO_4] = L + \frac{1}{\sqrt[n-1]{\frac{1}{C_0^{n-1}} + kt(n-1)}} \quad (16)$$

Para lo anterior se procede a utilizar la herramienta *Solver*, de *Microsoft Excel*, para ajustar las variables L , n y k , utilizando la Ecuación 16 y los resultados obtenidos en el experimento de cinética.

El término k corresponde a la constante específica de velocidad de adsorción, n es el pseudo orden de reacción (que para efectos iniciales se considera genérico) y L está relacionada con el límite de adsorción o capacidad de adsorción.

Luego, para conocer la cinética de cada uno de los sustratos, se procede a derivar la ecuación anterior, obteniéndose la Ecuación 16.

$$\frac{d[SO_4]}{dt} = -k(k(n-1)t + C_0^{-n} - 1)^{-1/(n-1)-1} \quad (17)$$

El procedimiento anterior da el comportamiento de la concentración de sulfato a través del tiempo, y por lo tanto se puede analizar cuales sustratos tuvieron un mejor/peor desempeño en los experimentos.

La Tabla 10 presenta los valores de las constantes k , n y L , según la Ecuación 16, para cada sustrato estudiado. También se presentan los gráficos de los modelos obtenidos.

	CaO			NaOH		
Constante/pH	5	8	11.4	5	8	11.4
n	1.99	1.92	1.96	2.00	1.96	1.62
k	$1.38 \cdot 10^{-3}$	$4.90 \cdot 10^{-3}$	$1.02 \cdot 10^{-3}$	$2.15 \cdot 10^{-3}$	$1.57 \cdot 10^{-3}$	$8.19 \cdot 10^{-4}$
L	27.99	279.02	153.03	6.47	152.94	596.54

Tabla 10: Constantes para Modelo.

La constante L representa la capacidad de adsorción, por lo tanto, mientras mayor es el valor de esta constante menor es la capacidad del sustrato. Los valores presentados en la Tabla 10 señalan que los sustratos con peor desempeño en el experimento de cinética muestran valores de L mayores en comparación a aquellos sustratos con un mejor rendimiento de adsorción de sulfato.

Por otro lado, la constante k , que corresponde a la constante específica de velocidad de adsorción, no muestra relación con respecto al rendimiento de los sustratos.

Por último, la constante n muestra una relación con el orden en que a tiempo infinito se va a cero, y los resultados sugieren un modelo de orden 2.

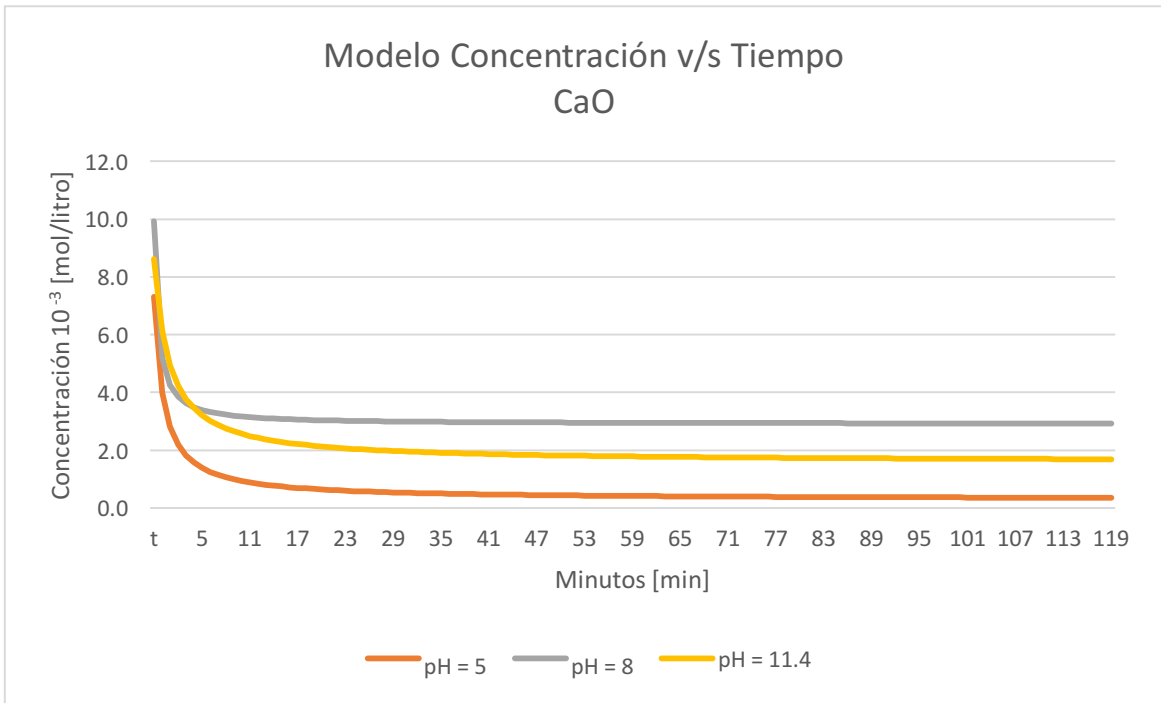


Figura 14: Modelamiento Concentración v/s Tiempo. (CaO).

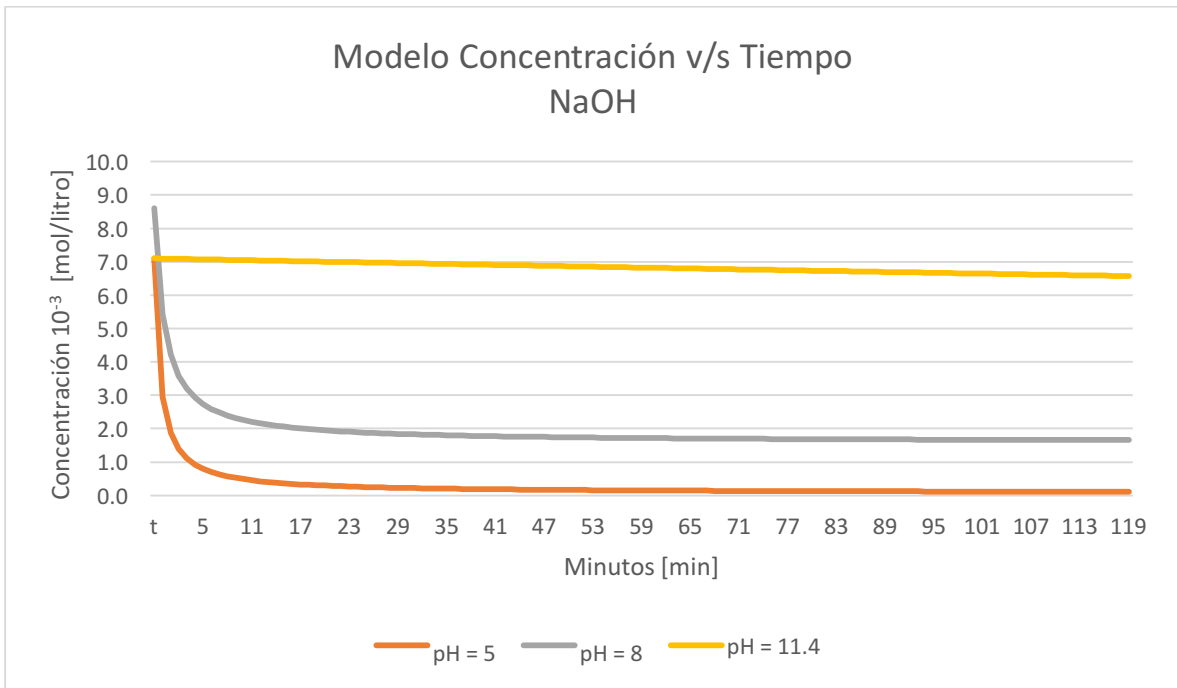


Figura 15: Modelamiento de Concentración v/s Tiempo. (NaOH).

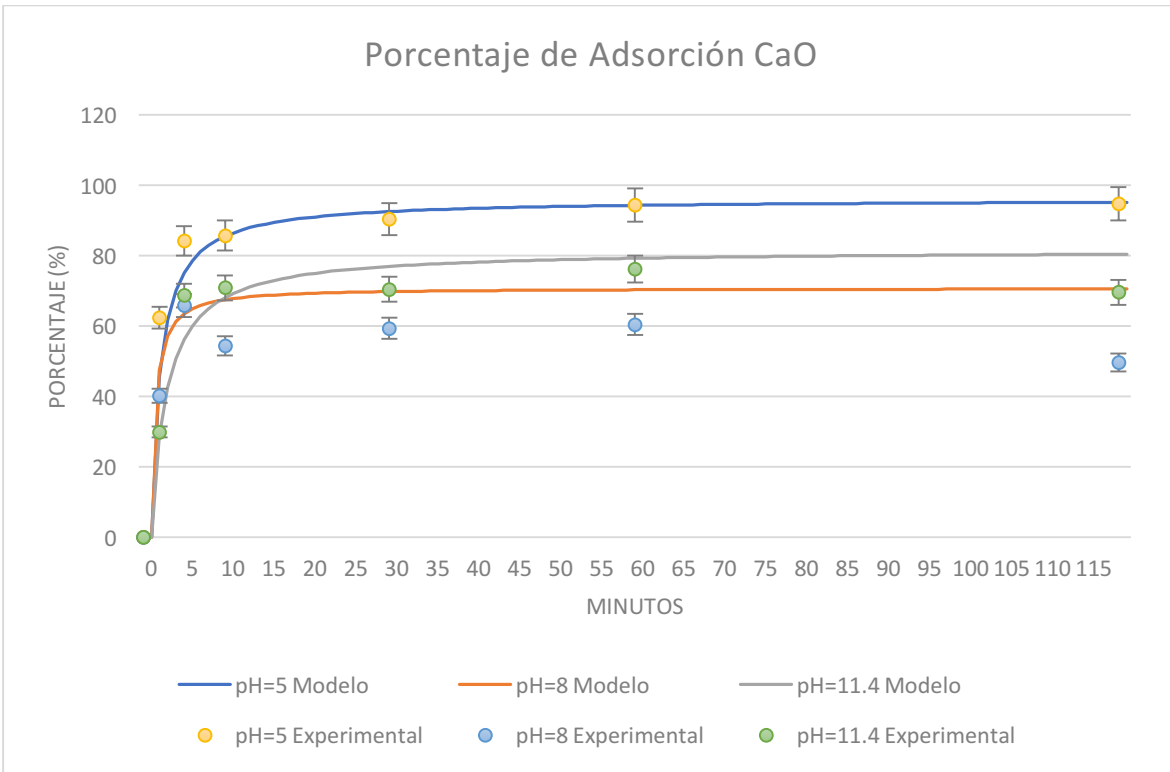


Figura 16: Porcentaje de Adsorción. Modelo CaO.

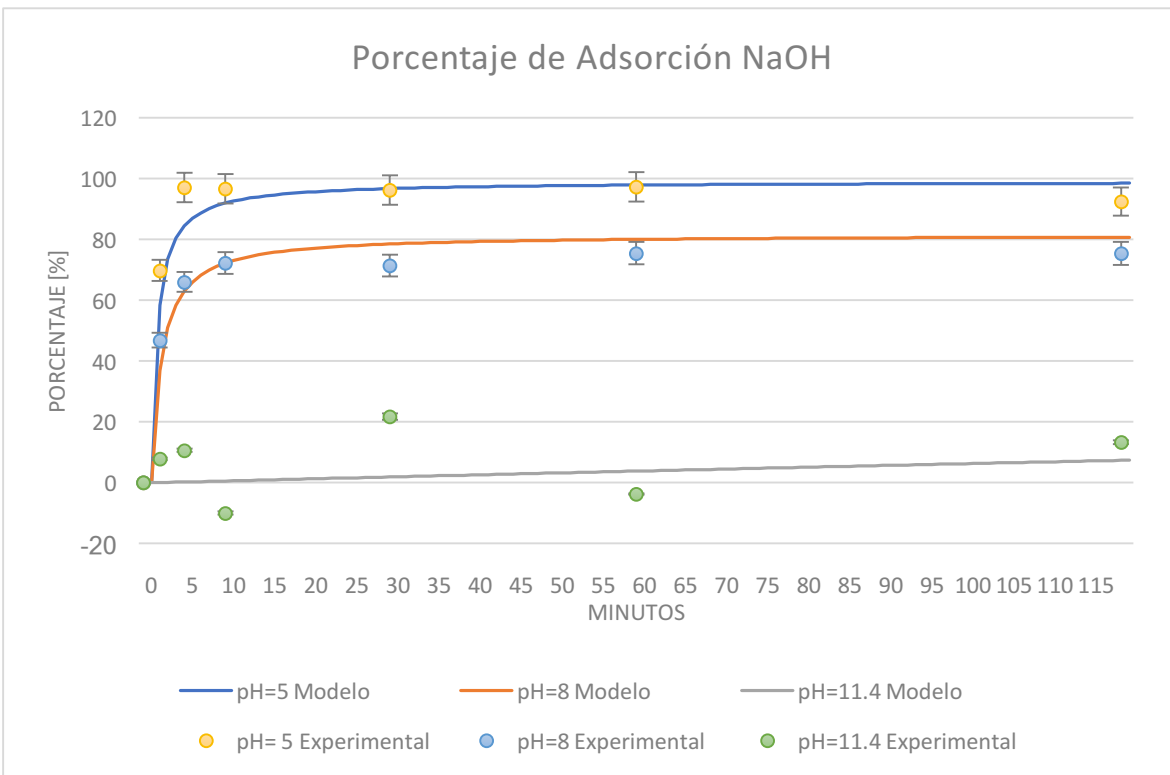


Figura 17: Porcentaje de Adsorción. Modelo NaOH.

Ahora, si nos fijamos en las curvas de adsorción presentadas, se puede precisar que los sustratos generados a menor pH tienen un rendimiento muy por sobre los otros, lo que permite concluir que exista una relación entre el pH de generación de los sustratos y su efectividad en la adsorción de sulfato.

Los sustratos generados a pH = 5 adsorbieron más del 60% dentro de los primeros dos y medio minutos de experimento, mientras que el porcentaje de adsorción a los 5 minutos fue mayor al 80%, con capacidades máximas de adsorción igual a 12.5 y 12.8 mgSO₄²⁻/g, para NaOH y CaO, respectivamente.

Si bien, el mejor sustrato obtenido fue el compuesto por cloruro férrico e hidróxido de sodio a pH = 5, con resultados mayores al 80% de adsorción a los 5 minutos del experimento, se decide estudiar más en concreto los sustratos generados por medio de cal viva a pH = 5 y pH = 8, debido a la factibilidad de llevar a cabo un proceso a mayor escala en un futuro. Los precios de la cal en comparación con el hidróxido de sodio son considerablemente menores, y permiten que el proceso a gran escala sea factible.

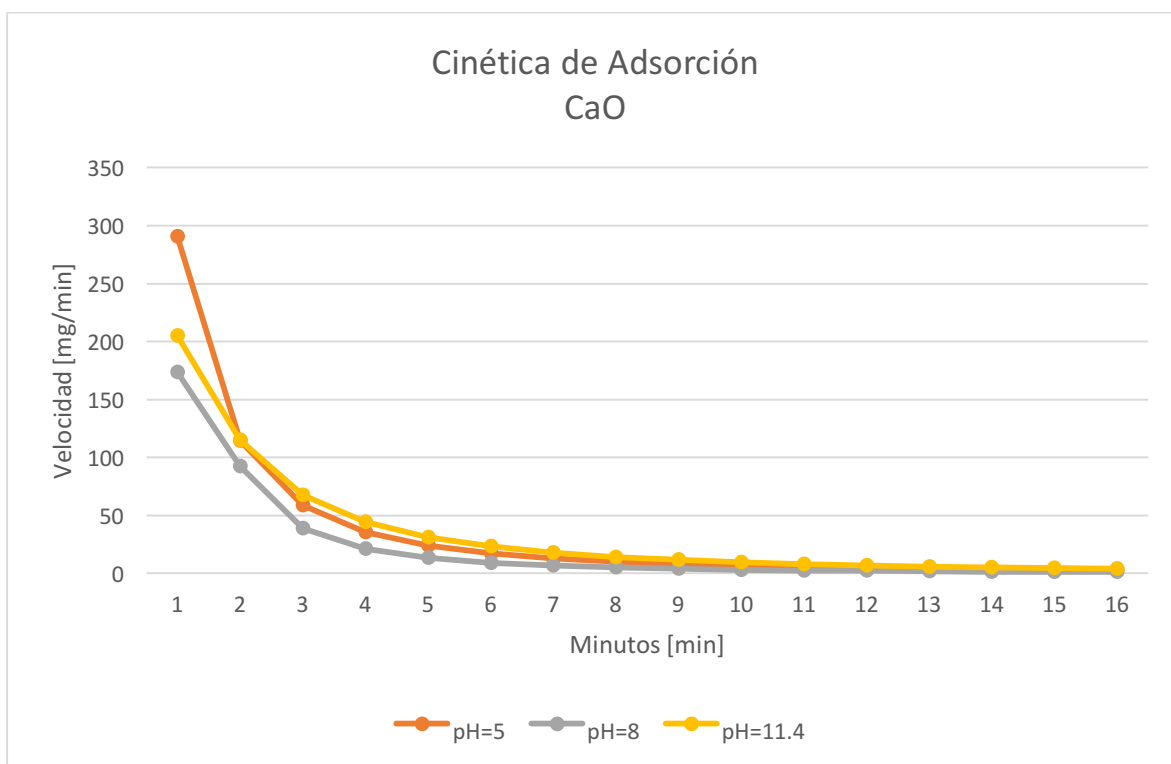


Figura 18: Cinética CaO.

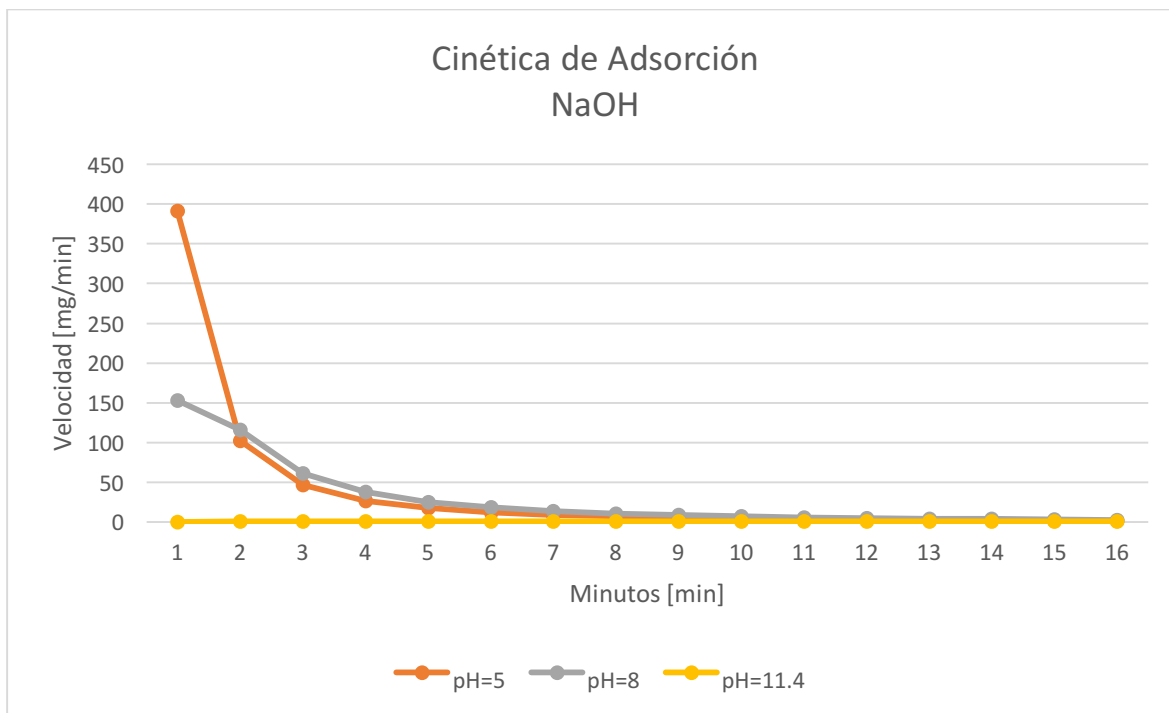


Figura 19: Cinética NaOH.

Las Figuras 19 y 20 corroboran lo analizado anteriormente. Los sustratos generados a pH más bajo tienen una cinética de reacción mucho mayor que los que fueron preparados a un pH mayor.

c) Composición de Sustratos.

En esta sección se presentan los resultados de los análisis para los sustratos que obtuvieron un mejor desempeño en la adsorción y que además tienen viabilidad económica y productiva para ser usados industrialmente.

i) Difracción por rayos X.

La primera figura (Figura 20), corresponde al análisis de Difracción de Rayos X realizado por el Laboratorio de Física de la Universidad de Chile, y nos permite analizar de manera cualitativa y cuantitativa las fases cristalinas de los sustratos estudiados.

Difracción por Rayos X

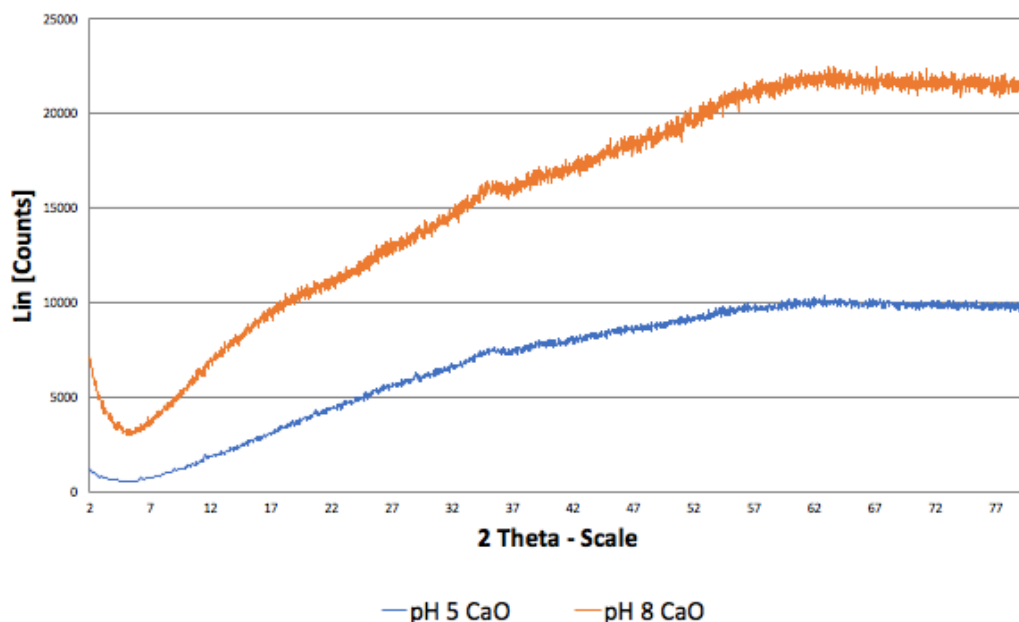


Figura 20: Difracción por Rayos X de sustratos.

Ambos sustratos tienen una composición totalmente amorfa. No existen coincidencias en las bases de datos del laboratorio de Física, ni tampoco se encontraron coincidencias en la literatura. Pero bien se sabe que la ferrihidrita a pesar de ser paracristalino, durante mucho tiempo se consideró un óxido de hierro amorfo (Bosain, 1985). Lo anterior se debe a que es un componente muy difícil de caracterizar, por lo tanto, muchas veces se percibe como una forma mucho menos organizada (Chukhrov et al., 1972) asemejándose a un compuesto amorfo.

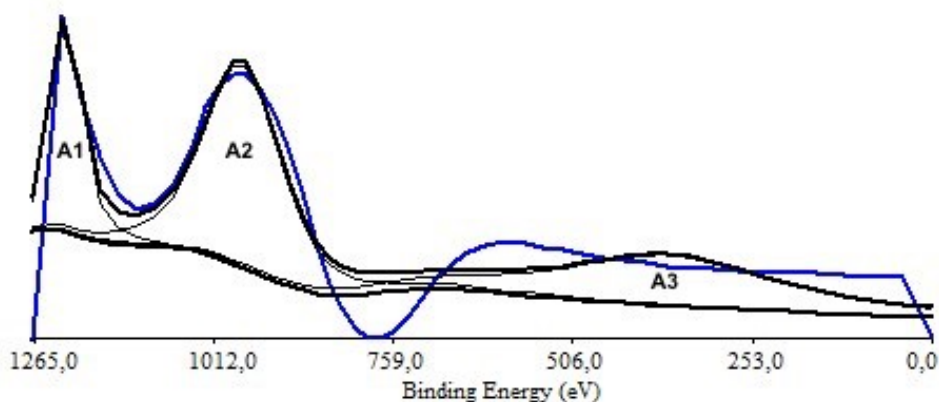
ii) Análisis BET.

A continuación, se presentan los datos de energía de adsorción para cada uno de los sustratos estudiados. Estos resultados son obtenidos tomando en cuenta los resultados del análisis BET (ver Anexo 8.3).

La primera comparación se centrará en las áreas de superficies obtenidas por el análisis presentada en la Tabla 11: Área superficie según sustrato

Los sustratos a pH = 5 tiene un área superficial mucho mayor que el sustrato preparado a pH = 8. Lo anterior, se ve reflejado en los rendimientos de adsorción de sulfato en los experimentos de cinética realizados, donde el porcentaje de adsorción de la muestra a pH = 5 fue excesivamente mayor que el porcentaje obtenido por la muestra a pH = 8.

A continuación, se presentan las curvas de los datos BET interpolados y derivados para obtener una curva continua. Luego se utiliza el programa *XPS Peak*, herramienta de *Microsoft Excel*, que nos permite obtener los peak y las áreas de cada uno de estos.



SURFACE AREA (m ² /g)	
CaO pH=5	9.208
CaO pH=8	0.127

Tabla 11: Área superficie según sustrato

Los sustratos a pH = 5 tiene un área superficial mucho mayor que el sustrato preparado a pH = 8. Lo anterior, se ve reflejado en los rendimientos de adsorción de sulfato en los experimentos de cinética realizados, donde el porcentaje de adsorción de la muestra a pH = 5 fue excesivamente mayor que el porcentaje obtenido por la muestra a pH = 8.

A continuación, se presentan las curvas de los datos BET interpolados y derivados para obtener una curva continua. Luego se utiliza el programa *XPS Peak*, herramienta de *Microsoft Excel*, que nos permite obtener los peak y las áreas de cada uno de estos.

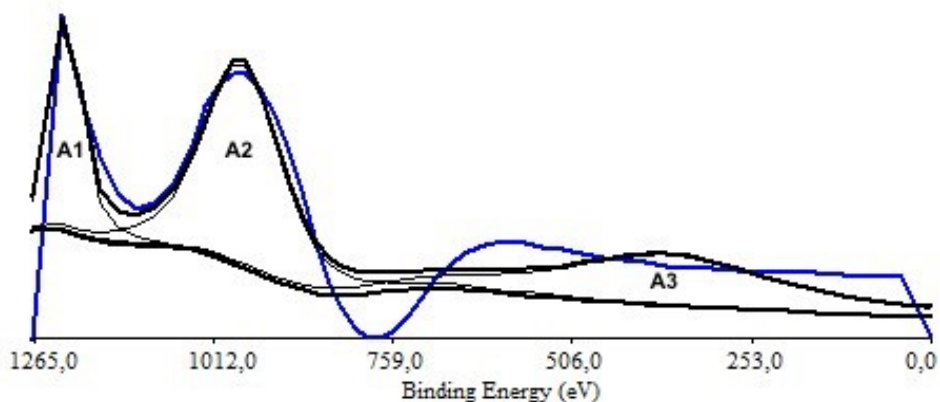


Figura 21: DIS sustrato CaO pH=5.

CaO pH = 5		
Isoterma	Área	Porcentaje
A1	16243.6	19%
A2	38497.7	44%
A3	32507.7	37%

Tabla 12: Área isotermas sustrato CaO pH=5

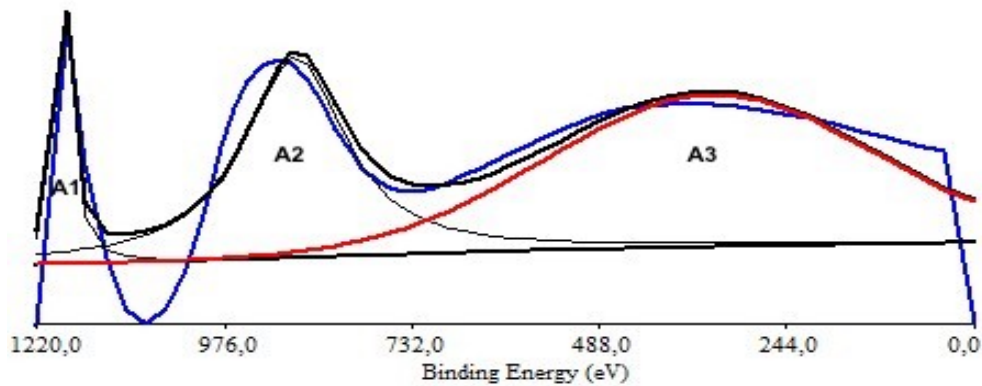


Figura 22: DIS sustrato CaO pH=8.

CaO pH = 8		
Isoterma	Área	Porcentaje
A1	30696.6	7%
A2	149274.5	35%
A3	247898.3	58%

Tabla 13: Área isotermas sustrato CaO pH=8.

Tomar en cuenta que los gráficos se encuentran en números positivos, lo que implica que fueron transformados para que la herramienta *XPS Peak* pueda analizarlos. Por lo tanto, los valores P/P_0 son mayores en el lado izquierdo de la curva.

Si analizamos la Figura 21, que corresponde al sustrato generado con cal viva a $\text{pH} = 5$, se puede ver que existe un área considerable de baja energía (37%), pero la mayoría de las áreas (A_1 y A_2) de los peak se encuentran en las zonas de mayor energía. Lo que implica que exista un mayor rendimiento por parte del sustrato a $\text{pH} = 5$, dado que contiene mayores áreas de alta energía de adsorbancia.

Por otro lado, si se analiza la Figura 22, que corresponde al sustrato generado a pH = 8, se observa una menor área en la zona de alta energía, y muy poca área asociada a las zonas de alta energía, lo que concluye que el sustrato generado a pH = 8, tiene menos zonas de alta energía de adsorbancia implicando en que el rendimiento de este sea menor.

	Capacidad de Adsorción Máxima [mg/g]	Superficie Total [m ² /g]	Porosidad [cc/g]
pH = 5	12.80	9.20	$2.27 \cdot 10^{-2}$
pH = 8	6.70	0.13	$1.40 \cdot 10^{-3}$

Tabla 14: Datos análisis BET.

Considerando que la capacidad de adsorción máxima es aproximadamente dos veces mayor para el sustrato sintetizado a pH=5 en comparación con el sustrato obtenido a pH=8, y la superficie total es setenta y un veces mayor con respecto a la misma referencia, se intenta entender de mejor manera cómo la composición de los sustratos influye en su rendimiento final.

Si se busca la relación de adsorción por m², dividiendo la capacidad de adsorción por la superficie total, se encuentra una relación de adsorción por superficie cuarenta veces mayor para el sustrato obtenido a pH = 8. Luego si analizamos la porosidad de cada sustrato nos damos cuenta que existe un volumen de poros aproximadamente de dieciséis veces mayor para el sustrato sintetizado a pH = 5, pero tomando en cuenta la superficie total se encuentra también que existe cinco veces más volumen de poros por metro cuadrado para el sustrato generado a pH = 8 que a pH = 5.

Lo anterior implica en que exista una adsorción por volumen de poros de ocho veces más por superficie para el sustrato a pH = 8. Y, dado que la porosidad del sustrato obtenido a pH = 5 es dieciséis veces mayor que el material obtenido a pH=8, nos permite concluir que exista una adsorción de dos veces mayor para este sustrato sobre el otro.

Esto nos lleva a concluir que el sustrato a pH = 8 tiene una porosidad con mayor capacidad de adsorción, pero, dada la baja superficie total que existe, el rendimiento final es menor en términos de adsorción de sulfato total.

iii) Infrarrojo.

Por último, se presentan las figuras que presentan los resultados, de las muestras CaO pH = 5 y pH = 8, las cuales fueron sometidas a un análisis de infrarrojo para encontrar similitudes en la composición de estas con las obtenidas en la literatura, en términos de composición de ferrihidrita.

Considerar que los cuadros azules figuran las áreas regiones predominantes en la literatura (Villegas-García et al., 2015) y los cuadros rojos representan las zonas consideradas como puntos que suponen los mismos enlaces presentados por la literatura pero que no se encuentran exactamente en el mismo número de onda, sino que se encuentran desplazados por cierto error.

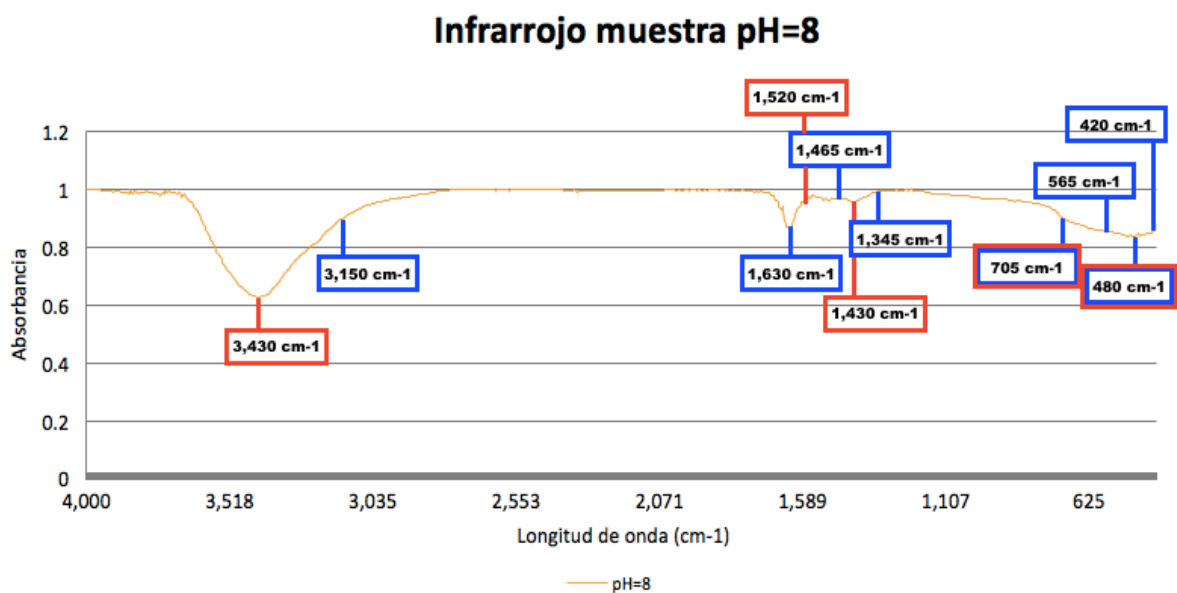


Figura 23: Infrarrojo CaO pH = 8.

Por último, los análisis de infrarrojo realizados a las muestras nos dan gráficos muy parecidos a los encontrados en la literatura con respecto a los enlaces de la ferrihidrita. Villacis et al. 2015 nos presenta tres regiones importantes, la primera cerca de $3,150\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a las señales de estiramiento O-H, una banda muy amplia, que se relaciona con el hidróxido estructural y el agua absorbida. La segunda zona importante se encuentra entre $1,650$ y $1,300\text{ cm}^{-1}$, que en este caso las cercanas a $1,650\text{ cm}^{-1}$ corresponden a las vibraciones de deformación por flexión del agua y las vibraciones entre $1,465$ y $1,345\text{ cm}^{-1}$ corresponden al estiramiento asimétrico y simétrico, respectivamente, del CO del carbonato absorbido. Por último, en las regiones cercanas a 705 , 565 , 480 y 420 cm^{-1} se pueden observar los modos de estiramiento de Fe-O.

En el caso de la muestra a pH = 8, en la última zona no se observan las señales cercanas a 565 y 420 cm^{-1} . Sin embargo, se ha demostrado que factores como el grado de cristalinidad y el grado de agregación de partículas influyen en el espectro infrarrojo de los minerales de óxido de hierro y, por lo tanto, para la ferrihidrita de 2 líneas, esas señales no están bien definidas (Hausner et al., 2009).

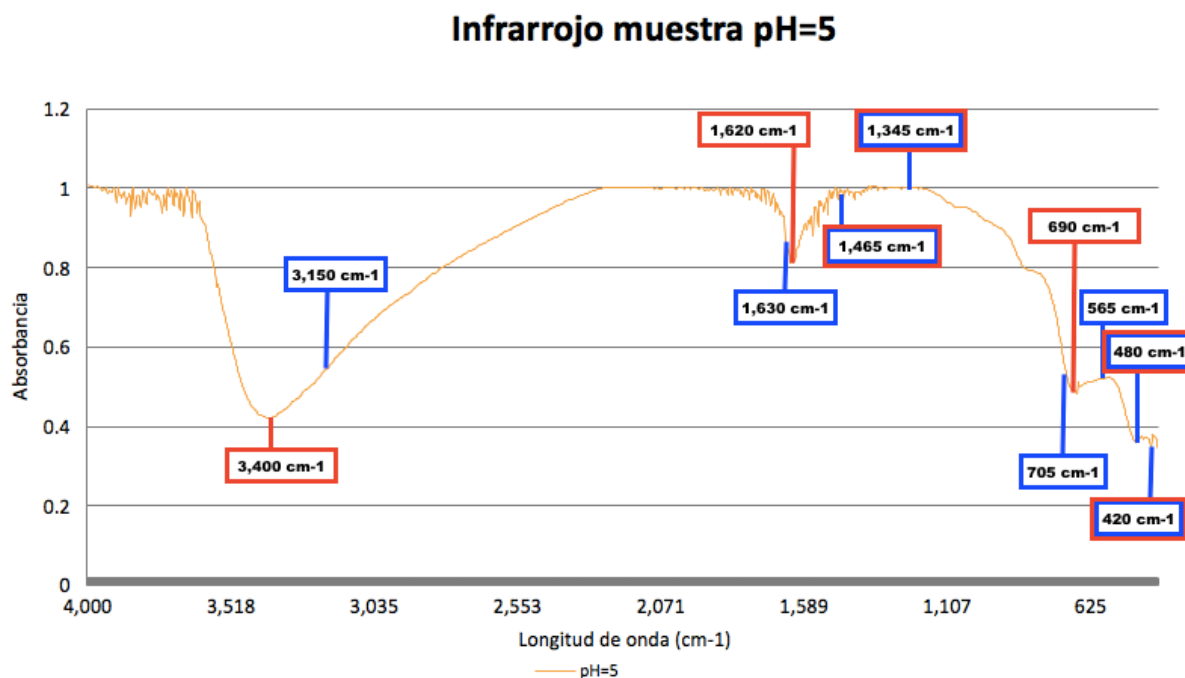


Figura 24: Infrarrojo CaO pH = 5.

A pesar de que existen errores en el número de onda en que se encuentran las bandas dominantes, estas pueden deberse a un sinfín de razones, lo importante es que las zonas se encuentran relativamente en la posición que deberían (Villacis et al. 2015).

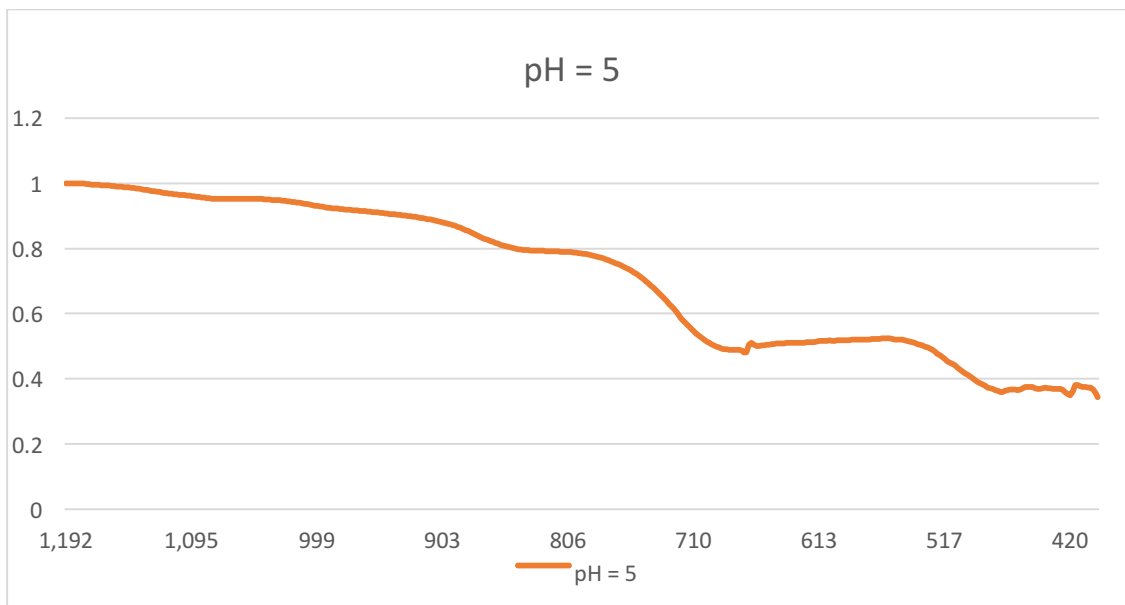


Figura 25: Fingerprint pH=5.

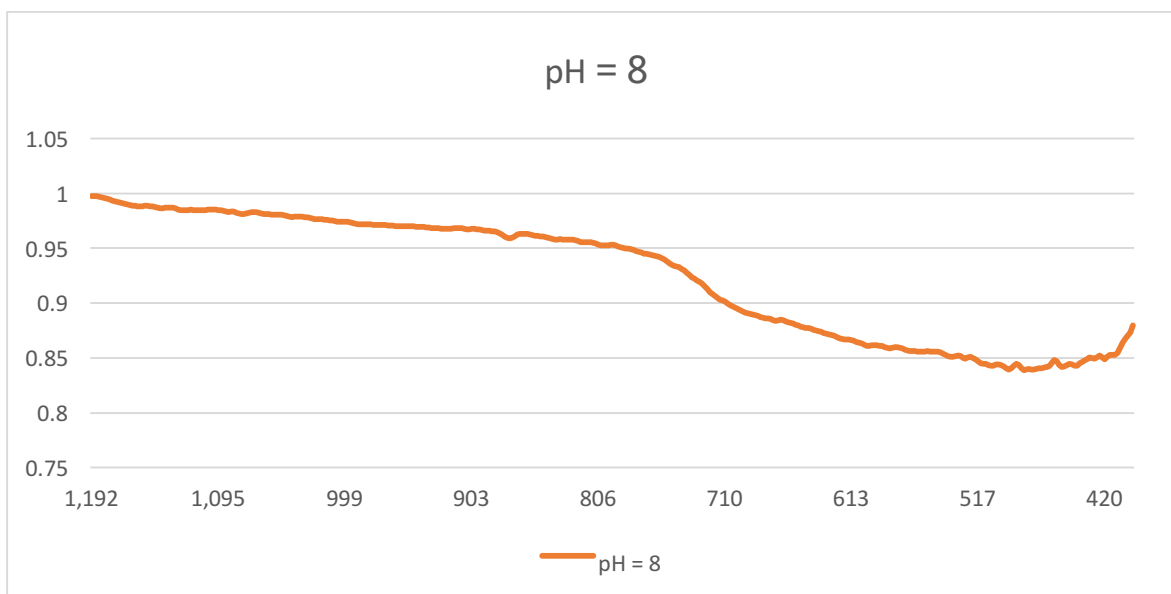


Figura 26: Fingerprint pH=8.

En la zona de fingerprint se observan bandas en 472.5 cm^{-1} y una serie de bandas bajo ese número de onda, una banda a 671 y 838 y 1080 cm^{-1} . Estas bandas se pueden asociar a una mezcla entre goethita y ferroxhyte. La banda a 838 cm^{-1} se puede asignar al bending de grupos hidroxilos $\delta - OH$ y $\gamma - OH$ que vibran dentro y fuera del plano. Su baja intensidad da cuenta de la baja cristalinidad del solido formado. La banda a 630 cm^{-1} tiene que ver con el stretch simétrico de Fe- O. Su posición es variable dependiendo de la cristalinidad. La banda a

alrededor de 400 cm^{-1} se asigna a la vibración antisimétrica Fe-O la que es más insensible a la cristalinidad del sólido. Estas bandas son particularmente relevantes en la mejor estructura (obtenida a pH 5). Al pasar a pH 8, se observan peaks de muy baja intensidad similares a los observados en el caso de schwertmanita y feroxyhyte (Arredondo et al. 2018).

Se concluye entonces que el sustrato formado corresponde a una mezcla entre $\delta - FeOOH$, goetita y feroxyhyte.

6. Conclusiones.

La síntesis del sustrato es altamente dependiente de la velocidad y la dosificación de los agentes alcalinos a la solución de ion férrico. Si la dosificación es muy rápida, el pH aumentará en menor cantidad. Para una solución de cloruro férrico de concentración inicial $5.5 \times 10^{-4}\text{ M}$ y pH 2.5, la molaridad óptima, para el caso de mejor expectativas de desarrollo, es cercana a 3 M del agente alcalino lo que permite mantener un mayor control de pH. En este caso el rendimiento de la reacción es de 2.2 g de sólido/g de Fe introducido al sistema como $FeCl_3$.

Los resultados de difracción de rayos X muestran que ambos sustratos son amorfos y considerando las propiedades físicas del sólido, obedecería a una estructura de 2-líneas.

El plateau de adsorción máxima entrega una capacidad de adsorción igual a 12.8 mg/g trabajando con densidades de pulpa y concentraciones de partida de sulfato igual a 674 mg/L.

Las curvas de porcentaje de adsorción en función del tiempo indican que existe un mejor desempeño en aquellos sustratos generados a pH 5 utilizando cal viva, en etapas iniciales de la hidrólisis de Fe(III), logrando porcentajes del orden de 85% en menos de 5 min trabajando a dicha densidad de pulpa. Dicha eficiencia disminuye a 55 y a 65 trabajando a pH igual a 8 y 11.4, respectivamente.

Los sustratos de menor pH obtuvieron valores de la constante L mucho menores que los sustratos generados a mayor pH, implicando en una mayor capacidad de adsorbancia. También obtuvieron los mayores valores de k , mostrando una mayor cinética de adsorción. Por otro lado, para la constante n , se obtuvieron valores que no tienen relación con el rendimiento de los sustratos.

La superficie específica del material obtenido a pH 5 es de $9.2 \text{ m}^2/\text{g}$ mientras a pH 8 se obtiene $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$. La diferencia de superficie específica explica la diferencia de capacidad de adsorción obtenida entre los dos sustratos. Un estudio de energía superficial específica indica, que, en el sustrato de mejores resultados, existen áreas de adsorción con mayores energías asociadas que el sustrato generado a $\text{pH} = 8$.

Un análisis de los datos derivados de la medición de la isoterma BET confirma una mayor adsorción por parte de los poros del sustrato generado a $\text{pH}=8$. Lo anterior, que podría contradecir los resultados de capacidad de adsorción o adsorción específica, puede ser explicado por la baja superficie específica presentada por el sustrato sintetizado a $\text{pH}=8$ lo que conlleva a que su capacidad de adsorción sea la mitad del sustrato obtenido a $\text{pH}=5$.

Un análisis infrarrojo-FT, indica que existe cierta similitud entre nuestro sustrato y la ferrihidrita. Sin embargo, el detalle de la estructura podría ser similar a una mezcla de otros óxidos de hierro como la goethita, schwertmanita y feroxyhyte que podría estar relacionado por la variación de pH en función del tiempo durante la síntesis del sustrato. En ese contexto se puede deducir que el porcentaje de hidratación del producto final oscila entre el 20 y el 29%.

Es importante indicar que el sustrato obtenido en este trabajo aumenta la capacidad de adsorción con respecto al sustrato originalmente sintetizado en el proyecto AMSA.

7. Recomendaciones.

Analizar en profundo las variables que influyen en el aumento del pH, tales como velocidad y cantidad de dosificación, permitirá conocer de mejor manera la formación de los sustratos y su rendimiento en la adsorción de sulfato.

Dado que los resultados muestran una adsorción bastante rápida por parte de los sustratos con mayor rendimiento. Generar un protocolo para realizar estudio de cinética que permitan analizar el comportamiento de adsorción a tiempos menores.

Encontrar una ecuación del tipo $\frac{d[SO_4^-]}{dt} = -k[SO_4^-]^n$, que permita interpretar de mejor manera las cinéticas asociadas a los sustratos generados.

Estudiar la generación de sustratos in-situ, y su rendimiento en la adsorción de sulfato en drenaje ácido de mina.

Finalmente, diseñar conceptualmente una planta de tratamiento de aguas ácidas con alto contenido de sulfato.

8. Bibliografía.

- [1] Valenzuela F., Cabrera J., Basualto C., Sapag J. (2007) Separation of Zinc Ions from an Acidic Mine Drainage using a Stirred Transfer Cell-Type Emulsion Liquid Membrane Contactor, *Sep. Sci., Technol.*, 42, 363-377.
- [2] Kalin M., Fyson A., Wheeler W. (2006) The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage, *Sci. Total Environment* 366 (2-3), 395-408.
- [3] García C. (Madrid, 1998). Estudio del mecanismo de generación de drenajes ácidos en una presa de estériles piríticos.
- [4] AkciL A., Koldas S. 2005. Acid Mine Drainage (AMD): Causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production* 14 (2006), 1139-1145.
- [5] Cravotta III, C. Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage. *Applied Geochemistry* 14, 581-606(1999).
- [6] Hubbard C., Black S., Coleman M. (2009) Aqueous geochemistry and oxygen isotope compositions of acid mine drainage from the Río Tinto, SW Spain, highlight inconsistencies in current models *Chemical Geology*, 265 (3-4), 321-334.

- [7] Wisskirchen C., Dold B., Friese K., Spangenberg J., Morgenstern P., Glaesser W. (2010) Geochemistry of highly acidic mine water following disposal into a natural lake with carbonate bedrock, *Applied Geochemistry*, 25(8), 1107-1119.
- [8] Geurts J.J.M., Sarneel J.M., Willers B.J.C., Roelofs J.G.M., Verhoeven J.T.A., Lamers L.P.M. (2009) Interacting effects of sulphate pollution, sulphide toxicity and eutrophication on vegetation development in fens: A mesocosm experiment, *Environmental Pollution* 157 (2009) 2072–2081.
- [9] Cardoso D., Viegas L., Siqueira M., Moura A., Soares, J., Water recovery from acid mine drainage by electrodialysis. *Minerals Engineering* 40, 82-80, 2013.
- [10] Ali, M.S., 2011. Remediation of acid mine waters. *rüde, freund & wolkersdorfer. IMWA 2011. Mine Water – Managing the, Challenges*, 253–258
- [11] Montes G., (2016). Establecimiento de las bases de diseño de sistemas naturales y convencionales alternativos para futuras medidas que apoyen el cumplimiento de la calidad de agua histórica y normativa vigente en Nodo 9-EIA Proyecto Integración Pelambres.
- [12] Zhu, M., Northrup, P., Shi, C., Billinge, S., Sparks, D. and Waychunas, G. (2014). Structure of Sulfate Adsorption Complexes on Ferrihydrite. *Environmental Science & Technology Letters*, 1(1), pp.97-101.
- [13] Xu W.,¹ Hausner, D., Harrington, R., Lee P., Strongin, D., Parise, J., Structural water in ferrihydrite and constraints this provides on possible structure models: *American Mineralogist*, Volume 96 ,513–520, 2011.
- [14] Michel F. M., Hosein H. A., Hausner D. B., Debnath S., Parise J. B. and Strongin D. R. (2010) Reactivity of ferritin and the structure of ferritin-derived ferrihydrite. *Biochim. Biophys. Acta: Gen. Subj.* 1800, 871–885.
- [15] Cismasu, A.C., Michel F.M., Stebbins J.F., Levard C., Brown G.Jr., Properties of impurity-bearing ferrihydrite I. Effects of Al content and precipitation rate on the structure of 2-line ferrihydrite: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 92, 275-291, 2012

- [16] Childs, C., Ferrihydrite: A review of structure, properties and occurrence in relation to soils. *Journal of plant nutrition and soil science*, 441-448, 1992.
- [17] Ponce T., Informe de Práctica Profesional II. Proyecto en Conjunto de Minera Los Pelambres y Universidad de Chile. Universidad de Chile. 2016.
- [18] Structure of Sulfate Adsorption Complexes on Ferrihydrite
- [19] Johnson, D. B., & Hallberg, K. B. (2005). Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the total environment*, 338(1), 3-14.
- [20] Fukushi, K., Aoyama, K., Yang, C., Kitadai, N., & Nakashima, S. (2013). Surface complexation modeling for sulfate adsorption on ferrihydrite consistent with in situ infrared spectroscopic observations. *Applied geochemistry*, 36, 92-103.
- [21] Cooney, D.O. (1998). *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Lewis.
- [22] Leyva R, R. (2017). Importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida.
- [23] Tejada A., Montesinos, R.M., Guzmán, R. (1995). *Bioseparaciones*. Editorial Unison.
- [24] Clifford, D., J. Matson y R. Kennedy. (1978) *Ind. Water Eng.*, 6-12
- [25] Dyer, A. (1988). *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*. John Wiley & Sons Ltd, New York, USA.
- [26] Bosch, P., Schifter, Y. (1997). *La Zeolita: Una Piedra que Hierve*. Fondo de Cultura Económica, México, D.F.
- [27] Villacis-Garcia, M., Ugaldá-Arzate, M., Vaca-Escobar K., Villalobos, M., Zanella, R., Martínez-Villegas, N. (2015) Laboratory synthesis of goethite and ferrihydrite of controlled particle sizes, México, D.F.
- [28] Besoain, E. (1985) *Mineralogía de arcillas de suelo*, Costa Rica.

- [29] Chukhrov, F.V., Zvyagin, B.B., Ermilova, I.P., Gorshkov, A.I. (1972). New data on iron oxides in weathering zone, Madrid
- [30] Hausner, D.B., Bhandari, N., Pierre-Louis, A. M., Kubicki, J. D., Strongin, D. R., 2009, Ferrihydrite reactivity toward carbon dioxide: Journal of Colloid and Interface Science, 337, 492-500.
- [31] Rodríguez, R., García, A., 2006, Los residuos minero-metalúrgicos en el medio ambiente, Madrid.
- [32] Aduvire, O., 2006, Drenaje Ácido de Mina Generación y Tratamiento, Madrid.
- [33] Salazar, M., Salazar, C., Henríquez, E., 2016, Avance en la Metalurgia, Materiales y Medio Ambiente, Guanajuato, México.
- [34] Sánchez, J.E., Ferreira, J.P., 2016, Drenajes ácidos de Mina Alternativas de tratamiento, Córdoba.
- [34] Skousen, J., Rose, A., Geidel, G., Foreman, J., Evans, R. y Hellier, W. 1998. Handbook of technologies for avoidan- ce and remediation of acid mine drainage. Published by The National Mine Land Reclamation Center, West Virginia University, Morgantown, West Virginia, 123 pp.
- [35] López, E., Aduvire, O., Baretino, D., 2002, Tratamientos pasivos de drenajes ácidos de mina: estado actual y perspectivas de futuro, Madrid.
- [36] Antelo, J., 2004. Efecto de las Sustancias Húmicas en la Adsorción de Fosfato sobre Goethita. Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela.
- [37] Pérez, C., 2012, Adsorción de aniones sobre un suelo ferrálico: Análisis de la contribución de los óxidos de hierro, Santiago de Compostela.
- [38] Janney, D. E., Cowley, J. M., Buseck, P. R., 2000. Transmission electron microscopy of synthetic 2- and 6-line ferrihydrite. Clays Clay Miner. 48, 111-119.

- [39] Bargar, J.R., Kubicki, J.D., Reitmeyer, R., Davi, J.A., 2005, ATR-FTIR characterization of inner-sphere and outer-sphere carbonate surface complexes on hematite: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 1527-1542.
- [40] Skoog, D.A.; Leary J.J., Holler F. James., 1998, *Principios De Análisis Instrumental*, 5° ed.; Ed. McGraw-Hill, págs. 409-461.
- [41] B. Stuart John Wiley & Sons, 2004 *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*.
- [42] Price, J. G. y Espí, J. A. 2014. Disponibilidad y retos actuales de los recursos minerales para la sociedad. *Boletín Geológico y Minero*, 125 (1): 3-29.
- [43] Salinas, P., 2018, *La Vía Medioambiental: DESAFIOS Y PROYECCIONES PARA UN CHILE FUTURO*.
- [44] Valladares, M., Cárdenas, C., Dela Cruz, P., Melgosa, R., (2016) Adsorbentes no-convencionales, alternativas sustentables para el tratamiento de aguas residuales.
- [45] Wang L.K., Vaccari D.A., Li Y., Shammass N.K. (2005) Chemical Precipitation. In: *Physicochemical Treatment Processes*, Volume 3 of the series *Handbook of Environmental Engineering* pp 141- 197.
- [46] Kalin M., Fyson A., Wheeler W. (2006) The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage, *Sci. Total Environment* 366 (2-3), 395-408.
- [47] Filip J., Zboril R., Chneeweiss, O, Zeman, J., Cernik, M., Kvapil, P, Otyepka, M. (2007) Environmental Applications of Chemically Pure Natural Ferrihydrite, *Environ. Sci. Technol.* 41 (12), pp 4367–4374
- [48] Cornell, R.M.; Schwertmann, U. (2003). *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*.
- [49] Arredondo, C., Rojas, V., Crisóstomo, G., (2018), *Reporte de Avance de Identificación de Mejores Sustratos*, Proyecto 1001-02-OST-045.

9. Anexos.

a) Anexo A

Resultados obtenidos por Laboratorio Metalquim.



LABORATORIO QUIMICO METALÚRGICO MTQ SpA

CERTIFICADO DE ANALISIS
N° Q370/17

A : **Universidad de Chile-Ing. en Minas**
Atención : **Gonzalo Montes //Gerardo Molina**
Fono : **229784509—cel (83382901)**
Correo : **gmontes@ing.udechile.cl**
Gmolinaj5@gmail.com
Fecha entrega : **28 de Noviembre de 2017**

Muestra	SO4 g/L	Muestra	SO4 g/L	Muestra	SO4 g/L
1	0.535	11	0.457	21	1.967
2	1.272	12	0.486	22	0.416
3	1.531	13	0.469	23	1.61
4	1.292	14	0.704	24	1.40
5	0.432	15	0.445	25	0.391
6	0.424	16	0.515	26	0.317
7	0.601	17	0.543	27	0.268
8	0.370	18	0.379	28	0.173
9	0.395	19	0.617	29	1.107
10	0.399	20	0.403	30	1.498

José Luis Barrera
Químico
Area Laboratorio Químico

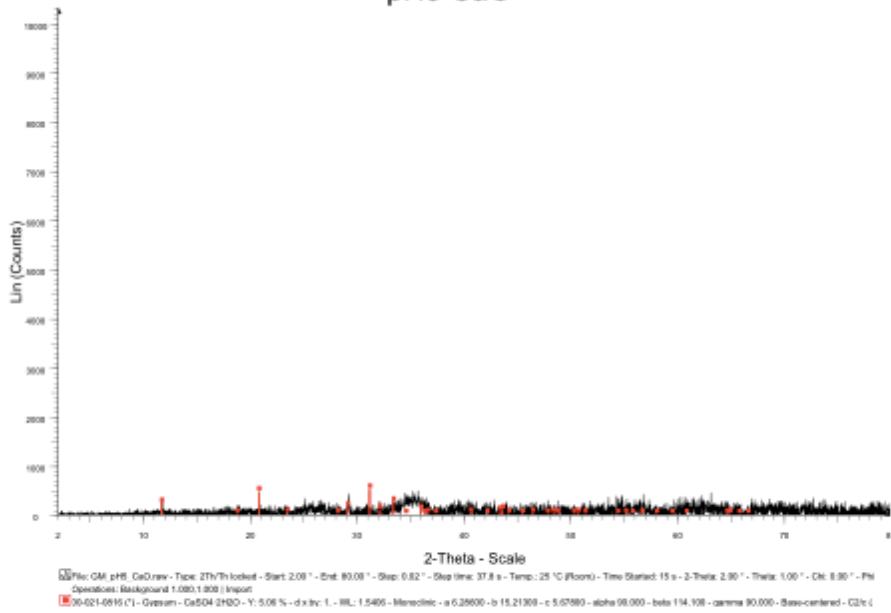
Jorge Cifuentes P.
Químico
Area Procesos Químicos

El resultado corresponde sólo a la muestra analizada
Este informe no puede ser reproducido parcialmente sin la aprobación de MetalQuim Ltda.
La muestra será almacenada durante un mes en nuestro laboratorio.

LABORATORIO MTQ
José Besa 1507 - Quinta Normal / Tel: (56-2) 7726132 - Cel 998742782
E-mail: contacto@laboratoriomtq.cl

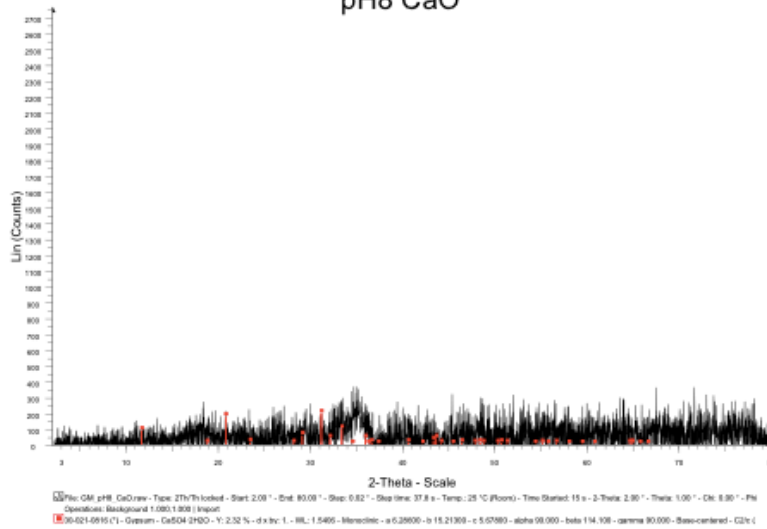
b) Anexo B
Resultados difracción por rayos X.

pH5 CaO



SS-VVV-PPPP	Compound Name	Formula
00-021-0816 (*)	Gypsum	CaSO4·2H2O

pH8 CaO



SS-VVV-PPPP	Compound Name	Formula
00-021-0816 (*)	Gypsum	CaSO4·2H2O

c) Anexo C Análisis BET



Analysis			Report	
Operator:	S.Quinteros	Date:2018/06/27	Operator:	quantachrome
Sample ID:	PH-8	Filename:	PH8-270618.qps	Date:2018/06/27
Sample Desc:	PH-8 celda 9 mm sin bulbo	Comment:	PhD. Gonzalo Montes (Ing. Minas)	
Sample weight:	0.1973 g	Sample Volume:	1 cc	
Outgas Time:	1.0 hrs	OutgasTemp:	300.0 C	
Analysis gas:	Nitrogen	Bath Temp:	273.0 K	
Press. Tolerance:	0.100/0.100 (ads/des)	Equil time:	60/60 sec (ads/des)	Equil timeout:
Analysis Time:	123.1 min	End of run:	2018/06/27 14:03:16	Instrument:
Cell ID:	0			Nova Station A

MBET summary

Slope =	28033.564
Intercept =	-5.989e+02
Correlation coefficient, r =	0.995099
C constant=	-45.807
Surface Area =	0.127 m ² /g

Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
6.45530e-02	0.0403	1.3689e+03	1.45059e-01	0.0402	3.3750e+03
8.45230e-02	0.0405	1.8235e+03	1.68644e-01	0.0411	3.9444e+03
1.06379e-01	0.0413	2.3082e+03	1.87265e-01	0.0393	4.6877e+03
1.25402e-01	0.0409	2.8036e+03	2.07794e-01	0.0386	5.4432e+03

Figura 27: Análisis BET pH=5.



Analysis			Report	
Operator:	S.Quinteros	Date:2018/06/27	Operator:	quantachrome
Sample ID:	PH-5	Filename:	PH5-260618.qps	Date:2018/06/27
Sample Desc:	PH-5 celda 9 mm sin bulbo	Comment:	PhD. Gonzalo Montes (Ing. Minas)	
Sample weight:	0.1381 g	Sample Volume:	1 cc	
Outgas Time:	1.0 hrs	OutgasTemp:	300.0 C	
Analysis gas:	Nitrogen	Bath Temp:	273.0 K	
Press. Tolerance:	0.100/0.100 (ads/des)	Equil time:	60/60 sec (ads/des)	Equil timeout:
Analysis Time:	209.9 min	End of run:	2018/06/27 0:21:42	Instrument:
Cell ID:	0			Nova Station A

MBET summary

Slope =	365.493
Intercept =	1.270e+01
Correlation coefficient, r =	0.999406
C constant=	29.779
Surface Area =	9.208 m ² /g

Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
6.14440e-02	1.5310	3.4212e+01	1.42426e-01	2.0330	6.5363e+01
8.27910e-02	1.6839	4.2890e+01	1.67065e-01	2.1679	7.4025e+01
1.04504e-01	1.8207	5.1285e+01	1.85024e-01	2.2622	8.0296e+01
1.23335e-01	1.9249	5.8478e+01	2.05471e-01	2.3816	8.6881e+01

Figura 28: Análisis BET pH=8.



Analysis
Operator: S.Quinteros Date:2018/06/27
Sample ID: PH-5 Filename: PH5-260618.qps

Report
Operator: quantachrome Date:2018/06/27
PH5-260618.qps

t-Plot Method Micropore Analysis

Relative Pressure	Thickness [(Å)]	Volume @ STP [(cc/g)]	Relative Pressure	Thickness [(Å)]	Volume @ STP [(cc/g)]
9.129000e-03	2.5975e+00	0.809	2.511590e-01	4.6973e+00	2.632
3.096800e-02	3.0110e+00	1.236	3.061550e-01	5.0524e+00	2.947
6.144400e-02	3.3515e+00	1.531	3.571670e-01	5.3924e+00	3.265
8.279100e-02	3.5406e+00	1.684	4.072630e-01	5.7433e+00	3.602
1.045040e-01	3.7128e+00	1.821	4.532350e-01	6.0862e+00	3.962
1.233350e-01	3.8519e+00	1.925	5.008810e-01	6.4694e+00	4.352
1.424260e-01	3.9863e+00	2.033	5.507170e-01	6.9091e+00	4.832
1.670650e-01	4.1531e+00	2.168	5.987360e-01	7.3814e+00	5.321
1.850240e-01	4.2715e+00	2.262	6.493530e-01	7.9470e+00	5.838
2.054710e-01	4.4042e+00	2.382			

Figura 29: t-Plot Method Micropore Analysis pH=5.



Analysis
Operator: S.Quinteros Date:2018/06/27
Sample ID: PH-8 Filename: PH8-270618.qps

Report
Operator: quantachrome Date:2018/06/27
PH8-270618.qps

t-Plot Method Micropore Analysis

Relative Pressure	Thickness [(Å)]	Volume @ STP [(cc/g)]	Relative Pressure	Thickness [(Å)]	Volume @ STP [(cc/g)]
1.355200e-02	2.7121e+00	0.033	2.553810e-01	4.7243e+00	0.039
3.486300e-02	3.0625e+00	0.038	3.049590e-01	5.0446e+00	0.042
6.455300e-02	3.3807e+00	0.040	3.539860e-01	5.3707e+00	0.039
8.452300e-02	3.5549e+00	0.041	4.055840e-01	5.7312e+00	0.042
1.063790e-01	3.7270e+00	0.041	4.524410e-01	6.0801e+00	0.047
1.254020e-01	3.8667e+00	0.041	5.071770e-01	6.5225e+00	0.050
1.450590e-01	4.0044e+00	0.040	5.552940e-01	6.9519e+00	0.053
1.686440e-01	4.1636e+00	0.041	6.029640e-01	7.4258e+00	0.059
1.872650e-01	4.2861e+00	0.039	6.578050e-01	8.0497e+00	0.067
2.077940e-01	4.4192e+00	0.039			

Figura 30: t-Plot Method Micropore Analysis pH=8.