

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS



**“TRATAMIENTO INTEGRAL DE DRENAJES ÁCIDOS DE
MINA MEDIANTE METODOLOGÍAS DE ADSORCIÓN
QUÍMICA”**

**Tesis presentada a la Universidad de Chile para optar al grado de Doctor en
Química por:**

VIVIANA ALEJANDRA IDE OPAZO

DIRECTOR DE TESIS:

PROF. FERNANDO RAFAEL VALENZUELA LOZANO

**SANTIAGO – CHILE
2019**

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS

INFORME DE APROBACIÓN DE TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Dirección de la Escuela de Posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas que la Tesis de Doctorado presentada por la candidata:

VIVIANA ALEJANDRA IDE OPAZO

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluadora de Tesis como requisito para optar al grado de Doctora en Química, en el examen público rendido el día

Director de Tesis:

Dr. Fernando Valenzuela Lozano

Comisión Evaluadora de Tesis:

Dra. Else Lemp M. (Presidenta)

Dr. Paulo Araya F.

Dr. Jorge Mendoza C.

Dr. Bernabé Rivas Q.

*Dedicado a Elías
por ti y para ti serán
mis logros en esta vida*

Gracias por elegirme como mamá.

Agradecimientos

Agradecer a todas las personas que me apoyaron durante este proceso de obtención del grado de doctora. Al profesor Fernando Valenzuela, con quien he trabajado durante 10 años, los cuales han sido de los mejores en el laboratorio de Operaciones Unitarias. Su ayuda, energía, conocimiento y disposición a siempre lograr metas sean o no tuyas, lo hacen una persona inigualable la cual aspiro a ser en cualquier ámbito de mi vida. Gracias por todo profe.

También agradecer a las personas con las que compartí a lo largo de estos años en el laboratorio Lorena, Izaskun, Carla, Alicia, Leo Martorana, Mireya, Francisco, Daniel, Kamila, Alejandro, Geraldine, Fabiola, Leo Miranda, Luis, Jose, Ian, Cristóbal, Rosalía y Diego, pero en especial con los que compartí en el 2° piso, con los que trabajé día a día por ciertos períodos de tiempo. Realmente aprendí algo de cada uno de ustedes, aunque ustedes creían que yo les enseñaba, aprendí tanto de cada uno de ustedes, así que también muchas gracias.

Agradecer por la ayuda que en un principio de esta etapa me dio Don Edu, y luego continuo Feña. Sin el apoyo y disposición de ustedes no podría haber logrado esto. También a los profesores Cristian, Carlos y Jaime, y en especial al profe Jaime por ser la hermosa persona que es.

A mis compañeros de la U Silvana, Nico, Fabián, Jesús y Cata, donde queda claro que para ser amigos no hay que verse todos los días o estar siquiera en la misma ciudad para sentirse apoyada. En especial con Silvy, que me acompaña a la distancia, pero siempre está presente a pesar de los km que nos separan.

Lore, la mejor compañera y amiga que uno puede tener para lograr ser doctoras, eres la mejor y la más inteligente que conozco. Agradezco tu energía en mi vida y tu compañía.

A mis amigos de la vida Eve, Cristiano, Punky, PJ, Ale, Triny y los nuevos integrantes, Catita, Frufu y Marty, la más pequeña y revoltosa de mis ahijados. También a mi comadre Carito, que me dio a mi ahijado Martín, junto a su hermosa hermana Isy.

Para mi familia, mi Lala, Lalo y Tía Berta, que siguen creyendo en mí y me apoyan en todo, por lo que ahora me toca a mí apoyarlos y tratar de darles tanto como me han dado a mí.

A mi tía Ruth, que no puede estar ahora, pero me acompaña siempre, al igual que el recuerdo de su hermano junto con el amor que me dieron.

A Seba, por haberme dado todo su apoyo, paciencia, comida y amor incondicional durante este período. Este logro es tan tuyo como mío. A su familia, por siempre ser un apoyo para nuestro Elías Tatan y para mí.

A mi mamá, que la vida no sería posible sin ella, gracias por darme tu apoyo con tu nieto y con mis proyectos, aunque no los entendieras, me apoyaste sin importar nada. Mi hermana, conocida actualmente como Titi, la cual ha madurado tanto, y de la cual estoy aprendiendo. Tener una hermana es lo mejor, y que tú seas la mía supera todo lo que merezco.

Por último, a mi Elías Tatan. Sin ti no logro culminar este proceso, aunque se podría pensar que, porque tenía menos tiempo por tu llegada, más me demoraría. Me doy cuenta de que tuve que optimizar mi trabajo solo para poder estar contigo. Quiero ser mi mejor versión, para que estés orgulloso de tu mamá y juntos logremos que seas una persona buena, compasiva, educada, empática y alegre. Te amo con todo mi ser y siempre estaré contigo.

Glosario

MCEx: extractantes microencapsulados

mag-MnO₂: dióxido de manganeso magnetizado con Fe₃O₄

NanoCSH: silicatos de calcio nanoestructurado

NanoCSH-Al(20%): silicatos de calcio nanoestructurados modificado con 20% de aluminio (PAC)

NanoCSH-Al(50%): silicatos de calcio nanoestructurados modificado con 50% de aluminio (NaAlO₂)

NanoCSH-Mg(30%): silicatos de calcio nanoestructurados modificado con 30% de magnesio (Mg(OH)₂)

S-EGDMA: estireno-etilenglicol dimetacrilato

PC-88A: extractante ácido mono-2-etilhexil éster del ácido 2-etilhexil fosfónico

LIX 860 N-IC: extractante quelante 5-nonilsalicilaldoxima

MCEx/LIX 860 N-IC: microcápsulas poliméricas con extractante quelante 5-nonilsalicilaldoxima

MCEx/PC-88A: microcápsulas poliméricas con extractante ácido mono-2-etilhexil éster del ácido 2-etilhexil fosfónico

DRX: difracción de rayos X

SEM: scanning electron microscopy (microscopía de barrido electrónico)

VSM: Vibrating sample magnetometer (magnetómetro de muestra vibrante)

Resumen

En esta Tesis Doctoral se estudió el tratamiento integral de un agua ácida de mina mediante la utilización de tres adsorbentes sintetizados. En las faenas mineras se suele encontrar diferentes tipos de soluciones acuosas ácidas, algunas de ellas corresponden a “drenajes ácidos de mina” (DAM), como también soluciones residuales de los procesos minero-metalúrgicos. Las primeras corresponden a aguas naturales generadas en torno a los yacimientos mineros mediante oxidación química y/o biológica de depósitos polisulfurados. El otro tipo de agua ácida de mina corresponde a aguas residuales generadas en etapas de lixiviación, extracción por solvente, flotación, etc. Todas estas soluciones contienen una carga alta de metales pesados, iones sulfatos y otros aniones.

Los tres adsorbentes sintetizados y caracterizados a emplear en el tratamiento de aguas de mina corresponden a: microcápsulas poliméricas contenedoras de extractantes no específicos (MCEx), silicatos de calcio nanoestructurados (NanoCSH) y dióxido de manganeso magnetizado (mag-MnO₂). Se estudió la síntesis para cada uno de ellos, se les caracterizó química y físicamente, y fueron aplicados en las aguas a tratar con objetivos específicos diferentes. Las microcápsulas se emplearon para recuperar cobre y cinc, los NanoCSH se emplearon para remover altas concentraciones de metales pesados y aniones como fosfatos y sulfatos, y material sólido fino suspendido. Finalmente, el mag-MnO₂ se empleó para eliminar bajas concentraciones a nivel traza de plomo, pudiendo también utilizarse para remover contenidos de cadmio y arsénico.

a) Respecto al uso de las **microcápsulas poliméricas contenedoras de extractantes**, éstas se prepararon mediante dos métodos simples y de bajo costo: uno físico-mecánico (evaporación del solvente) y uno químico (polimerización con extractante *in situ*). Estas MC, una vez preparadas, contenían retenidos en su interior extractantes de nombre comercial PC-88A (un ácido débil del tipo alquilfosfónico) y LIX-860 N-IC (una beta-hidroxioxima) capaces de recuperar cinc y cobre,

respectivamente. Estas microcápsulas fueron caracterizadas mediante diferentes metodologías y fueron aplicadas en reactores de columnas continuas. Las columnas se empacaron con las microcápsulas sintetizadas y las soluciones acuosas a tratar se hicieron circular mediante bombas peristálticas. Se estudió el efecto sobre la remoción de cobre y cinc, de las variables concentración del metal en la solución acuosa, la altura de la columna empleada y la velocidad de flujo de la solución de alimentación en la columna. Se obtuvieron en promedio altos rendimientos de adsorción, del orden del 90% en ambos casos. Se utilizaron diferentes modelos para describir las curvas de adsorción en columnas para ambos extractantes microencapsulados. Entre estos, los modelos de Thomas, Wang y el de Dosis-Respuesta, siendo este último el que mejor ajustó los resultados alcanzados.

b) Respecto al uso de **silicatos de calcio nanoestructurados**, se sintetizaron tres adsorbentes. Uno de ellos corresponde al silicato de calcio sin modificar, un silicato de calcio nanoestructurado modificado con magnesio y, finalmente, un silicato de calcio nanoestructurado modificado con aluminio. Las síntesis en todos los casos resultaron ser simples y reproducibles con rendimientos superiores al 80%. Todos ellos fueron sintetizados mediante la reacción de silicato de sodio líquido con hidróxido de calcio disgregado en HCl y bajo una intensa condición de agitación mecánica, generándose en forma muy rápida un precipitado granular fácil de separar del medio de reacción mediante filtración y decantación. Las modificaciones estructurales propuestas se realizaron mediante el reemplazo de algunos átomos de calcio del silicato por átomos de magnesio y aluminio, empleando en la síntesis respectiva $Mg(OH)_2$, PAC (hidroxicloruro de aluminio) y $NaAlO_2$. La modificación con magnesio se diseñó con el propósito de mejorar la remoción de iones fosfatos. La modificación con aluminio se realizó con el objetivo de favorecer la remoción de iones sulfatos. Estos adsorbentes fueron también química y físicamente caracterizados mediante las metodologías SEM, DRX, porosimetría de intrusión de N_2 , FT-IR y estudios de estabilidad química. Los

vii

experimentos de adsorción fueron llevados a cabo en reactores discontinuos. En todos los casos se lograron altas remociones de metales pesados y especies aniónicas. Se realizaron también experimentos de equilibrio de adsorción cuyos resultados fueron explicados mediante los modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich y Redlich-Peterson. Complementariamente se realizaron también experimentos de cinética de adsorción de alguno de los contaminantes estudiados. Los resultados experimentales se trataron de explicar mediante los modelos de *pseudo-primer-orden* y *pseudo-segundo-orden*, siendo este último en general, el que mejor explicó los resultados experimentales obtenidos.

c) Finalmente, en el proceso propuesto se realizaron estudios de adsorción de algunos contaminantes más tóxicos y presentes en menor concentración en las aguas de mina, mediante el adsorbente **dióxido de manganeso magnetizado**. El objeto de otorgarle propiedades magnéticas al adsorbente MnO_2 fue facilitar la separación, una vez concluida la adsorción del adsorbente cargado en los contaminantes removidos de la fase acuosa resultante, mediante el empleo de un magneto de neodimio convencional. De esta forma se evitan engorrosas etapas de sedimentación o filtración. La síntesis de mag- MnO_2 fue realizada por medio de un proceso de precipitación oxidativa utilizando como precursores $MnCl_2$ y $KMnO_4$, agregando al medio de reacción una cierta proporción de magnetita (Fe_3O_4). El proceso se realizó en medio básico, alcanzándose rendimientos de síntesis cercanos al 100%. Este adsorbente fue caracterizado química y físicamente empleando metodologías similares para los adsorbentes anteriores. Sin embargo, se incluyó también un análisis de magnetismo mediante VSM. En particular se estudió la remoción de bajas concentraciones de iones plomo, alcanzándose altos rendimientos de adsorción de hacia este elemento, para soluciones acuosas cuyos pHs eran superiores al pH_{ZC} . En esta parte del estudio se realizaron también experimentos de equilibrio y cinética de adsorción, cuyos resultados fueron

explicados mediante el modelo híbrido de Langmuir-Freundlich y el modelo cinético de *pseudo-segundo-orden*, respectivamente.

Para concluir en un capítulo final, en base a los resultados experimentales obtenidos en este estudio y resultados logrados en otras etapas del proyecto de investigación Fondecyt que financió esta Tesis, se propone un sistema integral de tratamiento de aguas de mina que incluye los adsorbentes señalados junto a otros tratamientos primarios y terciarios, configurando de esta forma una planta completa de tratamiento de aguas de mina.

Abstract

In this Doctoral Thesis, the integral treatment of acid mine water was studied using three adsorbents synthesized in this work. In the mining operations, different types of acidic aqueous solutions are usually found, some of them corresponding to "acid mine drainage" (AMD), as well as residual solutions of the mining-metallurgical processes. The first one corresponds to natural waters generated around mining deposits by chemical and/or biological oxidation of polysulfurized deposits. The other type of mine acid water corresponds to wastewater generated in leaching, solvent extraction, flotation, and so on. All these solutions contain a high load of heavy metals, sulfate ions and other anions.

The three adsorbents synthesized and characterized in this study to be used in the treatment of mine waters, correspond to: polymeric microcapsules containing non-specific extractants (MCEx), nanostructured calcium silicates (NanoCSH) and magnetized manganese dioxide (mag-MnO₂). The synthesis was studied for each one of them, they were characterized chemically and physically, and they were applied in the waters to be treated with different specific objectives. The microcapsules were used to recover copper and zinc, the NanoCSH were used to remove high concentrations of heavy metals and anions such as phosphates and sulphates and suspended fine solid material. Finally, mag-MnO₂ was used to eliminate low concentrations at trace level of lead and can also be used to remove cadmium and arsenic contents.

a) Regarding the use of **polymeric microcapsules containing extractants**, these were prepared by two simple and low-cost methods: one physical-mechanical (evaporation of the solvent) and one chemical (polymerization with extractant in situ). These MCs, once prepared, contained retained in their interior, extractants of commercial name PC-88A (a weak acid of the alkyl phosphonic type) and LIX-860 N-IC (a beta-hydroxyoxime), capable of recovering zinc and

copper, respectively. These microcapsules were characterized by different methodologies and were applied in reactors in continuous columns. The columns were packed with the synthesized microcapsules and the aqueous solutions to be treated were circulated by peristaltic pumps. The effect on the copper and zinc removal was studied, as well as the concentration of the metal in the aqueous solution, the height of the column used and the flow rate of the feed solution in the column. On average, high adsorption yields were obtained, of the order of 90% in both cases. Different models were used to describe the adsorption curves in columns for both microencapsulated extractants. Among these we have the models of Thomas, Wang and the Dose-Response, the latter model being the one that best adjusted the results achieved.

b) Regarding the use of **nanstructured calcium silicates**, three different adsorbents were synthesized. One of them corresponds to the unmodified calcium silicate, a nanostructured calcium silicate modified with magnesium and, finally, a nanostructured calcium silicate modified with aluminum. The syntheses in all cases turned out to be simple and reproducible with yields higher than 80%. All of them were synthesized by the reaction of liquid sodium silicate with calcium hydroxide disintegrated in HCl and under intense condition of mechanical agitation, generating very quickly a granular precipitate easy to separate from the reaction medium by filtration and decantation. The proposed structural modifications were made by replacing some calcium atoms of the silicate with magnesium and aluminum atoms, using in the respective synthesis $Mg(OH)_2$, PAC (aluminum hydroxychloride) and $NaAlO_2$. The modification with magnesium was designed with the purpose of improving the removal of phosphate ions. The modification with aluminum was made with the aim of favoring the removal of sulfate ions. These adsorbents were also chemically and physically characterized using the SEM, DRX, N_2 intrusion porosimetry, FT-IR methodologies and chemical stability studies. The adsorption experiments were carried out in batch reactors. In all cases high removals of heavy metals and anionic species were achieved. Adsorption

equilibrium experiments were also carried out, the results of which were explained by the Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich and Redlich-Peterson models. Complementarily, adsorption kinetics experiments of some of the studied pollutants were also carried out. The experimental results were tried to explain by means of *pseudo-first-order* and *pseudo-second-order* models, the latter being in general the one that best explained the experimental results obtained.

c) Finally, and as a final stage of the proposed process, adsorption studies were carried out on some of the most toxic pollutants present in a lower concentration in the mine waters, by means of the **magnetized manganese dioxide adsorbent**. The purpose of granting magnetic properties to the MnO₂ adsorbent was to facilitate the separation, once the adsorption was complete, of the adsorbent charged in the pollutants removed from the resulting aqueous phase, by means of the use of a conventional neodymium magnet. In this way cumbersome stages of sedimentation or filtration are avoided. The synthesis of mag-MnO₂ was carried out by means of an oxidative precipitation process using as precursors MnCl₂ and KMnO₄, adding a certain proportion of magnetite (Fe₃O₄) to the reaction medium. The process was carried out in a basic medium, reaching synthesis yields close to 100%. This adsorbent was characterized chemically and physically using similar methodologies for the previous adsorbents. However, magnetism analysis by VSM (Vibrating Sample Magnetometer) was also included. In particular, the removal of low concentrations of lead ions was studied, reaching high yields of Pb (II) adsorption, for aqueous solutions whose pHs were higher than pH_{ZC}. In this part of the study we also performed equilibrium and adsorption kinetics experiments, whose results were explained by the hybrid model of Langmuir-Freundlich and the kinetic model of *pseudo-second-order*, respectively.

Finally, in the last chapter, based on the experimental results obtained in this study and results achieved in other stages of the Fondecyt research project that funded this Thesis, a comprehensive

mine water treatment system is proposed that includes the indicated adsorbents together with other primary and tertiary treatments, thus configuring a complete mine water treatment plant.

Contenido

Agradecimientos	iv
Glosario	v
Resumen	vi
Abstract	x
Contenido	xiv
Capítulo 1: Aspectos Generales	1
1.1 Introducción	1
1.2 Proyecto de tesis doctoral	8
1.2.1 Resumen proyecto tesis doctoral	8
1.2.2 Hipótesis	12
1.2.3 Objetivos	13
1.2.3.1 Objetivo general	13
1.2.3.2 Objetivos específicos	14
Capítulo 2: Microencapsulación de extractantes en matrices poliméricas	15
2.1 Introducción	15
2.2 Parte experimental	17
2.2.1 Síntesis de microcápsulas poliméricas contenedoras de extractantes	17
2.2.1.1 Síntesis de microcápsulas poliméricas con PC-88A	19
2.2.1.2 Síntesis de microcápsulas poliméricas con LIX 860 N-IC	20
2.2.2 Caracterización química y física de las microcápsulas obtenidas	21
2.2.2.1 Análisis del contenido de extractante	21
2.2.2.2 Micrografías SEM de las microcápsulas sintetizadas	22
2.2.2.3 Análisis de porosimetría y tamaño de partícula de las microcápsulas	22
2.2.3 Pruebas metalúrgicas de adsorción de iones en columnas continuas empacadas con MC 23	
2.2.4 Pruebas de desorción	24
2.3 Resultados y discusión de microencapsulación de extractantes	25
2.3.1 Síntesis de microcápsulas contenedoras de extractantes	25
2.3.2 Caracterización de las microcápsulas obtenidas	27

2.3.2.1	Análisis del contenido de extractante	27
2.3.2.2	Análisis de microscopía de barrido electrónico de alta resolución (SEM)	29
2.3.2.3	Análisis de porosimetría y tamaño de partícula de las microcápsulas	31
2.3.3	Resultados de pruebas metalúrgicas de adsorción de iones en columnas continuas empacadas con microcápsulas	35
2.3.3.1	Descripción de modelos de adsorción	35
2.3.3.2	Adsorción de Zn(II) mediante microcápsulas con PC-88A	39
2.3.3.3	Adsorción de Cu(II) mediante microcápsulas con LIX 860 N-IC	51
2.3.4	Estudio de la desorción de los metales desde las microcápsulas poliméricas	56
2.3.4.1	Estudios de desorción y reciclaje de microcápsulas contenedoras de cinc	56
2.3.4.2	Modelo de desorción de los metales desde las microcápsulas	60
2.4	Conclusiones	65
Capítulo 3: Silicatos de calcio nanoestructurados y modificados con Mg y Al.....		67
3.1	Introducción	67
3.2	Parte experimental	71
3.2.1	Síntesis de silicatos de calcio nanoestructurados	71
3.2.1.1	Síntesis de silicatos de calcio nanoestructurados sin modificar	71
3.2.1.2	Síntesis de silicatos de calcio nanoestructurados modificados con magnesio	72
3.2.1.3	Síntesis de silicatos de calcio nanoestructurados modificados con aluminio	73
3.2.2	Caracterización química y física de los silicatos de calcio modificados y sin modificar	74
3.2.2.1	Análisis químico de los adsorbentes silicatados	74
3.2.2.2	Estabilidad química de los adsorbentes	74
3.2.2.3	Micrográficas SEM de los silicatos de calcio modificados y sin modificar	75
3.2.2.4	Análisis de porosimetría y tamaño de partícula de los silicatos de calcio modificados y sin modificar	75
3.2.2.5	Difracción de rayos X	75
3.2.2.6	Análisis infrarrojo con transformada de Fourier	76
3.2.3	Experimentos de adsorción desde soluciones acuosas utilizando los adsorbentes silicatados	76

3.2.3.1	Experimentos de adsorción con silicatos de calcio nanoestructurados modificados con magnesio (NanoCSH-Mg).....	77
3.2.3.2	Experimentos de adsorción con silicatos de calcio nanoestructurados modificados con aluminio (NanoCSH-Al)	78
3.2.3.3	Experimento de adsorción mediante silicatos de calcio nanoestructurados (NanoCSH)	79
3.2.4	Estudios de equilibrio y cinética de adsorción.....	80
3.2.4.1	Equilibrio y cinética de adsorción de iones fosfatos con silicatos de calcio nanoestructurados modificados con 30% de magnesio.....	81
3.2.4.2	Equilibrio y cinética de adsorción de iones sulfatos con silicatos de calcio nanoestructurados modificados con 20% de aluminio.....	81
3.2.5	Experimentos termodinámicos de adsorción con silicatos de calcio nanoestructurados (NanoCSH).....	82
3.3	Resultados y discusión de adsorción con silicatos de calcio nanoestructurados modificados y sin modificar.....	83
3.3.1	Síntesis de silicatos de calcio nanoestructurados modificados y sin modificar.....	83
3.3.2	Caracterización química y física de los silicatos de calcio nanoestructurados modificados y sin modificar.....	87
3.3.2.1	Análisis químico de los silicatos de calcio nanoestructurados modificados y sin modificar	87
3.3.2.2	Estabilidad química de los silicatos de calcio nanoestructurados modificados y sin modificar	88
3.3.2.3	Micrografías SEM de los silicatos de calcio nanoestructurados modificados y sin modificar	91
3.3.2.4	Análisis de porosimetría y tamaño de partícula de los silicatos de calcio nanoestructurados modificados y sin modificar.....	93
3.3.2.5	Análisis mediante difracción de rayos X	100
3.3.2.6	Análisis infrarrojo con transformada de Fourier.....	103
3.3.3	Resultados de experimentos de adsorción desde soluciones acuosas utilizando los adsorbentes silicatados	105

3.3.3.1	Experimentos de adsorción mediante silicatos de calcio nanoestructurados modificados con magnesio (NanoCSH-Mg).....	105
3.3.3.2	Experimentos de adsorción con silicatos de calcio nanoestructurados modificados con aluminio (NanoCSH-Al)	114
3.3.4	Estudios de equilibrio y cinética para los adsorbentes silicatados.....	125
3.3.4.1	Descripción de modelos de equilibrio y cinética	125
3.3.4.2	Resultados de equilibrio y cinética de adsorción de fosfatos con NanoCSH modificados con 30% magnesio	129
3.3.4.3	Resultados de equilibrio y cinética de adsorción de sulfatos con NanoCSH modificados con 20% de aluminio.....	138
3.3.5	Cálculos termodinámicos de adsorción de cobre con el NanoCSH.....	141
3.3.5.1	Teoría	141
3.3.5.2	Determinación de parámetros termodinámicos en la adsorción de Cu(II) con NanoCSH	144
3.4	Conclusiones	151
Capítulo 4: Dióxido de manganeso magnetizado		153
4.1	Introducción	153
4.2	Parte experimental	156
4.2.1	Síntesis de dióxido de manganeso magnetizado	156
4.2.2	Caracterización química y física del dióxido de manganeso magnetizado.....	158
4.2.2.1	Análisis químico del dióxido de manganeso magnetizado	158
4.2.2.2	Estabilidad química del adsorbente dióxido de manganeso magnetizado	158
4.2.2.3	Micrografías SEM y TEM del dióxido de manganeso magnetizado	158
4.2.2.4	Análisis de porosimetría del dióxido de manganeso magnetizado	159
4.2.2.5	Difracción de rayos X	159
4.2.2.6	Saturación magnética del dióxido de manganeso magnetizado.....	160
4.2.3	Experimentos de adsorción desde soluciones acuosas utilizando el adsorbente dióxido de manganeso magnetizado.....	160
4.2.4	Estudios de equilibrio y cinética de adsorción para el adsorbente dióxido de manganeso magnetizado	161

4.2.5	Experimentos termodinámicos de adsorción con dióxido de manganeso magnetizado	161
4.3	Resultados y discusión de adsorción con dióxido de manganeso magnetizado	162
4.3.1	Síntesis de dióxido de manganeso magnetizado	162
4.3.2	Caracterización química y física del adsorbente dióxido de manganeso magnetizado	163
4.3.2.1	Análisis químico del adsorbente dióxido de manganeso magnetizado.....	163
4.3.2.2	Estabilidad química del adsorbente dióxido de manganeso magnetizado	164
4.3.2.3	Micrografías SEM y TEM del adsorbente dióxido de manganeso magnetizado.....	166
4.3.2.4	Análisis de porosimetría	168
4.3.2.5	Difracción de rayos X	170
4.3.2.6	Saturación magnética del adsorbente dióxido de manganeso magnetizado	172
4.3.3	Experimentos de adsorción desde soluciones acuosas utilizando el adsorbente dióxido de manganeso magnetizado.....	175
4.3.4	Estudios de equilibrio y cinética de adsorción con dióxido de manganeso magnetizado	183
4.3.4.1	Equilibrio de adsorción de plomo con dióxido de manganeso magnetizado.....	183
4.3.4.2	Cinética de adsorción de plomo con dióxido de manganeso magnetizado.....	185
4.3.5	Experimentos termodinámicos de adsorción con dióxido de manganeso magnetizado	188
4.4	Conclusiones.....	195
Capítulo 5: Proposición y aplicación de una planta de tratamiento integral de aguas de mina en base a los adsorbentes preparados		197
5.1	Introducción	197
5.2	Propuesta de planta integral de tratamiento de un agua de mina	200
5.2.1	Descripción del agua a tratar.....	200
5.2.2	Diagrama de flujo del proceso	201
5.3	Conclusiones	209
Bibliografía		210
Publicaciones y trabajos presentados a congresos		226
Agradecimientos a Conicyt y Fondecyt.....		230

Capítulo 1: Aspectos Generales

1.1 Introducción

En la mayoría de los países el desarrollo de las zonas industriales trae consigo la generación de grandes cantidades de residuos de distinta naturaleza, donde uno de los más complicados son los desechos de la industria química y minera. El impacto que tienen sobre la salud humana y el medio ambiente es bastante complicado debido a la complejidad del contenido de sus desechos. La norma que regula en nuestro país el vertimiento de contaminantes residuales industriales a cuerpos de agua continentales y marítimos corresponde al Decreto Supremo 90/2000 del Ministerio de Secretaría General de la Presidencia¹. En términos generales, este decreto establece las máximas concentraciones de contaminantes que las industrias pueden verter a los cuerpos receptores a nivel de “tubería de salida” (normas de emisión) y las máximas cantidades por día de dichos contaminantes, se pueden descargar en función de la capacidad de dilución de las aguas receptoras y respecto a una determinada población que habita en torno a ellas. Estas normas son cada vez más estrictas, por lo que la implementación de nuevas tecnologías ha debido de ser necesariamente desarrollada para lograr que los efluentes posean la menor concentración posible de contaminantes.

Dentro de los problemas específicos que generan inquietud ambiental, se encuentra todo tipo de vertimiento y descargas de aguas residuales de industrias químicas, de alimentos, farmacéuticas, mineras y de manufactura industrial en general. Dada la importancia económica que posee la minería, es materia de preocupación ambiental en nuestro país. La minería genera por un lado soluciones acuosas residuales de plantas minero-metalúrgicas llamados comúnmente Riles Mineros, a los cuales se suman los denominados “Drenajes

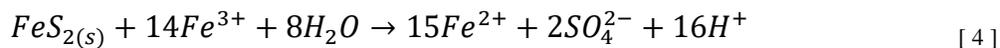
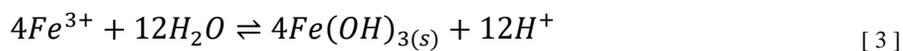
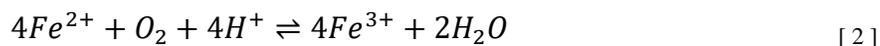
Ácidos de Mina” (DAM). Estos drenajes acuosos ácidos son en rigor aguas naturales que se generan en torno a las faenas mineras afectando, por una parte, su provisión de aguas para procesos y, además, que al mezclarse con los riles mineros, originan una matriz química de muy difícil manejo^{2,3}. La proposición de esta tesis doctoral se enmarca en el campo de la química ambiental, la cual propone un sistema de tratamiento de estos drenajes ácidos de mina orientado a remover los principales contaminantes que contiene, empleando metodologías novedosas y eficientes del tipo adsorción química. Obviamente el estudio considera no sólo la remoción en sí de los contaminantes, sino en forma muy especial, la comprensión de los fenómenos fisicoquímicos involucrados, incluyendo la determinación de los mecanismos que controlan el abatimiento de estos contaminantes, tanto en sus aspectos de equilibrio químico, cinéticos como termodinámicos.

Drenajes ácidos de mina

El drenaje ácido de mina es uno de los problemas más complejos asociados con las actividades propias de la minería de los metales de transición y del carbón. Se produce fundamentalmente cuando minerales sulfurados de cobre y hierro se exponen al agua y aire, aunque se generan también en los sitios de eliminación de residuos mineros donde se disponen los minerales de baja ley y sus desechos, lo que resulta en ambos casos, en la formación de ácido sulfúrico e hidróxidos metálicos que liberan a cuerpos de aguas superficiales y subterráneas, iones de metales pesados tóxicos y iones hidrógenos ácidos^{4,5}. Su formación es principalmente una función de la geología del mineral, de los recursos hídricos a su alrededor y de la tecnología minera utilizada en la mina. Por tanto, los DAM suelen poseer una alta acidez y contenidos variables de metales disueltos; iones sulfato y otros aniones disueltos, como resultado de reacciones geoquímicas que se dan en el mineral, convirtiéndose en un problema de polución del agua difícil de remediar. El DAM es

reconocido como el problema ambiental más grande que enfrenta la industria minera. La química de la oxidación de los sulfuros, incluyendo la del más común, la pirita de hierro (FeS_2), la generación de iones ferrosos y subsecuentemente por oxidación iones férricos, es compleja. Esta complejidad ha inhibido considerablemente el diseño de opciones de tratamiento eficaces.

Los metales permanecen en solución hasta que el pH aumenta hasta un nivel donde ocurre la precipitación. Sin embargo, esta es una solución poco práctica que presenta muchos problemas, como la normal redisolución del precipitado, el requerimiento de la adición de una gran cantidad de reactivos químicos y la formación de un gran volumen de lodos cuya eliminación es compleja. Algunas reacciones químicas que representan la formación de los DAM son las siguientes:



La ecuación [1] representa la oxidación de la pirita por el oxígeno. Esta reacción genera dos moles de ácido por mol de pirita oxidada. La reacción [2] involucra la conversión de hierro ferroso a hierro férrico, que consume un mol de ácido. Ciertas bacterias, como *Acidithiobacillus ferrooxidans*, aumentan la velocidad de oxidación de hierro ferroso a férrico. La reacción [3] representa la hidrólisis de hierro con la formación de un hidróxido y una nueva molécula ácida que se genera como subproducto. Finalmente, la reacción [4]

representa la oxidación adicional de pirita por efecto del ion férrico generado en reacciones previas y que es un poderoso oxidante. Todas estas ecuaciones están basadas en la disolución de pirita, sin embargo, muchas de estas reacciones químicas ocurren simultáneamente con otros sulfuros metálicos tales como los de cobre y cinc, dependiendo de los metales existentes en el mineral. Se ha visto que hay un ciclo global de reacciones químicas, el cual tiene lugar muy rápidamente y continúa hasta que se agota el ion férrico o el sulfuro metálico.

Por lo tanto, la generación de DAM es en sí misma una materia de gran preocupación para la actividad minera, debido a la toxicidad de estos metales y aniones. Sin embargo, puede constituir también una fuente potencial de muchos metales valiosos, incluyendo algunos de ellos que son relativamente escasos. El problema es cómo recuperarlos a partir de este tipo de soluciones ácidas, de una manera sencilla, práctica y eficiente. Varias de las tecnologías utilizadas durante estos días poseen ventajas, pero la mayoría de ellas tienen también varias limitaciones económicas y técnicas, y son básicamente recomendadas cuando la concentración del ion metálico en la solución es alta. Normalmente, el contenido del metal en DAM es bajo debido a la dilución natural por parte de aguas superficiales y subterráneas. Por lo tanto, es absolutamente necesario utilizar metodologías alternativas de remoción de metales y aniones que sean económicamente apropiadas para el tratamiento de soluciones diluidas.

Tratamiento convencional de drenajes ácidos de mina y riles mineros

En la mayor parte de las minas de cobre y oro de nuestro país, particularmente en aquellas ubicadas en la zona central, se generan diariamente volúmenes importantes de aguas ácidas de mina, las cuales, si bien contienen cantidades importantes de ciertos metales pesados de valor económico, sólo son tratadas para disponerlas. No siempre esto es ambientalmente seguro, ya que se dispone en tranques de relave o en botaderos de estériles,

con la correspondiente pérdida de metales de valor económico al no recuperarlos. La actual práctica industrial en uso considera un tratamiento engorroso e ineficiente mediante precipitación con lechada de cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), que genera precipitados inestables que tienden a re-disolverse, con gran generación de lodos coloidales, un alto consumo de reactivos y generación de agua que aún retiene altos contenidos de especies de sulfato, fosfatos, alta salinidad en general, iones amonio, cloruros, nitratos, iones metálicos sobre la norma ambiental y partículas en suspensión no decantables. Es el objetivo actual de las compañías mineras poder diseñar un proceso integral de tratamiento de los DAM que signifique, no sólo cumplir con las normas ambientales, sino que, genere también valor agregado al recuperar metales pesados valiosos y generar un agua tratada que pueda ser utilizada en sus circuitos de producción.

Para la recuperación y remoción de cationes y aniones desde soluciones ácidas se han estudiado diferentes metodologías. Por ejemplo, además de la ya mencionada precipitación química^{5, 6} que dista lejos de ser una solución ideal dado las dificultades indicadas, se han utilizado resinas sólidas de intercambio iónico (IX) la cual implica una tecnología compleja debido a que, se necesitan grandes cantidades de resina normalmente costosas, que obliga a regeneraciones engorrosas y demandantes de reactivos de recuperación. Su capacidad de remoción cuantitativa de ciertos metales y aniones es limitada, siendo muy afectada por la presencia de sólidos finamente suspendidos⁷⁻¹¹. Con respecto al uso de adsorbentes naturales y sintéticos, algunos de ellos se han utilizado en el tratamiento de aguas, como las zeolitas^{12, 13}, varias arcillas¹⁴, óxidos metálicos¹⁵ y compuestos orgánicos como quitosano¹⁶, aserrín¹⁷, todos los cuales presentan diferentes propiedades y actividad química y física como adsorbente, sin embargo su extracción desde la naturaleza o su largo proceso de obtención

mediante síntesis de varios pasos químicos es costosa, por lo que en general aún es poco práctico su utilización en aplicaciones industriales.

El grupo de investigación del Laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia de nuestra Facultad, durante los últimos 30 años, ha estudiado distintas técnicas de extracción para iones metálicos y especies aniónicas, como son por ejemplo, la extracción por solvente convencional con extractantes orgánicos líquidos (SX)¹⁸, el uso de membranas líquidas de soporte sólido^{19, 20}, membranas líquidas emulsificadas²¹⁻²³, métodos de biosorción^{24, 25} y la utilización de adsorbentes naturales y sintéticos^{26, 27}. Todos ellos presentan grandes ventajas, pero también algunas desventajas por lo que se debe seguir investigando en metodologías cada vez más eficientes y de bajo costo, de forma que sea viable su aplicación industrial.

Por ejemplo, la remoción de metales por métodos de bioadsorción puede ser interesante, pero sólo es aplicable en bajas concentraciones debido a su baja capacidad de carga, se justifica más bien como etapa final de otros tratamientos para dejar las aguas con niveles de metales pesados ambientalmente aceptables.

La extracción por solvente (SX) es de gran uso práctico debido a su fácil aplicación a gran escala en un proceso continuo, pero se justifica más bien con propósitos productivos más que, con fines ambientales de descontaminación. Aun así, presenta desventajas, entre ellas la pérdida de extractante por volatilización o arrastre mecánico, o por la formación de “*crud*” o “borra” de la solución orgánica con las partículas sólidas finas presentes en solución²⁸.

Respecto al uso de procesos de permeación a través de contactores de membranas líquidas (ML), esta tecnología fue desarrollada por Li²⁹. Es principalmente una técnica de separación para la recuperación, concentración y/o remoción de metales desde soluciones acuosas. Dos procesos de ML se han utilizado en hidrometalurgia y en el tratamiento de

aguas residuales: i) membranas líquidas con soporte sólido^{30,31}, que se preparan dispersando o impregnando el extractante dentro de los poros de un soporte sólido inerte teniendo un área superficial limitada, y ii) membranas líquidas emulsificadas³²⁻³⁴, que corresponden a una emulsión doble agua en aceite W/O/W, que debe ser estabilizada utilizando un surfactante adecuado y en algunos casos no son fácilmente reproducibles.

1.2 Proyecto de tesis doctoral

1.2.1 Resumen proyecto tesis doctoral

Se propuso estudiar y desarrollar tanto en sus fundamentos teóricos como prácticos, tres metodologías de separación y/o remoción de metales pesados y especies aniónicas desde aguas naturales ácidas de mina denominadas “Drenajes Ácidos de Mina”, metodologías basadas fundamentalmente en fenómenos de adsorción química (quimisorción) y de adsorción física (fisorción), de potencial uso tanto del punto de vista ambiental como hidrometalúrgico, y que presentarían ventajas sobre otras tecnologías utilizadas hasta hoy.

En sistemas heterogéneos, constituidos por fases inmiscibles que se ponen en contacto, como es el caso de una fase líquida (el agua a tratar) y una fase sólida (el adsorbente), las cuales se encuentran separadas por una capa interfacial que posee propiedades diferentes a la de las dos fases en contacto³⁵. Cuando uno o más componentes presentes en una de las fases o en ambas tienden a aumentar su concentración en la capa interfacial, se dice que ocurre un proceso de adsorción³⁶.

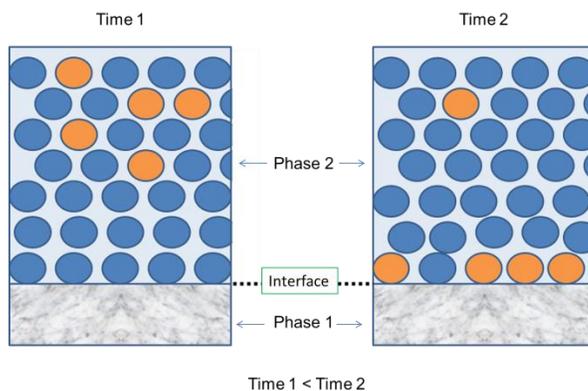


Figura 1 Esquema de un proceso de adsorción.

En la Figura 1, el adsorbato es representado por los círculos naranjas. El adsorbente es representado por la fase continua de color gris. La adsorción puede ser **física** (fisisorción) o **química** (quimisorción). La adsorción física requiere energías del orden de algunas kcal/mol y es asociada principalmente a procesos de condensación de las especies en la interface. Su espontaneidad se favorece reduciendo la temperatura del sistema, tal como se plantea en la ecuación [5].

$$dG_{ads} = dH_{ads} - TdS_{ads} \quad [5]$$

donde dG_{ads} , dH_{ads} , dS_{ads} representan la energía libre de adsorción de Gibbs, la entalpía de adsorción y la entropía de adsorción, respectivamente, siendo T la temperatura del sistema. El término $dH_{ads} < 0$ representa el calor de condensación. En este caso, el proceso de adsorción es rápido y fácilmente reversible.

Cuando la adsorción es químicamente controlada, se requieren energías del orden de decenas de kcal/mol y considera la generación de enlaces entre la especie adsorbida y la interface. En general, su espontaneidad es favorecida aumentando la temperatura de modo que $dH_{ads} > 0$, siendo necesario alcanzar una energía de activación. En este caso, el proceso de adsorción es más lento y altamente dependiente de la naturaleza del adsorbente y muchas veces es irreversible debido a las fuerzas entre el adsorbato y el adsorbente que ocurren durante la adsorción. El empleo de procesos de adsorción ha aumentado año a año, dada la simplicidad de su operación, siendo necesario en particular, cuando su mecanismo predominante incluye reacción química, revisar aspectos de equilibrio y cinética de adsorción, como también aspectos termodinámicos.

Las pruebas experimentales, se realizaron con soluciones acuosas preparadas en el laboratorio que simulan drenajes ácidos de mina y las posteriores con muestras reales de la industria minera.

Las metodologías a estudiar son las siguientes:

- I) Microencapsulación de extractantes no-específicos en matrices poliméricas.
- II) Empleo de silicatos de calcio nanoestructurados, modificados o no.
- III) Uso del óxido metálico MnO_2 con propiedades magnéticas

Sin perjuicio se estudió por separado el comportamiento de los tres tipos de adsorbentes y en la etapa final, se diseñó y aplicó un proceso integral de tratamientos de estas aguas ácidas de mina que consideró el uso secuencial y con distintos propósitos de los tres tipos de adsorbentes preparados.

I) La microencapsulación de extractantes (MCE_x) se basa en la síntesis de matrices poliméricas a partir de monómeros comerciales de bajo costo, en las cuales se inmovilizan compuestos extractantes líquidos no-específicos que funcionan como adsorbentes granulares de los metales y cuyo mecanismo de adsorción se basa en procesos de transferencia de masa con reacción química. Las matrices preparadas presentan una alta porosidad e hidrofobicidad que aseguran la existencia de un alto número de sitios vacantes disponibles para la adsorción y posibilitan la retención del extractante en ellas. La elección a microencapsular los extractantes se basa en la afinidad química de éstos con las especies iónicas o neutras existentes de los metales en la solución acuosa. Así, para adsorber especies catiónicas se encapsulará un extractante ácido, el cual reaccionará con el metal por intercambio catiónico. Extractantes del tipo básico se escogerán para remover especies aniónicas del metal en la solución acuosa. Si existen especies neutras del metal en la solución que los contiene, será

necesario que el extractante actúe solvatando simultáneamente a las especies catiónicas y aniónicas del metal.

II) Empleo de silicatos de calcio nanoestructurados (NanoCSH). Estos adsorbentes corresponden a sólidos inorgánicos que poseen una altísima área superficial variable del orden de decenas o cientos de m^2/g y que poseen en su estructura iones o grupos funcionales que les permiten ser eficaces removedores, tanto de algunos aniones como cationes. Están constituidos por una columna de platos de nano-tamaño, que consiste en tetraedros con iones calcio y grupos silanoles presentes en sitios de unión en la superficie de los platos. Los grupos silanoles reaccionarían con los iones metálicos formando compuestos del tipo hidróxidos en la superficie, pudiendo también reaccionar con varios aniones a través de los iones Ca^{2+} . En esta Tesis se estudió, además, algunas modificaciones químicas de los silicatos nanoestructurados mediante la introducción de otros metales con el propósito de mejorar su afinidad como adsorbentes de otras especies iónicas.

III) Uso de MnO_2 con propiedades Magnéticas (mag- MnO_2). Corresponde a un tipo de óxido ácido que presenta gran área superficial y una estructura microporosa³⁷, que contiene grupos hidroxilos funcionales capaces de reaccionar con iones metálicos y otros iones específicos³⁸. Posee propiedades superficiales, cuyo pH de punto de carga cero (pH_{cz}) varía entre 1,5 a 4,5, cuya carga depende del pH del medio. La carga superficial del óxido de manganeso depende de la acidez de la solución a tratar, pudiendo ser usado tanto como adsorbente para remover preferentemente cationes como aniones desde soluciones acuosas. Sin embargo, el uso de óxido de manganeso hidratado puro como adsorbente y medio filtrante no es completamente favorable. Las partículas finas que lo componen hacen difícil su separación de la fase acuosa resultante, lo que ha motivado otorgarle propiedades magnéticas mediante una modificación con magnetita, Fe_3O_4 , de forma que una vez que la adsorción se

ha completado, el adsorbente cargado con los contaminantes puede ser fácilmente removido mediante un simple proceso magnético.

De acuerdo con lo mencionado anteriormente, en la mayor parte de los experimentos se empleó una solución acuosa ácida modelo que simula un drenaje ácido cuya composición principal se encuentra constituida por: 50-120 mg/L de Cu(II); 90-140 mg/L de Fe[Fe(II)+Fe(III)]; 60-100 mg/L de Zn(II); 105 mg/L de Mn(II); 600 mg/L de Zn(II); 20-50 mg/L de As total; 2,5 mg/L de Ni(II); 320 mg/L de Ca(II); 20-30 mg/L de PO_4^{3-} ; 2-10 g/L de SO_4^{2-} ; 6 mg/L de NO_3^- ; 35 mg/L de Cl⁻; 1-2 mg/L de MoO_4^{2-} ; 40-160 mg/L de sólidos totales suspendidos (TSS), esto en pH entre 2,80-4,20.

A partir de esta solución y con el propósito de alcanzar algunos objetivos específicos, en varios experimentos se procedió a modificar algunas de las variables indicadas en determinados rangos de concentración.

1.2.2 Hipótesis

Las hipótesis que sustentan la investigación propuesta relacionada con la remoción o recuperación de especies iónicas desde DAM mediante adsorbentes que operan a través de un mecanismo de transferencia de masa con reacción química, son las siguientes:

- 1) La matriz polimérica que conforma las microcápsulas posee la porosidad y el carácter hidrofóbico necesario para incluir y retener en su estructura las moléculas extractantes líquidas de los iones metálicos a remover. El ion metálico por adsorber determina el tipo de extractante a utilizar, su elección se basa en la funcionalidad y especiación química que los iones metálicos presenten en solución acuosa, lo que permitirá una eficiente adsorción de ellos, descontaminando así los drenajes acuosos ácidos tratados.

2) La actividad química y física de los compuestos del tipo silicatos de calcio nanoestructurados como adsorbentes eficientes está basada en la gran área superficial que presentan y en su nanoestructura constituida por un esqueleto de platos nano-dimensionados que lo conforman. Los grupos silanoles e hidroxilos que poseen actúan como sitios de enlace para la adsorción de cationes y los átomos de calcio y los otros metales incorporados en su modificación, actúan como sitios de enlace para la adsorción de especies aniónicas, formando en todos los casos hidróxidos y sales muy insolubles y estables.

3) El MnO_2 magnetizado permitirá la remoción de algunos contaminantes presentes en las aguas ácidas de mina, basado en la alta área superficial que poseen, como también en la capacidad de su superficie de protonarse/deprotonarse. Sus propiedades magnéticas permiten separarlos fácilmente de la solución tratada, mediante el empleo de un magneto convencional, evitando así engorrosas etapas de filtración y sedimentación.

1.2.3 Objetivos

1.2.3.1 Objetivo general

Estudiar a escala de laboratorio un sistema de tratamiento eficiente de DAM, mediante metodologías integradas de adsorción química (MCE_x, NanoCSH y mag- MnO_2) que conduzcan a obtener una solución acuosa libre de sus principales contaminantes tóxicos y peligrosos, y que permita incluso la recuperación de alguno de ellos.

1.2.3.2 Objetivos específicos

- 1) Sintetizar microcápsulas contenedoras de los extractantes mono-2-etilhexil éster del ácido 2-etilhexil fosfónico (PC-88A) y 5-nonilsalicilaldoxima (LIX 860 N-IC), mediante los métodos de polimerización *in situ* y de evaporación del solvente, respectivamente, usando los monómeros estireno y etilenglicol-dimetacrilato.
- 2) Sintetizar silicatos de calcio nanoestructurados a partir de silicato de sodio e hidróxido de calcio, estudiar su modificación química mediante la incorporación de magnesio y/o aluminio en su estructura.
- 3) Sintetizar dióxido de manganeso magnetizado, mediante procesos de precipitación oxidativa.
- 4) Caracterizar química, física y morfológicamente a los tres adsorbente obtenidos, incluidas las propiedades magnéticas para el caso particular del mag-MnO₂.
- 5) Realizar experimentos de adsorción de contaminantes desde soluciones acuosas sintéticas que simulan drenajes ácidos de mina, mediante los tres adsorbentes sintetizados en un reactor discontinuo que opera con agitación mecánica.
- 6) Obtener información relativa al comportamiento de los tres tipos de adsorbentes estudiados, incluyendo aspectos de equilibrio, cinéticos y termodinámicos de adsorción de algunos de los contaminantes existentes en las soluciones acuosas sintéticas.
- 7) Realizar una descontaminación cuantitativa de sulfatos desde soluciones que simulan un DAM mediante la combinación de silicatos de calcio nanoestructurados, y sus modificaciones con magnesio y aluminio, con PAC.
- 8) Diseñar y efectuar un proceso integrado y secuencial de descontaminación de drenajes ácidos de mina reales mediante los tres tipos de adsorbentes propuestos.

Capítulo 2: Microencapsulación de extractantes en matrices poliméricas

2.1 Introducción

Esta metodología se propuso específicamente para la recuperación o remoción de metales pesados que se encuentran formando en soluciones ácidas, especies metálicas iónicas, tanto catiónicas (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) como aniónicas (cromatos, molibdatos). En términos prácticos significó la síntesis y aplicación de los adsorbentes denominados “microcápsulas” (MC) constituidas por matrices poliméricas que contienen en su estructura un extractante líquido inmovilizado. Las microcápsulas presentarían la posibilidad de extraer, separar y concentrar selectivamente o colectivamente metales presentes en forma diluida en soluciones acuosas, en forma muy rápida y de bajo costo al poder reciclarlas al proceso de tratamiento.

Se propuso preparar microcápsulas (MC) mediante dos métodos simples y de bajo costo: uno físico (evaporación del solvente) y uno químico (polimerización *in situ*). A partir de los resultados obtenidos en el desarrollo experimental del proceso de adsorción se intenta clarificar el mecanismo de adsorción de los metales en las MC mediante algún modelo existente o generado en este estudio. Desde un punto de vista aplicado, se propone desarrollar un sistema de tratamiento continuo de las soluciones ácidas en columnas empacadas con MC las cuales trabajan sucesivamente en ciclos de adsorción y desorción de los metales. El uso de esta metodología es relativamente nuevo y se ha desarrollado rápidamente durante los últimos años. Varios grupos de investigación han hecho progresos importantes en este campo, siendo los primeros estudios focalizados en la síntesis de las microcápsulas utilizando métodos físicos y químicos seguidos por su correspondiente caracterización morfológica³⁹⁻⁴¹. Se han publicado algunos trabajos relacionados con las aplicaciones de estas MC en

diferentes campos incluido el farmacéutico, después de lo cual se derivó su uso hacia otras áreas del conocimiento. En hidrometalurgia han aparecido algunos estudios enfocados en la recuperación/remoción de varios metales y especies aniónicas desde soluciones acuosas⁴². Los primeros estudios corresponden a Yoshizawa⁴³. Hoy, existen algunos grupos de investigación dedicado a desarrollar esta metodología en varias partes del mundo incluyendo los trabajos de los grupos de investigación del Dr. K. Kondo que estudian la extracción de metales como galio, indio, neodimio, samario y otras tierras raras⁴⁴⁻⁴⁷. En China se ha estudiado esta metodología pero preparando microcápsulas en base a polímeros tales como polisulfonas⁴⁸, también hay estudios en Francia incluyendo los de A. Laguecir^{49, 50}, en Estados Unidos a través de Jiang Ji⁵¹, entre otros.

Alternativamente, otros autores han estudiado la inmovilización del extractante por impregnación de ellos en resinas macroporosas (SIR, *solvent impregnated resins*)⁴⁴⁻⁴⁶, sin embargo la estabilidad de los extractantes en la estructura porosa de las microcápsulas es mucho mejor que las observadas en resinas poliméricas macroporosas, presentando además la preparación de las MC *in situ* ventajas respecto a un mejor control en el tamaño de la microcápsula obtenida y en la uniformidad de su estructura porosa^{27, 46}.

Existen dos formas de preparar las microcápsulas:

Método químico mediante polimerización radicalaria *in situ*, que consiste en la incorporación del extractante a inmovilizar durante la síntesis de la matriz polimérica;

Método físico, mediante la incorporación posterior del extractante en la microcápsula polimérica previamente sintetizada en ausencia del extractante, mediante evaporación de un solvente adecuado. Este segundo método sería más apropiado para el caso de extractantes que pudiesen degradarse durante el proceso de polimerización.

La matriz orgánica sintetizada le impartiría a las MC la porosidad necesaria para constituir las en excelentes adsorbentes. En ambos métodos se obtiene una matriz polimérica en la cual se inmoviliza el extractante líquido en su interior, que presenta actividad química para reaccionar selectiva o colectivamente con los metales existentes en la solución de alimentación acuosa. Es claro que las MC actuarían como adsorbentes granulares presentando las ventajas y características de las resinas de intercambio iónico (IX) y también la de los extractantes líquidos muy usados hoy en día en los procesos de minería.

2.2 Parte experimental

2.2.1 Síntesis de microcápsulas poliméricas contenedoras de extractantes

La síntesis de las microcápsulas está basada en una polimerización en suspensión radicalaria de uno o más monómeros vinílicos hidrofóbicos utilizando un iniciador adecuado. Normalmente uno de los monómeros actúa como agente entrecruzante, permitiendo la introducción de un grado de reticulación en la estructura de la matriz, llevando a la formación de polímeros con poros que poseen una flexibilidad que resultan en MC con una mejorada capacidad para la difusión de especies a través de ellas. La polimerización es alcanzada al calentar la mezcla de reactantes causando la evaporación del diluyente orgánico formándose así las microesferas resultantes⁵².

Los extractantes utilizados en la síntesis de las microcápsulas (MC) corresponden a las especies activas de dos compuestos utilizados en procesos de extracción con solvente industrial y cuyas estructuras se presentan en la Figura 2 y Figura 3. Uno de los extractantes corresponde a un ácido débil alquilfosforado, el ácido mono-2-etilhexil éster del ácido 2-etilhexil fosfónico (nombre comercial: PC 88A) y la otra corresponde a la molécula

quelante 5-nonilsalicilaldoxima (nombre comercial: LIX 860N-IC). Estos extractantes fueron elegidos con el fin de recuperar desde las soluciones contaminadas, elementos de interés económico, como lo son cobre y cinc.

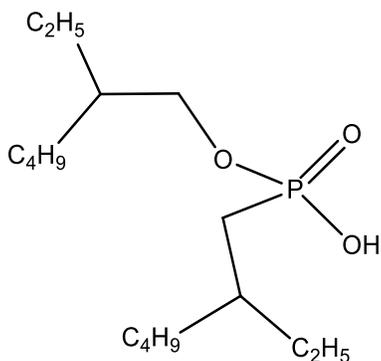


Figura 2 PC-88A o ácido mono-2-etilhexil éster del ácido 2-etilhexil fosfónico

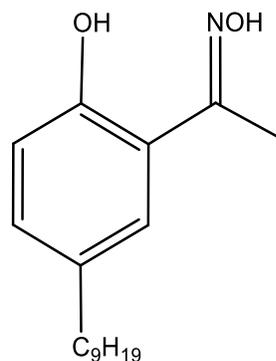


Figura 3 LIX 860 N-IC o 5-nonilsalicilaldoxima

Se utilizarán como monómeros de la síntesis de la matriz polimérica estireno (Figura 4) y etilenglicol dimeta acrilato, EGDMA (Figura 5), y como iniciador de la reacción, peróxido de benzoílo (Figura 6).

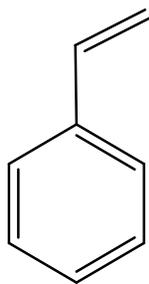


Figura 4 Estireno o S

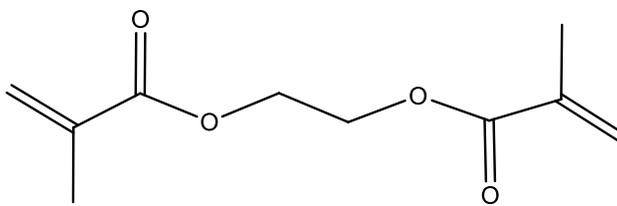


Figura 5 Etilenglicol dimeta acrilato o EGDMA

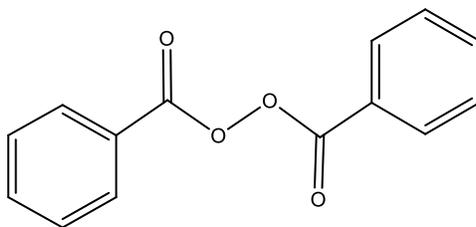


Figura 6 Peróxido de Benzoílo.

El rendimiento de síntesis (RS) de las microcápsulas se determinó utilizando la ecuación:

$$RS = \frac{m_R}{m_T} \cdot 100 [\%] \quad [6]$$

donde m_R es la masa resultante de MC obtenidas y m_T representa la suma de todos los componentes que conforman la fase orgánica, a excepción del solvente tolueno que se evapora completamente durante la síntesis. El valor de m_T corresponde por tanto a la masa total teórica de MC a obtener, considerando un 100% de rendimiento.

2.2.1.1 Síntesis de microcápsulas poliméricas con PC-88A

Esta síntesis se realizó mediante el método químico⁵³, obteniéndose MC contenedoras del extractante ácido mono-2-etilhexil éster del ácido 2-etilhexil fosfónico (Figura 2). Este extractante corresponde a un ácido débil intercambiador de cationes el cual ha sido empleado en procesos de extracción de metales mediante metodologías convencionales de extracción por solventes (SX) y en otras metodologías de extracción tales como las membranas líquidas de soporte sólido y emulsificadas⁵⁴.

El procedimiento de síntesis de las microsferas fue el siguiente: En un balón de tres bocas se dispusieron 4 litros de agua destilada, los cuales se calentaron con ayuda de un manto calefactor hasta alcanzar una temperatura de 60 °C. A esta temperatura, se agregan al agua 45 g de goma arábica agitando hasta lograr su completa disolución. A continuación, se adiciona sobre esa solución la fase orgánica que contiene estireno y el monómero entrecruzante (en una proporción 35% St - 65% entrecruzante), 18,4 g de peróxido de benzoílo y el extractante PC-88A, todo disuelto en 120 g de tolueno. Durante todo el proceso

se mantiene una agitación mecánica constante de 500 min^{-1} y atmósfera inerte por burbujeo de gas nitrógeno. El tiempo de reacción es de tres horas y la temperatura de polimerización se mantuvo en un rango variable entre 65 a 75 °C.

Transcurrido el tiempo de reacción, se dejó enfriar el reactor, para proceder posteriormente a filtrar la suspensión en un sistema de vacío. Las MC fueron lavadas sucesivamente con pequeñas porciones de agua destilada, para luego dejarlas secando a temperatura ambiente durante dos días.

2.2.1.2 Síntesis de microcápsulas poliméricas con LIX 860 N-IC

La síntesis de estas MC con el extractante quelante oxímico 5-nonilsalicilaldoxima (Figura 3) se llevó a cabo a través de un método físico, el cual consistió en sintetizar la matriz polimérica utilizando los mismos monómeros, estireno y EGDMA, empleando la misma metodología usada en el método químico, pero en ausencia del extractante LIX 860 N-IC, el cual fue posteriormente impregnado con ayuda del solvente diclorometano. Durante la impregnación, la proporción del copolímero estireno/EGDMA y extractante fue de 60:40. La mezcla se mantuvo agitada a una adecuada velocidad, permitiendo la lenta evaporación del solvente orgánico a temperatura ambiente, formándose de esta manera las MC deseadas, las cuales, y al igual que en el otro método, fueron posteriormente filtradas, lavadas y secadas. Este método de síntesis de las microcápsulas es obligatorio en el caso de riesgo de degradación química del extractante 5-nonilsalicilaldoxima a temperaturas superiores a 50 °C, dada la existencia en su estructura de dos grupos OH⁻ vecinales lábiles de sufrir deshidratación.

2.2.2 Caracterización química y física de las microcápsulas obtenidas

2.2.2.1 Análisis del contenido de extractante

La primera caracterización realizada fue la cuantificación del contenido del extractante en la MC. Para el caso de la MCEx/PC-88A, esto se realizó mediante una titulación potenciométrica empleando NaOH como valorante⁵². Para ello fue necesario mezclar durante una semana 1,0 gramo de MC con 50 mL de metanol, dando tiempo suficiente para que la mayor parte del extractante alquilfosfónico PC-88A difunda desde la estructura porosa de la MC hacia la solución alcohólica. Luego de filtrar las microesferas de esta solución, se procedió a dividir la solución alcohólica que contiene al extractante en porciones de 10 mL, cada una de las cuales es titulada de manera independiente con una solución de NaOH 0,05 M.

El rendimiento de microencapsulación (RM) del extractante PC-88A se determinó utilizando la ecuación [7]:

$$RM = \frac{X_{PC-88A} \cdot m_r}{m_{PC-88A}} \cdot 100[\%] \quad [7]$$

donde X_{PC-88A} corresponde al contenido de extractante por unidad de masa de MC expresado en [g PC-88A/g MC], m_r representa la masa total de MC resultante durante la síntesis expresada en gramos y m_{PC-88A} corresponde a la cantidad total del extractante que fue agregado durante la síntesis, también expresada en gramos. Por ser este extractante un ácido débil, su titulación potenciométrica representa el salto de potencial al deprotonarse el ion hidrógeno del grupo hidroxilo fosfónico (Figura 2), variando de un potencial positivo a uno negativo estableciendo el potencial cero el momento de equivalencia o de reacción total.

Respecto a la cuantificación del extractante LIX 860N-IC, considerando que este compuesto fue impregnado después de la síntesis de las MC, se asume que la mayor parte del extractante agregada a las microesferas queda retenida en ellas, determinándose la cantidad efectivamente retenida mediante balance de material.

2.2.2.2 Micrografías SEM de las microcápsulas sintetizadas

La caracterización morfológica de las MC se llevó a cabo a través de la microscopía electrónica de barrido (SEM) la cual se realizó empleando el equipo Marca FEI, modelo INSPECTOR F50, el cual permitió, entre otras propiedades, determinar la forma y la estructura de la superficie de las MC.

2.2.2.3 Análisis de porosimetría y tamaño de partícula de las microcápsulas

Se realizó un análisis de porosimetría por adsorción de gas N₂ (BET), a diferentes presiones, de forma de poder calcular tamaños de poro, área superficial y fracción vacía de poro. Es claro que hay una correlación entre el tamaño y volumen de poro y el % de porosidad de la MC con la factibilidad de encapsular los extractantes, por lo que conocer estos valores es necesario e importante. Las mediciones se realizaron mediante el equipo Micrometrics ASAP 2010 disponible en la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de nuestra universidad. Complementariamente, se procedió a verificar la estabilidad del poro, es decir comparar la estructura del poro antes y después de la adsorción. Este análisis permite tener una primera aproximación de la factibilidad de pensar en reciclar las mismas MC en ciclos sucesivos de adsorción-desorción. Se procedió a efectuar mediante el sorptómetro de N₂ pruebas isotérmicas de variación de volumen adsorbido de las MC en función de la presión

relativa aplicada. La distribución de tamaño de partícula de ambas microcápsulas sintetizadas fue determinada en un equipo Malvern Mastersizer Hydro 2000 MU.

2.2.3 Pruebas metalúrgicas de adsorción de iones en columnas continuas empacadas con MC

Se diseñaron y realizaron experimentos de adsorción continua, considerando que es la forma práctica de poder aplicar las MC en forma industrial. Para tal efecto se emplearon reactores del tipo columnas continuas de vidrio, dispuestas verticalmente, y empacadas con las MC respectivas.

Se diseñaron columnas de diferentes tamaños, haciendo circular sobre ellas mediante bombas peristálticas MasterFlex Modelo 7014-20, las soluciones acuosas a tratar contenedoras de iones metálicos. Se emplearon en todos los casos flujos ascendentes, procediendo a tomar muestras de las soluciones refinadas que abandonaban las columnas, para proceder a medir su contenido en metales mediante espectrofotometría de absorción atómica en el equipo Perkin Elmer PinAAcle 900F. Se procedió también a determinar el pH de las soluciones de alimentación a la columna y de las soluciones resultantes después de la adsorción, con un medidor de pH JENWAY modelo 3510. En concreto, se realizaron experimentos de adsorción de Zn(II) con microcápsulas contenedoras del extractante alquilfosfónico PC-88A y de Cu(II) con microcápsulas que retienen en su estructura el extractante quelante LIX 860 N-IC.

Se realizaron experimentos con columnas de vidrio de alturas de 5, 10 y 20 cm, y que poseen un diámetro interno de 1 cm. Los experimentos de adsorción de Zn(II) fueron efectuados empleando tres velocidades de flujo para las soluciones acuosas que circulan por las columnas, correspondientes a 2, 4 y 8 mL/min, con concentraciones en el caso del cinc

de 50, 140, 240 y 480 mg/L y de 45, 90 y 150 mg/L para los experimentos de adsorción de Cu(II). Los experimentos de adsorción de este último ion fueron realizados empleando solamente la columna de 10 cm de altura y un flujo de 4 mL/min.

2.2.4 Pruebas de desorción

Complementariamente, se realizaron experimentos de desorción (o retroextracción) de Zn(II) y Cu(II) desde las microcápsulas que los contienen, mediante contacto de estas con soluciones acuosas fuertemente ácidas que posibiliten desplazar el equilibrio M^{2+}/H^+ , dado que ambos extractantes funcionan mediante intercambio de cationes.

Durante los experimentos de saturación de las microcápsulas empleadas en la desorción de Zn(II), es decir, aquellas que contienen el complejo Zn(II)/PC-88A, se pesaron 100 g de las microcápsulas de matriz S-EGDMA contenedoras del complejo indicado y la fracción de extractante que quedó sin reaccionar durante la etapa de adsorción, dejándolas interactuar con una solución de 300 mg/L de Zn(II) durante 24 h, aproximadamente en un reactor de vidrio provisto de agitación magnética.

El mismo procedimiento se empleó para la saturación de las microcápsulas de matriz S-EGDMA contenedoras del complejo Cu(II)/LIX 860 N-IC y del extractante LIX 860 NIC que no reaccionó en la etapa de adsorción. En este caso se utilizó una solución de 600 mg/L de Cu(II) también dejándolas interactuar durante 24 horas aproximadamente. Cabe destacar que la acidez de ambas soluciones fue ajustada a un pH de 3,5, el cual corresponde a un pH adecuado observado durante la adsorción de ambos iones metálicos con los respectivos extractantes. A continuación, se procedió a filtrar las soluciones resultantes durante la saturación, procediéndose a lavar las MC obtenidas con agua destilada, permitiendo posteriormente su secado a temperatura ambiente durante un día. Se determinó la cantidad

de ion metálico retenido en las MC, mediante un *stripping* analítico, contactando 1 g de microcápsula saturadas con el metal con 50 mL de una solución 6N de ácido sulfúrico, asegurándose de esta forma provocar la ruptura completa del complejo metal-extractante.

Los experimentos de desorción fueron también realizados en reactores continuos del tipo columnas de vidrio. Durante los experimentos de desorción realizados con las microcápsulas contenedoras del complejo Zn(II)/extractante organofosforado, se trabajó bajo las siguientes condiciones: una solución de desorción de H₂SO₄ cuya concentración era de 150 g/L y manteniendo una velocidad de flujo de 12 mL/min.

Por otra parte, durante los experimentos de desorción de cobre efectuados sobre las MC contenedoras del complejo Cu(II)/extractante quelante, se utilizaron las siguientes condiciones experimentales: una velocidad de flujo de 6 mL/min y una solución de desorción de 150 g/L de H₂SO₄.

2.3 Resultados y discusión de microencapsulación de extractantes

2.3.1 Síntesis de microcápsulas contenedoras de extractantes

En la Tabla 1 se presenta la dosificación de reactivos empleados en una síntesis-tipo de ambas microcápsulas, es decir, una contenedora del extractante alquifosfónico PC-88A (PM = 306,4 g/mol) y la otra contenedora de la oxima quelante LIX 860 N-IC (PM = 305,2 g/mol), como se detalló en el punto 2.2.1.

Tabla 1 Síntesis de microcápsulas poliméricas.

Reactivos [g]	Matriz Polimérica (S-EGDMA)	
	PC-88A	LIX 860 N-IC
Agua	4,000	4,000
Goma Arábica	48,07	45,47
Tolueno	146,40	146,08
Estireno	19,33	18,67
Entrecruzante	62,87	64,93
Extractante	53,67	-
Peróxido de Benzoílo	18,51	18,36
m_R [g]	138,53	93,00

De la Tabla 1 se desprende que, en la síntesis de las MC con la oxima, efectivamente esta fue agregada posteriormente. El rendimiento de la síntesis se calculó de acuerdo a la ecuación [6]. Reemplazando los valores obtenidos de m_R y m_T se obtienen los resultados presentados en la Tabla 2:

Tabla 2 Rendimiento de síntesis (RS) de las microcápsulas.

	Matriz Polimérica (S-EGDMA)	
	PC-88A	LIX 860 N-IC
m_R [g]	138,53	93,00
m_T [g]	154,38	101,96
RS	89,73	91,21

Los rendimientos obtenidos son reproducibles al compararlos con los resultados obtenidos en trabajos paralelos propios de esta línea de investigación del laboratorio⁵⁵. Cabe mencionar que los extractantes fueron efectivamente encapsulados en la matriz polimérica, el monómero etilenglicol-dimeta-acrilato actuaría efectivamente como entrecruzante generando una estructura tridimensional porosa y flexible, que permitió retener el extractante en el interior de las microcápsulas, las cuales resultaron ser efectivamente hidrofóbicas. Esto posibilitó la difusión del extractante y de su complejo con el metal a remover en el interior de la microcápsula, permitiendo la adsorción de la especie a remover, mediante el mecanismo

de transferencia de masa con reacción química. Se desprende de la Tabla 2 que ambos métodos de microencapsulación resultaron ser eficientes, lográndose en ambos casos una buena producción de microcápsulas, incluidas aquellas que fueron preparadas mediante el método de impregnación.

2.3.2 Caracterización de las microcápsulas obtenidas

2.3.2.1 Análisis del contenido de extractante

Uno de los principales análisis que se debe realizar a los adsorbentes preparados es la cuantificación del contenido de los extractantes en las microcápsulas. Respecto a las microcápsulas con el extractante ácido PC-88A encapsulado en la matriz polimérica (S-EGDMA), el método de titulación potenciométrica empleando NaOH como valorante, condujo a los resultados que se presentan en la Figura 7.

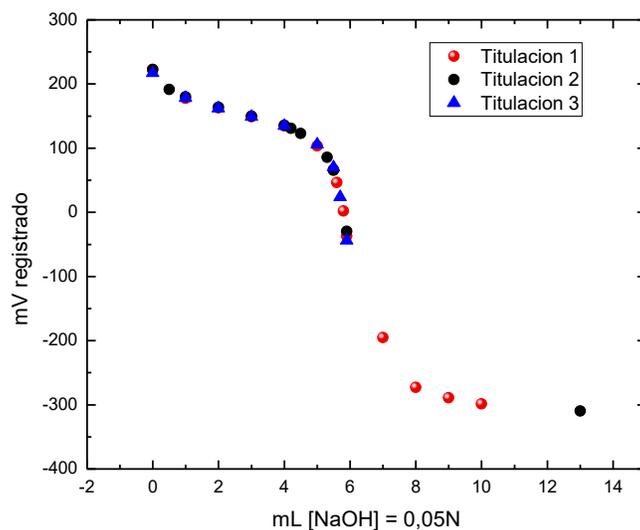


Figura 7 Titulación potenciométrica del extractante alquil fosfónico.

El rendimiento de microencapsulación (RM) del extractante PC-88A se determinó utilizando la ecuación [7], previamente descrita. Se observa en la Figura 7 el quiebre en la curva de titulación alrededor de un gasto de 5,9 mL NaOH 0,05 N. En la Tabla 3 se presentan los resultados alcanzados en las titulaciones y expresadas en g PC-88A/g MC. Se señala también, el volumen gastado de NaOH en cada valoración, la masa molar de extractante encapsulado por unidad de masa de microcápsula y el rendimiento de microencapsulación %.

Tabla 3 Cuantificación del extractante PC-88A en las microcápsulas poliméricas.

Volumen Promedio gastado (mL)	mmol PC-88A/g MC	g PC-88A/g MC	RM (%)
5,9	1,54	0,47	87,69
5,9	1,54	0,47	
5,9	1,54	0,47	

Los resultados presentados en la Figura 7 indican un alto contenido del extractante organofosforado en las matrices poliméricas sintetizadas, lo que permite predecir una alta capacidad de adsorción de los iones metálicos y los experimentos respectivos.

Concerniente al contenido del extractante quelante impregnado en la matriz polimérica previamente sintetizada, podemos indicar que se obtuvieron muy altos rendimientos de impregnación, tal como se observa en la Tabla 4. La hidroxioxima efectivamente quedó retenida en forma muy estable en la matriz polimérica, con rendimientos promedios cercanos al 92%. Incluso bajo determinadas condiciones se han medido rendimientos de microencapsulación cercanos al 100%.

Tabla 4 Impregnación de matrices poliméricas con LIX 860 N-IC

	Impregnación 1 (g)	Impregnación 2 (g)
Cantidad de MC sin extractante	25,10	27,70
Masa LIX 860 N-IC	28,95	27,30
Masa MC con extractante	52,06	47,43
Masa teórica MC a producir	54,05	55,00
% Extractante impregnado en la MC	96,3%	86,2%

El extractante tiende a ocupar todo el volumen y el área que le ofrece la matriz polimérica. Se observa en la Tabla 4 que el contenido final de extractante en la MC dependió tanto de la masa de extractante empleada en la impregnación, como de la cantidad de MC utilizadas.

Como análisis general, para ambos tipos de microcápsulas preparadas los valores obtenidos están absolutamente en el mismo rango de determinaciones anteriores, confirmando la reproducibilidad de las microcápsulas obtenidas por el método explicado. Pruebas de estabilidad de los extractantes en las matrices poliméricas realizadas para un grupo de cada una de estas microcápsulas, las cuales se guardaron a temperatura ambiente y durante un período de tiempo prolongado, indicaron que, efectivamente, no se observaron pérdidas del compuesto alquilfosfónico y del compuesto oxímico desde las microesferas, incluso después de varios meses. Es decir, la compatibilidad entre la hidrofobicidad de ambos extractantes y las matrices poliméricas sólidas sintetizadas, asegura su retención en ellas sin perder actividad química como adsorbente granular.

2.3.2.2 Análisis de microscopía de barrido electrónico de alta resolución (SEM)

Se caracterizaron las microcápsulas mediante microscopia de barrido electrónico de alta resolución (SEM), para lo cual las MC analizadas fueron cubiertas con oro antes de su medición para evitar distorsiones de tipo superficial. En la Figura 8 se presentan las

micrografías obtenidas sin extractante. En las Figuras de la 9 a la 11 se presentan aquellas de las microcápsulas que contienen PC-88A y LIX 860 N-IC. Se observan que todas poseen una clara forma esférica, con tamaños variables entre 50 – 500 nm. En particular la Figura 10 muestra la micrografía de las MCEx/LIX 860 N-IC obtenida posterior a la adsorción de Cu(II) desde una solución de alimentación que simuló una matriz de DAM. Se aprecia de esta última figura que la morfología de las microcápsulas no se ve mayormente alterada durante la adsorción del ion metálico.

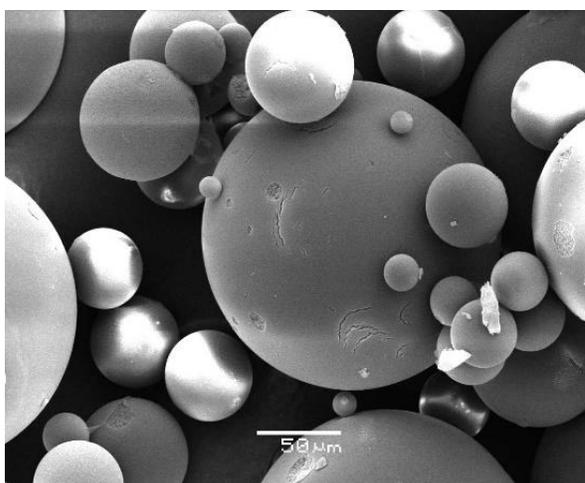


Figura 8 Micrografía de microcápsulas sintetizadas sin extractante (S-EGDMA).

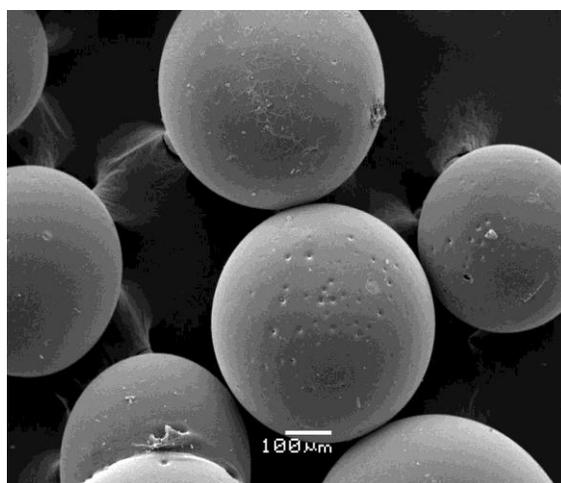


Figura 9 Micrografía de microcápsulas sintetizadas con extractante LIX 860 N-IC.

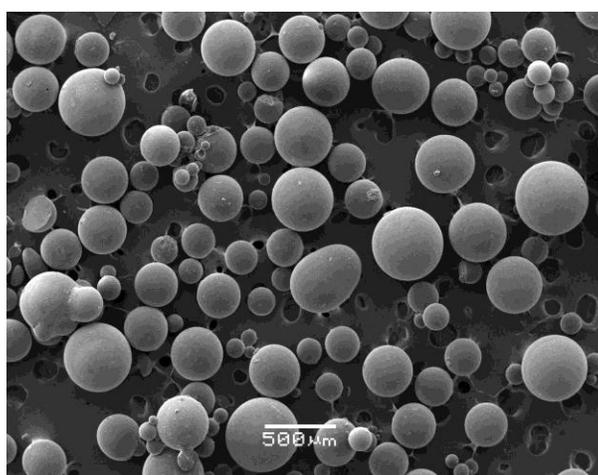


Figura 10 Micrografía de microcápsulas con extractante LIX 860 N-IC post-adsorción.

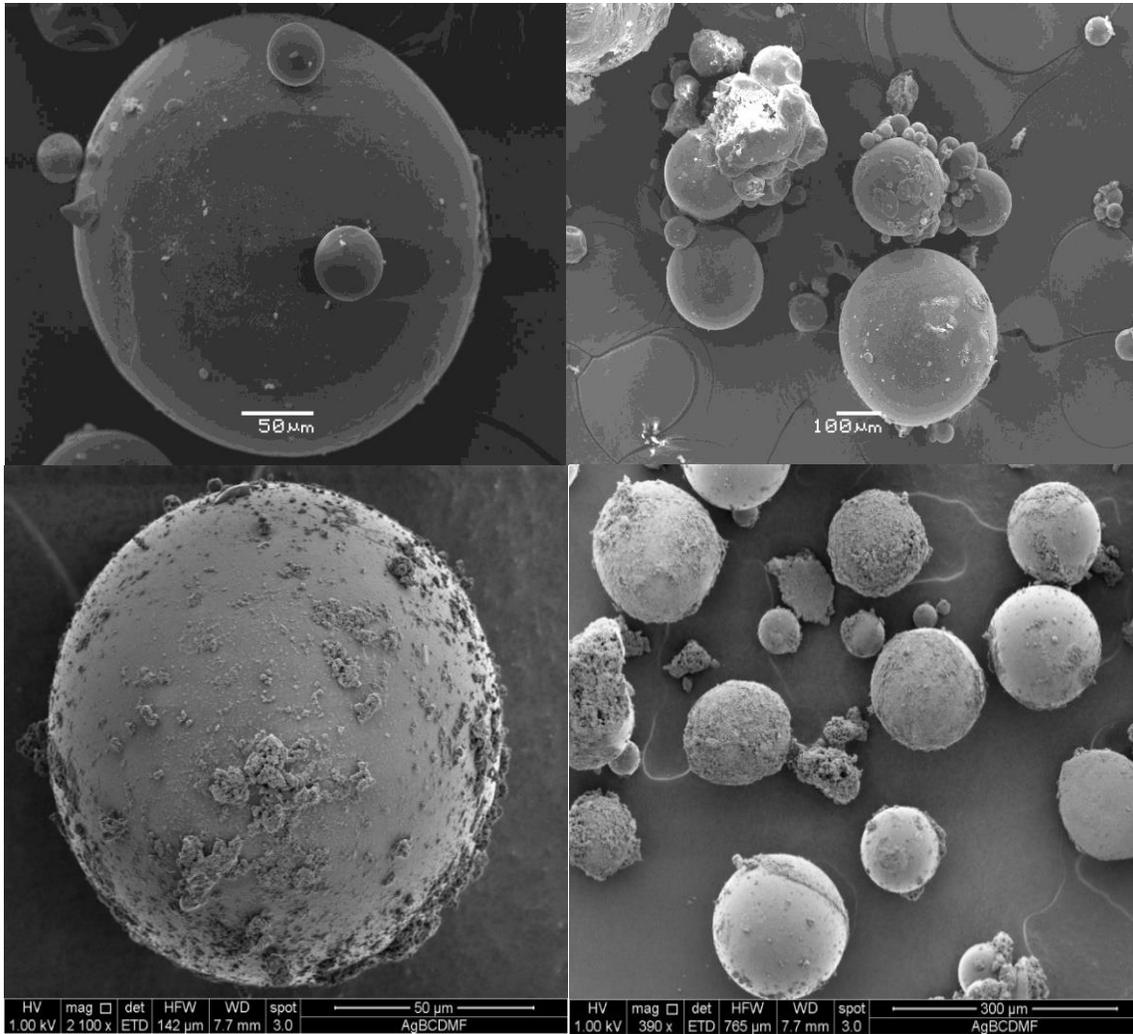


Figura 11 Micrografías de microcápsulas sintetizadas con el extractante PC-88A.

2.3.2.3 Análisis de porosimetría y tamaño de partícula de las microcápsulas

En la Tabla 5 se presentan los resultados de los análisis de porosimetría realizados mediante isothermas BET en el equipo de sorptometría de N₂ a 77 K. Se informan los valores de superficie BET, diámetro de poro y volumen total de poro. Se observa que las microcápsulas que contienen el extractante PC-88A poseen un área superficial y un volumen de poro mayor, además de un tamaño de poro menor respecto a las que contienen el

compuesto quelante (MCEx-LIX 860 N-IC), todas características que le otorgan a las MC con PC-88A, excelentes propiedades como adsorbente. Considerando que la matriz polimérica es la misma en ambos casos, las diferencias observadas se deberían más al método de prepararlas (químico o físico) que a la naturaleza del extractante encapsulado. Tanto el compuesto alquilfosfónico como la β -hidroxioxima son de naturaleza orgánica hidrofóbica. Es decir, el método mediante impregnación del extractante en la matriz polimérica previamente sintetizada impediría obtener microcápsulas de mayor área superficial y con mayor volumen de poro, que es donde finalmente queda retenido el extractante encapsulado.

Tabla 5 Resultados de análisis de porosimetría de las microcápsulas.

Matriz Polimérica	Extractante	S _{BET} [m ² /g]	D _p [nm]	V _p [cm ³ /g]
S-EGDMA	PC-88A	17,89	12,56	0,05615
S-EGDMA	LIX 860 N-IC	1,04	46,99	0,01245

La mayor parte de los adsorbentes permiten en su aplicación industrial su reutilización durante varios ciclos de adsorción-desorción. Por ejemplo, el carbón activado se suele regenerar y reutilizar hasta en tres o cuatro ciclos. En este sentido, es fundamental que la forma y las propiedades de los poros superficiales del adsorbente no sufran modificaciones durante el proceso de adsorción. Se procedió a efectuar mediante el sorptómetro de N₂ pruebas isotérmicas de variación de volumen adsorbido de las MC en función de la presión relativa aplicada. En la Figura 12 y Figura 13 se observan las curvas de adsorción y desorción obtenidas para ambos adsorbentes.

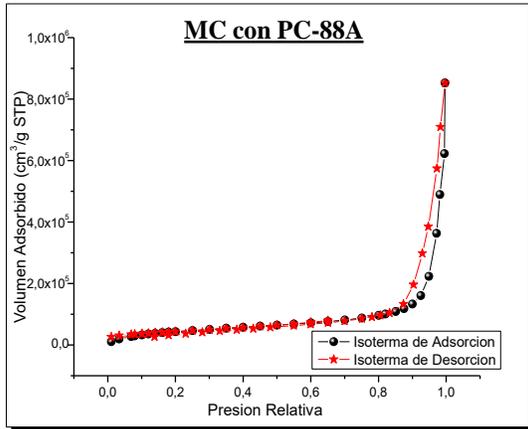


Figura 12 Isoterma de Adsorción/Desorción para la microcápsula P(S-EGDMA) con PC-88A.

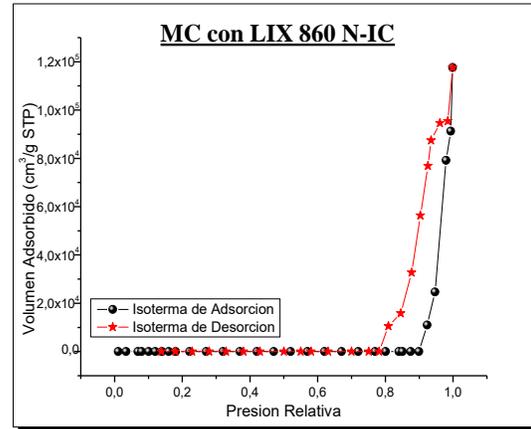


Figura 13 Isoterma de Adsorción/Desorción para la microcápsula P(S-EGDMA) con LIX 860 N-IC.

Del análisis de estas isotermas se desprenden dos aspectos importantes. Por un lado, el comportamiento de adsorción de ambos tipos de microcápsulas es coherente con los resultados de los análisis de porosimetría, dado que las MC con mayor volumen adsorbido de gas (volumen de poro) fueron aquellas con el extractante PC-88A, lo que confirmaría el gran potencial como adsorbente de este tipo de microcápsulas. Por otra parte, es notorio que en ambos tipos de microesferas el efecto de histéresis es muy reducido, fenómeno que afecta a los poros cuando van liberando el gas lentamente y en mayor grado en la medida que los poros formados son irregulares, poco uniformes o se han deformado. En ambos tipos de MC las curvas de adsorción como las de desorción siguen la misma trayectoria, lo que indica que los poros de ambas microcápsulas son muy regulares y que no experimentarán modificaciones después de su empleo en ciclos sucesivos como adsorbentes. Efectivamente, pruebas de empleo de las MC como adsorbentes de iones metálicos desde soluciones acuosas, han indicado en la gran mayoría de los casos, que es posible reutilizarlas como adsorbentes granulares en ciclos repetitivos de adsorción y desorción.

Respecto al análisis de la distribución de tamaño de partículas para ambas microcápsulas constituidas por la matriz polimérica (S-EGDMA), los resultados se aprecian en la Figura 14. Se aprecia en ella que ambas matrices poliméricas presentan distribuciones relativamente similares, un poco más estrecha en el caso de las microesferas que contienen la hidroxioxima LIX 860 N-IC respecto a las que contienen el extractante organofosfónico PC-88A, éstas últimas poseen un tamaño máximo de 170 μm con un promedio de 120 μm y en un rango variable entre 50-350 μm , en cambio las microcápsulas que contienen el extractante quelante poseen un tamaño promedio y máximo de 120 μm en un rango entre 50-200 μm .

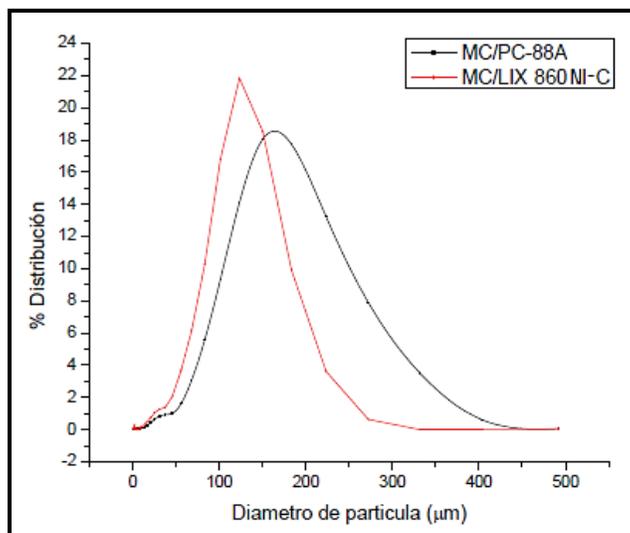


Figura 14 Distribución del tamaño de partículas de las microcápsulas.

2.3.3 Resultados de pruebas metalúrgicas de adsorción de iones en columnas continuas empacadas con microcápsulas

2.3.3.1 Descripción de modelos de adsorción

Uno de los parámetros más importantes a obtener en los estudios de adsorción en columna, es la capacidad máxima de adsorción del lecho de partículas adsorbentes q_0 , normalmente expresado en miligramos o milimoles de metal adsorbido por gramo de microcápsula [$mg_{M(II)}/g_{MC}$]. Para su cálculo, se requiere conocer la cantidad total del metal adsorbido desde la solución acuosa durante un tiempo determinado. Este valor se puede obtener a partir de los datos experimentales y compararlo con los valores calculados por los diferentes modelos de adsorción en columnas continuas aplicados para explicar los resultados obtenidos.

Los valores experimentales de q_0 se pueden obtener, mediante la expresión dada por la ecuación [8] a partir de variables cuantificables.

$$q_0 = \frac{Q \cdot A}{1000 \cdot m_{MC}} \quad [8]$$

donde Q se refiere al caudal de pasada de la alimentación a través de la columna en [mL/min], m_{MC} es la masa de microcápsulas empacadas en la columna medida en gramos y A corresponde al área bajo la curva que se obtiene al integrar el gráfico concentración del elemento adsorbido en la columna ($C_{ad}=C_0-C_i$ en mg/L) versus tiempo [min], y que se puede calcular de acuerdo a la ecuación [9] utilizando un programa computacional adecuado.

$$A = \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_{ad} \cdot dt \quad [9]$$

Utilizando el valor obtenido, q_0 , en cada experimento, es posible calcular el porcentaje de adsorción o remoción de metal con respecto a la cantidad total de metal que ha circulado por la columna, de acuerdo a la ecuación [10].

$$\% \text{ remoción} = \frac{q_0}{m_{total}} \cdot 100 \quad [10]$$

donde m_{total} representa la masa total del metal que ha pasado a través de la columna, que a su vez se obtiene utilizando la ecuación [11].

$$m_{total} = \frac{C_0 \cdot t_{total} \cdot Q}{1000} \quad [11]$$

Así, el porcentaje de adsorción o remoción del metal corresponde al rendimiento de la columna.

Un diseño exitoso de una columna de adsorción permite poder predecir el funcionamiento de la misma pero escalada a mayor tamaño, como así también predecir la denominada curva de ruptura (*breakthrough curve*; Figura 15). El desarrollo de modelos matemáticos que describan el comportamiento dinámico de la adsorción en lechos empacados es inherentemente difícil, debido a que la concentración del adsorbato, al igual que la alimentación, cambian a través de la columna y no se puede asumir un estado estacionario.

En la aplicación de un modelo que se aproxime al comportamiento experimental, de un fenómeno de adsorción en un lecho empacado, se deben considerar varios factores; entre ellos los efectos del transporte, el cual está descrito por ecuaciones de balance de material sólido-líquido. Esta descripción debe dar cuenta del balance de masa del soluto adsorbido que a su vez depende, del mecanismo responsable de la adsorción y que puede estar

controlada por la transferencia de masa desde el seno de la solución hasta la superficie del adsorbente o por la reacción química entre las partículas de adsorbente y del metal. Las isotermas de adsorción obtenidas directamente de experimentos en columnas continuas son diferentes a las aplicables en los experimentos en *batch*, dado que éstas no son capaces de representar el equilibrio en la columna.

En columnas, los equilibrios debiesen ser representados mediante ecuaciones diferenciales que requieren métodos numéricos complejos para su resolución y que, en general no ajustan muy bien con los resultados experimentales. Debido a esto, se han desarrollado varios modelos matemáticos simplificados, entre los cuales hemos aplicado en esta parte del estudio los modelos de Thomas, Wang y el de Dosis Respuesta.

Modelo de Thomas:

Es uno de los modelos más usados para describir curvas de adsorción en columnas. Se utiliza para obtener la máxima capacidad de adsorción del adsorbente y se describe mediante la ecuación [12].

$$\frac{C_i}{C_0} = \frac{1}{e^{\left[\frac{k_{Th}}{Q}(q_0 M - C_0 V_{ef})\right]} + 1} \quad [12]$$

Donde k_{Th} es la constante de Thomas [$mL \min^{-1} mg^{-1}$], q_0 es la máxima concentración de soluto en la fase sólida [$mg g^{-1}$], M es la masa de microcápsulas utilizadas [mg], Q el caudal de la alimentación a la columna [$mL \min^{-1}$] y V_{ef} el volumen de efluente, el cual se obtiene al multiplicar el caudal Q por el tiempo de toma de muestra t .

La principal desventaja de este modelo es que, para su derivación se asume una cinética de reacción de segundo orden. Sin embargo, en general, los procesos de adsorción en columnas no están controlados por la reacción química sino más bien por la transferencia de

masa a través de la interfase S/L. Un ajuste adecuado del modelo de Thomas a los datos experimentales de la curva de ruptura permite obtener los valores de q_0 de forma directa.

Modelo de Wang:

El modelo de Wang es bastante simple de aplicar, y queda representado por la ecuación [13]:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{e^{-k_w(t-\tau)} + 1} \quad [13]$$

donde k_w es la constante de Wang en [min^{-1}], τ representa el tiempo de ruptura y corresponde al tiempo en minutos en el cual el 50% del extractante, la especie activa para la adsorción en la MC se ha saturado o bien cuando C_t/C_0 es igual a 0,5, t es el tiempo de toma de muestra en min y C_t y C_0 representan las concentraciones del metal a tiempo t y a tiempo cero, respectivamente.

Modelo Dosis-Respuesta

Este modelo minimiza el error de los resultados obtenidos por ejemplo al aplicar el modelo de Thomas, especialmente para curvas de ruptura donde los tiempos en que se realizan los experimentos son muy largos o muy cortos. El modelo se describe en la ecuación [14]:

$$\frac{C_i}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_0 V_{ef}}{q_0 M}\right)^a} \quad [14]$$

donde a [-] es la constante del modelo Dosis-Respuesta Modificado, que es adimensional, q_0 es la máxima concentración de soluto en la fase sólida [mg de metal g^{-1}], M es la masa de

microcápsulas [mg], V_{ef} es el volumen de efluente [L], el cual se obtiene al multiplicar el caudal Q por el tiempo de toma de muestra t .

La utilidad de estos modelos radica en que permiten obtener distintos parámetros con cada uno de ellos. Es así como utilizando el modelo de Thomas es posible observar el comportamiento de la adsorción en función del volumen de alimentación que atraviesa la columna. De esta forma se puede obtener de forma directa la capacidad máxima de adsorción de la columna (q_0) calculada a partir de este ajuste a los datos experimentales.

Por otra parte, el modelo de Wang es útil cuando se desea observar el comportamiento de la columna en función del tiempo de adsorción. Este modelo entrega el tiempo medio de ruptura (τ) de forma directa ajustándolo en los gráficos de C_t/C_0 versus tiempo.

2.3.3.2 Adsorción de Zn(II) mediante microcápsulas con PC-88A

Comparando las concentraciones del metal a la salida de la columna con su contenido inicial en la fase acuosa de alimentación, es posible graficar las isothermas de adsorción (*breakthrough curves*) representando en la ordenada el valor C_t/C_0 (concentración del refino/concentración solución inicial de alimentación) versus el tiempo del proceso o bien versus el valor *Bed Volume* (Bv), que corresponde a la razón entre el volumen eluído y el volumen que ocupan las MC dentro de la columna. Constituye además un parámetro de escalamiento de las columnas a mayores dimensiones (Figura 15).

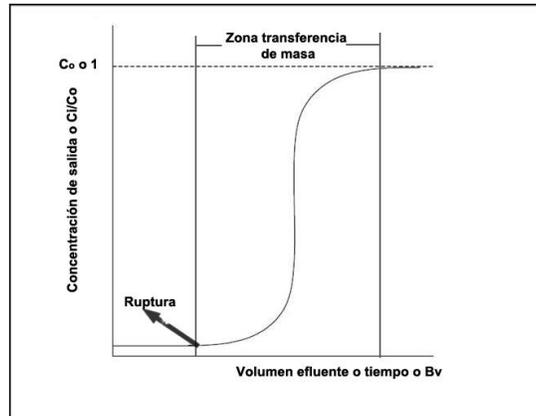


Figura 15 Curva típica de adsorción (*Breakthrough curve*).

A partir de los datos experimentales fue posible construir para cada experimento la forma de la curva de ruptura. Esta curva operacional es muy importante debido a que, al cambiar las condiciones del experimento se producen variaciones en la forma de dicha curva, lo que provee de información fundamental para evaluar los efectos de aquellos cambios en la extracción de la especie activa. En general, en la forma de la curva de ruptura es posible identificar la zona de transferencia de masa (Figura 15), la cual puede variar para un mismo proceso al modificar el tamaño promedio de las partículas empacadas en la columna, el caudal de la fase acuosa que circular por la columna, la profundidad o altura del lecho de adsorbentes dispuestos en el reactor y la temperatura.

En la Tabla 6 se presentan las especificaciones de las tres columnas utilizadas en los experimentos que a continuación se describirán. Se observa en la tabla que las tres columnas poseen el mismo diámetro, variando su altura efectiva del lecho de las MC que contienen y que definen los tres valores de B_V señalados

Los diámetros de las columnas utilizadas se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6 Parámetros de columnas de vidrio utilizadas.

Columna	Altura (cm)	Diámetro (cm)	Volumen cilindro columna (cm ³)
Pequeña	5	1	3,93
Mediana	10	1	7,85
Grande	20	1	15,71

El detalle de los experimentos realizados para la adsorción de Zn(II) con las MCEx/PC-88A se resumen en la Tabla 7.

Tabla 7 Experimentos de remoción de Zn(II) en columnas continuas.

Extractante en la MC	Altura columna (cm)	Flujo Experimental (mL/min)	Concentración inicial del metal (mg/L)
PC-88A	5	2,5	[Zn] = 50 - 140 - 240
		4,9	[Zn] = 50 - 140 - 240
		9,6	[Zn] = 50 - 140 - 240
	10	2,5	[Zn] = 50 - 140 - 240
		4,9	[Zn] = 50 - 140 - 240
		9,6	[Zn] = 50 - 140 - 240
	20	2,5	[Zn] = 50 - 240 - 480
		4,9	[Zn] = 50 - 240 - 480
		9,6	[Zn] = 50 - 240 - 480

En todos los experimentos, el pH inicial de la solución acuosa de alimentación se ajustó en un valor igual a 3,0, basado en resultados de experimentos anteriores. Como ejemplo, en la columna de 5 cm se realizó un experimento de adsorción en el cual el contenido de Zn(II) fue de 240 mg/L a pH = 3,0 empleando un flujo de solución acuosa de 8 mL/min.

Las primeras variables que se estudiaron fueron el efecto de la concentración de cinc en la fase acuosa en la alimentación y el caudal de circulación de dicha fase. En las Figuras 16, 17 y 18 se presentan los resultados obtenidos al emplear las columnas pequeñas de 5 cm de alto, variando los caudales de circulación entre 2 – 8 mL/min. La Figura 16, corresponde a experimentos usando una concentración de Zn(II) de 50 mg/L, la Figura 17, a experimentos efectuados con soluciones de 140 mg/L de Zn(II) y la Figura 18, a corridas experimentales empleando un contenido de Zn(II) de 240 mg/L. En la Tabla 8 se presentan los resultados

obtenidos para los diferentes parámetros de los modelos de Thomas y Dosis-Respuesta, obtenidos en estos experimentos.

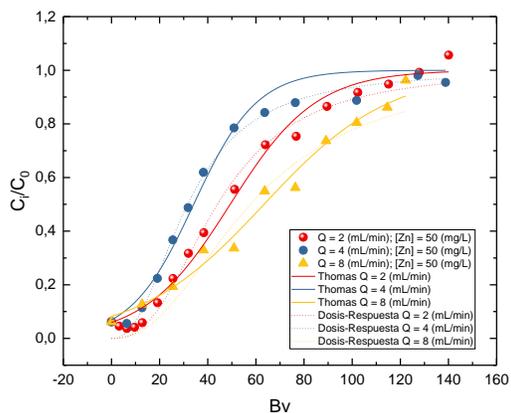


Figura 16 Columna 5 cm y $[Zn] = 50$ (mg/L).

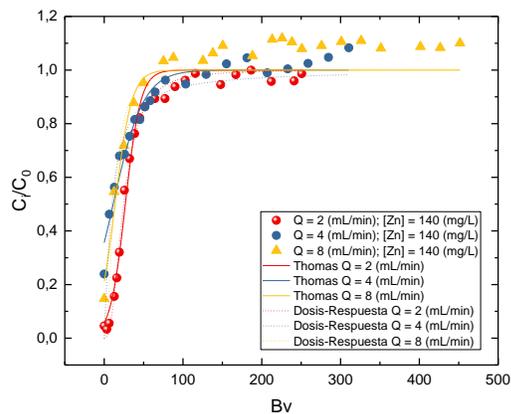


Figura 17 Columna 5 cm y $[Zn] = 140$ (mg/L).

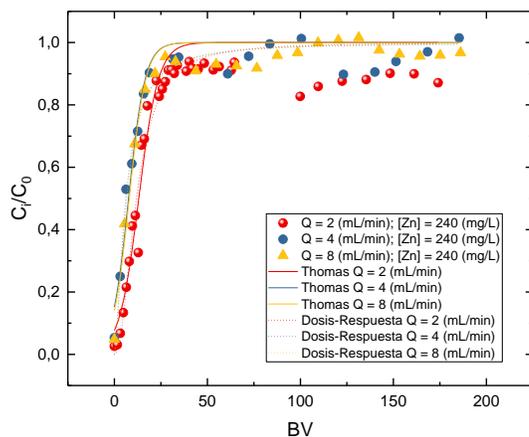


Figura 18 Columna 5 cm y $[Zn] = 240$ (mg/L).

Tabla 8 Columna de 5 cm empacada con MCEX/PC-88A. Efecto del caudal y ajustes con los modelos de Thomas y Dosis-Respuesta.

C_0 (mg/L)	Q (mL/min)	q_0 (mg g ⁻¹ MC) (Thomas)	k_{tr} (mL/min*mg)	R^2 (Thomas)	χ^2 (Thomas)	q_0 (mg g ⁻¹) (DR)	adr (-)	R^2 (DR)	χ^2 (DR)
50	2	1.182	0,00238	0,9881	0,00182	6373	2,568	0,9874	0,00192
50	4	965,25	0,0066	0,97615	0,00305	3729	2,33	0,99309	0,00088
50	8	1479,4	0,00669	0,98313	0,00165	8187	2,283	0,9421	0,00568
140	2	7874	0,00056	0,99626	0,00071	8553	2,4719	0,9944	0,00073
140	4	3125	0,00385	0,9889	0,00193	3190	1,162	0,88482	0,0055
140	8	1029	0,01298	0,98234	0,00209	4107	2,106	0,84497	0,00849
240	2	1533,3	0,0016	0,91643	0,00766	8990	2,132	0,94032	0,00547
240	4	751,83	0,00415	0,94601	0,00402	4453	1,539	0,96834	0,00236
240	8	855,77	0,00766	0,94514	0,00291	4898	1,576	0,97642	0,00125

Se desprende de los resultados anteriores que los valores de Bv en el punto de ruptura (*breakpoint*) son similares para los tres caudales de trabajo. Sin embargo, en los experimentos realizados con la más baja concentración de cinc (50 mg/L), el punto de ruptura no se obtiene en forma muy clara debido probablemente a que todos los valores obtenidos se encuentran en la zona de transferencia de masa. Es claro que, a mayor concentración de cinc en la fase acuosa, más pronto se satura la columna, alcanzándose valores de $C/C_0 = 1$ aproximadamente entre 25-50 Bv . Es claro que, bajo estas condiciones, todos los sitios activos de adsorción de las MC son ocupados más prontamente por el metal a remover. Se observa también, un leve mejor ajuste de los datos experimentales al emplear el modelo de Dosis-Respuesta.

A continuación, en las Figuras 19 a 21, y en la Tabla 9, se presentan los resultados experimentales al emplear la columna de 10 cm de alto. En las figuras, nuevamente, se presenta el efecto de la concentración inicial del metal en la fase acuosa y la influencia del caudal de circulación de la fase acuosa, a través de la columna.

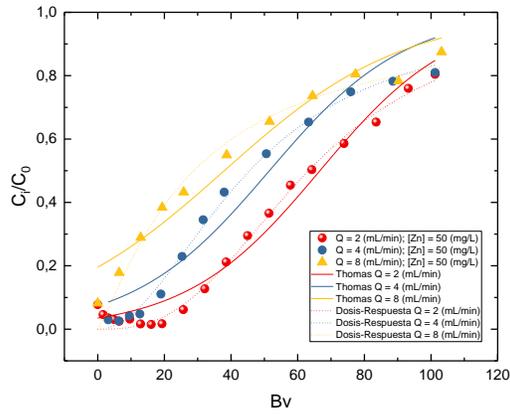


Figura 19 Columna de 10 cm y [Zn] = 50 (mg/L).

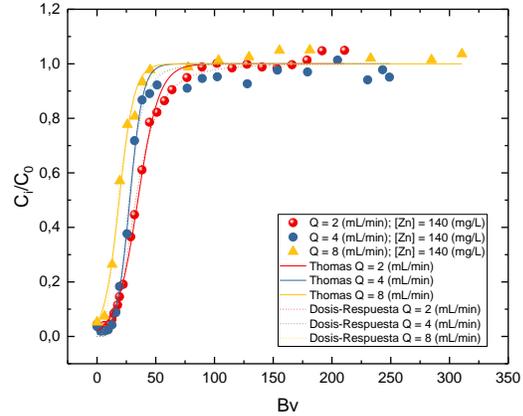


Figura 20 Columna de 10 cm y [Zn] = 140 (mg/L).

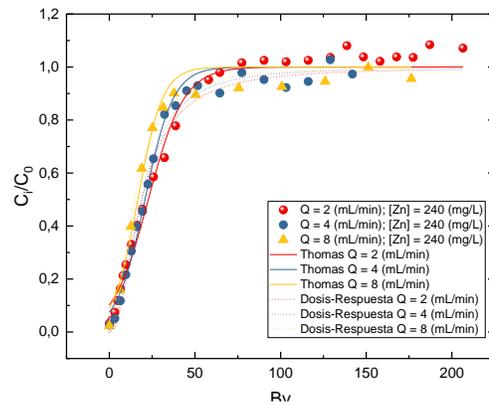


Figura 21 Columna de 10 cm y [Zn] = 240 (mg/L).

Tabla 9 Columna de 10 cm empacada con MCEx/PC-88A. Efecto del caudal y ajustes con los modelos de Thomas y Dosis-Respuesta.

C_0 (mg/L)	Q (mL/min)	q_0 (mg g ⁻¹ MC) (Thomas)	kt_h (mL/min*mg)	R^2 (Thomas)	χ^2 (Thomas)	q_0 (mg g ⁻¹) (DR)	a_{DR} (-)	R^2 (DR)	χ^2 (DR)
50	2	750,21	0,00228	0,97722	0,00173	16693	2,755	0,98931	0,0008
50	4	599,66	0,00452	0,94352	0,00545	11495	2,014	0,99596	0,00039
50	8	447,46	0,00647	0,94791	0,0038	8080	1,217	0,97632	0,00173
140	2	1168,5	0,00164	0,99626	0,0007	27704	3,419	0,99643	0,00068
140	4	1022,6	0,00522	0,9889	0,00193	22159	4,577	0,99024	0,0017
140	8	680,99	0,01009	0,98749	0,00157	12326	4,39	0,99054	0,00119
240	2	1259,2	0,0008	0,9861	0,00223	25135	1,979	0,9775	0,00361
240	4	1278,09	0,00215	0,98355	0,00202	25354	2,216	0,98954	0,00129
240	8	984,6	0,00489	0,96722	0,00345	19654	2,011	0,98961	0,00109

En la Figura 19, se observa que la columna no está completamente saturada en ninguno de los tres caudales estudiados, lo que indicaría que una concentración del metal de 50 mg/L no sería suficiente para saturarla a bajos valores de B_V . Es decir, el proceso sigue en una etapa de transferencia de masa activa. En la Figura 20 y Figura 21 se observan puntos de ruptura en las curvas de adsorción a valores bajos de B_V , confirmando que el contenido del metal en la fase acuosa permite saturar los sitios activos de adsorción disponibles en el adsorbente. En ambas figuras, se observa un alcance del punto de ruptura a menores valores de B_V cuando mayor es la velocidad de circulación de la fase acuosa de la columna. Si bien a mayor caudal es menor el tiempo de residencia de la solución acuosa en la columna, también es cierto que en un mismo tiempo pasa un mayor caudal de solución que aporta una mayor cantidad neta de metal a adsorber, lográndose un punto de quiebre o *breakpoint* a B_V levemente menores.

De la Tabla 9, se observa que ambos modelos aplicados ajustan bien los datos experimentales, particularmente a mayores concentraciones del metal en la fase acuosa. Se observa también en general que, a mayor velocidad volumétrica de la fase acuosa se alcanzan para ambos modelos, menores valores de q_0 , hecho explicable por el menor tiempo de residencia de la fase acuosa en la columna.

Finalmente, se menciona a continuación los resultados alcanzados en los experimentos de adsorción de Zn(II) al utilizar la columna de 20 cm de alto. Análogamente, en las Figuras 22 a la 24 se presentan los resultados experimentales obtenidos y la aplicación de los modelos de Thomas y de Dosis-Respuesta, en función del contenido del metal en la fase acuosa, y en función del caudal de circulación de dicha fase en la columna.

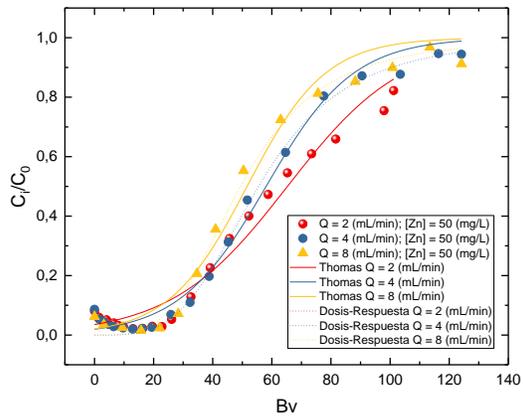


Figura 22 Columna de 20 cm y $[Zn] = 50$ (mg/L).

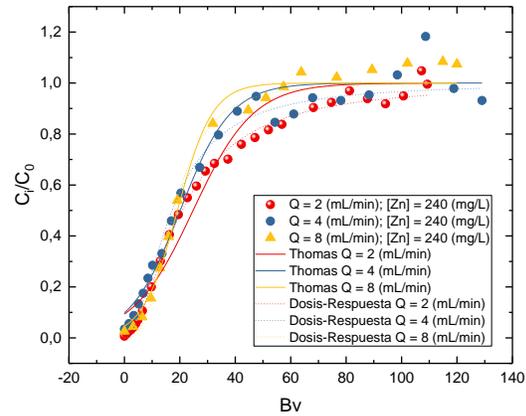


Figura 23 Columna de 20 cm y $[Zn] = 240$ (mg/L).

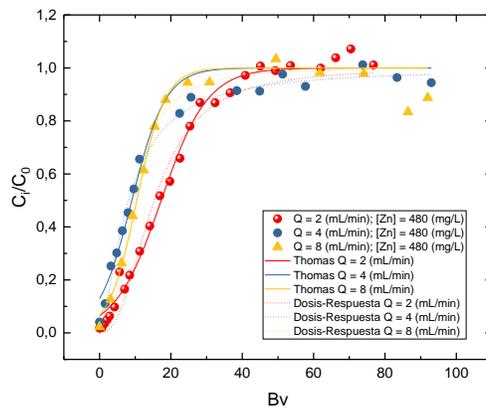


Figura 24 Columna de 20 cm y $[Zn] = 480$ (mg/L).

Tabla 10 Columna de 20 cm empacada con MCEX/PC-88A. Efecto del caudal y ajustes con los modelos de Thomas y Dosis-Respuesta.

C_0 (mg/L)	Q (mL/min)	q_0 (mg g ⁻¹ MC) (Thomas)	k_{Th} (mL/min*mg)	R^2 (Thomas)	χ^2 (Thomas)	q_0 (mg g ⁻¹) (DR)	a_{DR} (-)	R^2 (DR)	χ^2 (DR)
50	2	377,29	0,00229	0,97119	0,00203	35394	2,778	0,98112	0,00113
50	4	320,84	0,00677	0,98901	0,00149	26034	3,708	0,99234	0,00104
50	8	280,67	0,01339	0,97632	0,00363	28196	3,587	0,99199	0,00123
240	2	826,6	0,0009	0,95665	0,00585	46787	1,765	0,99721	0,00038
240	4	604,4	0,00212	0,97559	0,00323	42959	1,903	0,98792	0,00167
240	8	523,4	0,00532	0,98436	0,00276	58560	2,924	0,98613	0,00245
480	2	1085,8	0,0007	0,99329	0,0011	35391	2,62	0,98581	0,00233
480	4	539,1	0,00187	0,9645	0,00397	20295	1,512	0,99019	0,0011
480	8	686,2	0,00455	0,98551	0,00183	21592	2,499	0,98115	0,00238

Se observa que, en todos los casos la saturación de las columnas de adsorción se logra con mayor volumen de pasada, expresado en B_V , de la fase acuosa. Esto es comprensible, pues en una columna más alta, la masa de adsorbente contenida en la columna es dos o cuatro veces mayor que las anteriores, disponiendo por lo tanto en ellas, una cantidad mucho mayor de sitios activos para la adsorción. Es claro también, que a mayor contenido de metal en la fase acuosa la saturación se alcanza a menores volúmenes de fase acuosa hechas pasar por la columna. En la Tabla 10 se observa, al igual que en la Tabla 9, que los valores de q_0 disminuyen en general con el aumento de la velocidad de circulación de la fase acuosa, observando también en general, al analizar los estadígrafos R^2 y χ^2 , que el modelo de Dosis-Respuesta explica de mejor manera los valores experimentales obtenidos.

Un análisis global de los resultados expuestos y su correspondiente discusión permite concluir que, una mejor columna de adsorción debe considerar una mayor altura y diámetro que admita una suficiente cantidad de MC en su interior y por tanto mayor capacidad de tratamiento de solución acuosa a tratar. Adicionalmente, se debe considerar en su diseño una velocidad de flujo de la fase acuosa, que permita acceder a un tiempo razonable de residencia en la columna que beneficie el contacto metal-adsorbente.

Complementariamente, se intentó explicar los resultados experimentales de adsorción de Zn(II) con las microcápsulas contenedoras del compuesto alquilfosfónico en columnas continuas, mediante el modelo de Wang. Entre otras variables, se puede obtener el tiempo de ruptura medio (τ) que sirve como indicador de la rapidez con que las columnas alcanzan la saturación. En las Figuras 25 a la 27 los resultados se expresan como la razón C_t/C_0 en función del tiempo, para un mismo caudal de circulación de la fase acuosa. En un mismo gráfico se incluyen experimentos realizados con diferentes concentraciones del metal. Se

realizaron también los mismos experimentos, pero empleando las tres columnas disponibles, todas de diferente altura. En general, en estos modelos no se ajustaron tan bien los resultados experimentales, por lo cual, sólo se presentan los resultados obtenidos con la columna de 20 cm de altura.

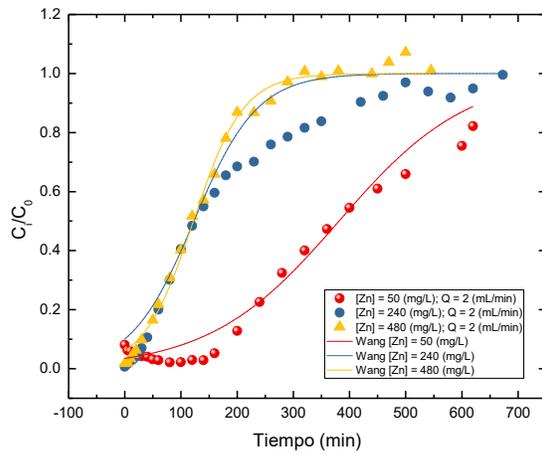


Figura 25 Columna 20 cm y $Q = 2$ (mL/min).

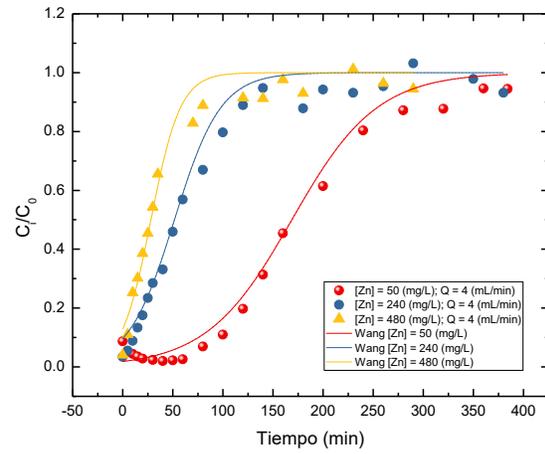


Figura 26 Columna 20 cm y $Q = 4$ (mL/min).

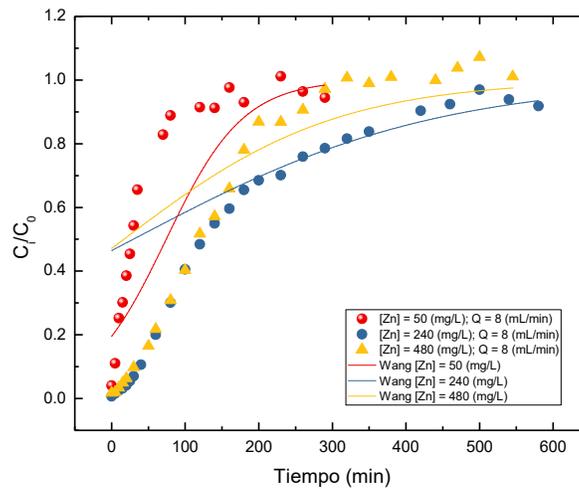


Figura 27 Columna 20 cm y $Q = 8$ (mL/min).

Se corrobora en los tres gráficos que existe en muchos casos una desviación significativa entre los valores experimentales y los calculados por estos modelos, representados por las líneas continuas. En la Tabla 11 se presentan los parámetros calculados para ambos modelos.

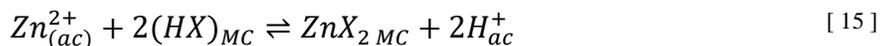
Tabla 11 Columna de 20 cm empacada con MCEx/PC-88A. Efecto de la concentración del metal y el caudal de la fase acuosa. Ajuste con modelo de Wang.

C_0 (mg/L)	Q (mL/min)	k_w	τ (Wang)	R^2 (Wang)	χ^2 (Wang)
50	2	0,00869	381,22	0,96698	0,00232
240	2	0,01779	122,96	0,93184	0,0092
480	2	0,02251	121,94	0,99345	0,00108
50	4	0,02355	168,78	0,98449	0,0021
240	4	0,04328	51,63	0,97417	0,00351
480	4	0,06791	28,17	0,96672	0,00372
50	8	0,05485	74,19	0,96512	0,00534
240	8	0,10533	29,37	0,98518	0,00262
480	8	0,15661	16,62	0,98641	0,00171

Se puede observar de la Tabla 11 que a medida que la concentración en la solución de alimentación aumenta, el tiempo medio de ruptura (τ) disminuye hecho explicable al saturarse más prontamente los sitios activos disponibles para la adsorción. El parámetro τ es indicativo de cuán rápido es la adsorción del metal en el adsorbente polimérico. Se observa también que la constante del modelo, k_w aumenta también con el incremento del contenido del ion metálico en la fase acuosa. La constante está relacionada con la cinética del proceso, expresada en min^{-1} , lo que confirmaría un aumento en la velocidad de transferencia de masa al aumentar el contenido de adsorbato en la fase acuosa.

En los fenómenos de adsorción con reacción química (quimisorción) siempre compiten desde el punto de vista cinético, si es la propia reacción química en la superficie del adsorbente la que controla el proceso, o bien los fenómenos difusivos en el sistema, es decir,

la difusión del ion metálico en la solución acuosa hacia la superficie del adsorbente sólido o incluso en este caso la difusión intraparticular hacia el interior de la estructura polimérica porosa de la microcápsula. En estudios anteriores, en este grupo de investigación, se ha determinado vía cálculo de las energías de activación del proceso que, en general el control cinético es compartido entre ambos fenómenos, la reacción química y la difusión del adsorbato hacia el adsorbente. En los experimentos que se están describiendo, se comparó el pH inicial de las fases acuosas de alimentación con la acidez de los refinados que eluyen de la columna. Se detectaron importantes diferencias entre ellos, observándose que la acidez de los refinados siempre aumentaba, produciéndose una liberación de iones hidrógeno hacia ellos. Es más, a mayor grado de adsorción del metal en las microcápsulas, menor resultaba ser el pH del refinado. Este hecho, da cuenta del mecanismo químico que rige la adsorción y de la contribución de la reacción química en el proceso global. Este hecho es coherente con la reacción química de extracción mediante intercambio catiónico que gobierna la extracción de los metales con este extractante ácido. En efecto, el extractante mono-2-etilhexil éster del ácido 2-etilhexil fosfónico (PC-88A) es un ácido débil que posee en su estructura un hidrógeno ácido, tal como se observa en la Figura 2, el cual es intercambiado con el ion metálico, tal como se expresa en la Ecuación [15].



donde Zn^{2+} representa al ión metálico que reacciona con el extractante ácido HX (PC-88A). En la fórmula estructural, H representa el protón ácido y X el resto de la molécula orgánica. Este extractante, en solventes orgánicos suele encontrarse dimerizado bajo la forma $(HX)_2$, generándose durante la extracción el complejo $ZnX_2 \cdot 2HX$, tal como se presenta en la Figura 28. Sin embargo, durante el proceso de polimerización el solvente se evapora, quedando

retenido en la estructura polimérica en su forma monomérica HX . La especie MX_2 simboliza el complejo metal-extractante y H^+ corresponde al protón que es liberado al medio acuoso producto de la reacción de intercambio catiónico. Los subíndices (MC) y (ac) hacen referencia a la superficie de la microcápsula en que permanece retenida la especie (extractante solo o como complejo) y a la solución acuosa, respectivamente.

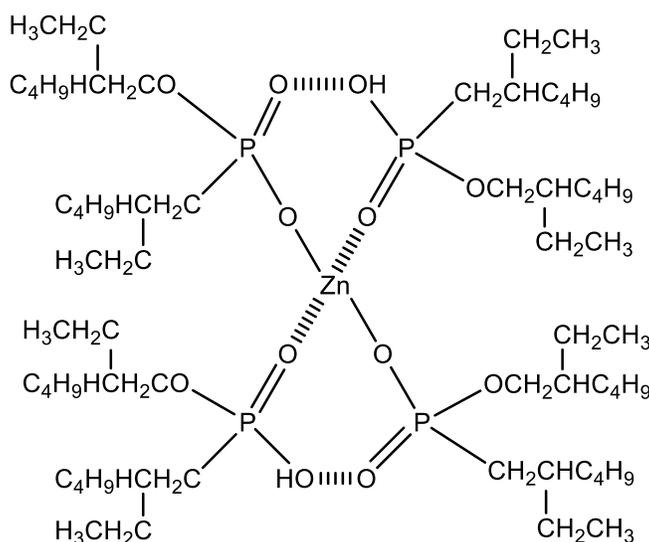


Figura 28 Estructura del complejo Zn(II)-PC-88A.

2.3.3.3 Adsorción de Cu(II) mediante microcápsulas con LIX 860 N-IC

Es también interés de esta Tesis estudiar la adsorción del ión Cu^{2+} desde soluciones acuosas mediante un adsorbente del tipo microcápsula polimérica contenedora del extractante quelante 5-nonilsalicilaldoxima (LIX 860 N-IC). Este extractante corresponde a uno específico para este ión y empleado en todas las plantas de extracción con solventes industriales que existen en el país. Su selectividad respecto a hierro, el contaminante más habitual en las soluciones de lixiviación de minerales oxidados de cobre es de

aproximadamente 4.000. Sin embargo, en muchos casos el ión Cu^{2+} se convierte en un contaminante que hay que remover al estar presente en bajas concentraciones que superan la norma ambiental de descarga a cuerpos de aguas continentales, que tornan poco factible su recuperación económicamente. El uso de MC se convierte en una buena opción para este fin. Se realizaron experimentos en las columnas continuas utilizando contenidos iniciales de Cu (II) variables entre 45 y 150 mg/L. En todos los casos se utilizó una columna de altura de 10 cm, a una velocidad de flujo de 4 mL/min. Los experimentos se efectuaron ajustando la acidez de la fase acuosa inicial a un pH 3,0.

De la Figura 29 a la Figura 34 se presentan los resultados experimentales obtenidos, donde las curvas continuas y/o punteadas representan los valores calculados por los modelos teóricos aplicados.

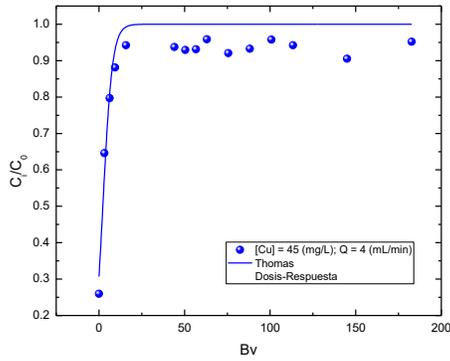


Figura 29 Remoción de [Cu(II)] = 45 (mg/L) con columna de 10 cm para modelos de Thomas y Dosis-Respuesta.

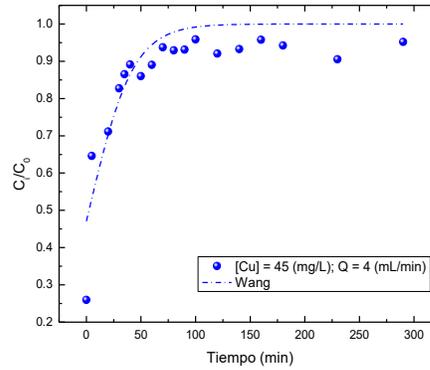


Figura 30 Remoción de [Cu(II)] = 45 (mg/L) con columna de 10 cm para modelo de Wang.

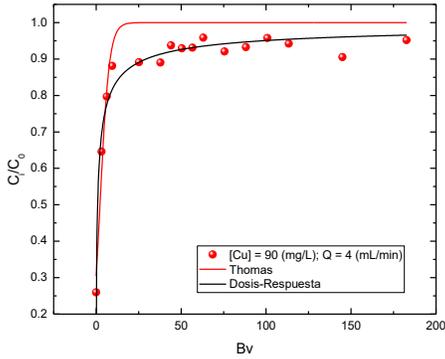


Figura 31 Remoción de [Cu(II)] = 90 (mg/L) con columna de 10 cm para modelos de Thomas y Dosis-Respuesta.

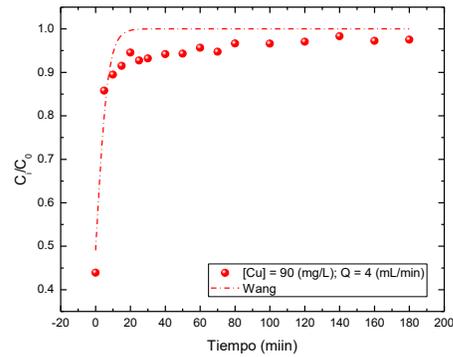


Figura 32 Remoción de [Cu(II)] = 90 (mg/L) con columna de 10 cm para modelo de Wang.

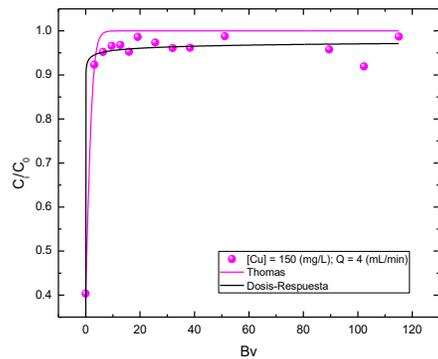


Figura 33 Remoción de [Cu(II)] = 150 (mg/L) con columna de 10 cm para modelos de Thomas y Dosis-Respuesta.

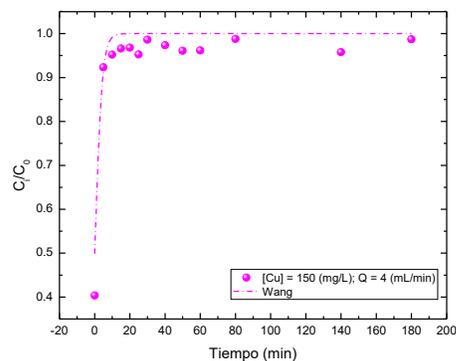


Figura 34 Remoción de [Cu(II)] = 150 (mg/L) con columna de 10 cm para modelo de Wang.

En primer término, es claro que la adsorción de este ión con las MC es muy rápida y cuantitativa, alcanzándose puntos de quiebres en las curvas a muy bajos valores de B_V y/o tiempo de proceso. Es obvio que las columnas se saturaron muy rápidamente al disponerse de una suficiente cantidad de cobre para ocupar los sitios activos disponibles para la adsorción. En la Tabla 12 se presentan los valores de los parámetros calculados para los modelos de Thomas y Dosis-Respuesta, y en la Tabla 13 los correspondientes a los parámetros calculados por el modelo de Wang.

Tabla 12 Columna de 10 cm empacada con MCEx/LIX 860 N-IC. Efecto de la concentración de cobre. Ajuste con modelos de Thomas y Dosis-Respuesta.

C_0 (mg/L)	q_0 (mg Zn/g MC)	k_{Th} (mL/min*mg)	R^2	χ^2	q_0 (mg/g)	ADR (--)	R^2	χ^2
45	12,57	0,0371	0,87768	0,00418	382	0,685	0,8099	0,0065
90	12,57	0,03774	0,82905	0,0054	718	0,622	0,82011	0,00568
150	8,0287	0,0277	0,93101	0,00156	0,00099	0,187	0,38182	0,01399

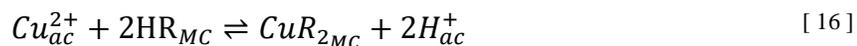
Tabla 13 Columna de 10 cm empacada con MCEx/LIX 860 N-IC. Efecto de la concentración de cobre. Ajuste con modelo de Wang.

C_0 (mg/L)	k_w	τ	R^2	χ^2
45	0,04918	2,36	0,7963	0,00589
90	0,2864	0,1324	0,83612	0,00262
150	0,47539	0,01325	0,92865	0,00175

Es notoria la especificidad del extractante quelante para este ion, siendo extraído muy rápidamente, en las condiciones bajas las cuales se realizaron los experimentos. Sin embargo, los valores de la Tabla 12 y Tabla 13 señalan que ninguno de los modelos teóricos aplicados ajustó bien los datos experimentales. Se observan valores de R^2 entre 0,38 y 0,93, los que señalan que en este caso deben considerarse otras condiciones que afectan la adsorción del metal con estas MC. Es probable que los modelos empleados no consideren fenómenos de

resistencia a la transferencia de masa o que limiten la reacción química entre el adsorbente y el adsorbato. Este punto en cuestión seguirá siendo analizado en un futuro próximo. Sin embargo, de las tablas se observa que las diversas constantes de los modelos aplicados aumentan con el incremento del metal en la fase acuosa, confirmando que esta variable afecta positivamente la cinética de transferencia de masa que regula el proceso global de adsorción. Análogamente, los tiempos de ruptura (τ) también decrecen con el contenido del metal en la fase acuosa, corroborando que un mayor contenido en la fase acuosa permite disminuir los tiempos de adsorción media. Queda de manifiesto sin embargo que, en el escalamiento del proceso a nivel industrial, el diseño de una columna de dimensiones apropiadas asegurará una adsorción cuantitativa del metal desde la fase acuosa a tratar.

Desde el punto de vista químico, la adsorción de cobre con estas MC sigue también un mecanismo de adsorción química (quimisorción), el cual también sería gobernado por efectos de transferencia de masa por difusión del metal hacia la superficie del adsorbente sólido. Al igual que en el caso de la adsorción de cinc con el extractante organofosforado embebido en la matriz polimérica, en estos experimentos también se midió un aumento del pH de equilibrio de los refinados resultantes, hecho que es indicativo también que la reacción química juega un papel importante en la cinética de adsorción, tal como se representa en la Ecuación [16].



donde HR representa el extractante hidroxímico y CuR_2 el complejo quelato formado en la superficie de la MC. A su vez, los subíndices ac y MC representan la fase acuosa y la fase sólida de la microcápsula, respectivamente. La reacción química presente en la Ecuación [16] requiere necesariamente que el ión metálico a extraer se encuentre en solución acuosa

como especie catiónica, lábil para ser extraída por LIX 860 N-IC. Efectivamente, este es el caso de la especiación de Cu(II) en soluciones acuosas en medio sulfúrico en este rango de pH. En la Figura 35, se presenta la estructura del complejo adsorbido. Independiente de cuál es el mecanismo controlador desde el punto de vista de la cinética del proceso, del punto de vista del equilibrio químico, se requerirá estequiométricamente de una suficiente cantidad del extractante en el lecho de microcápsulas en la columna, para poder alcanzar un alto grado de adsorción del metal en la solución acuosa a tratar.

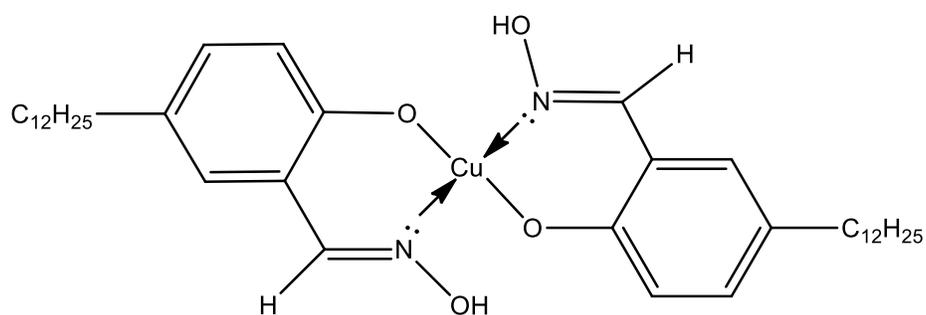


Figura 35 Estructura del complejo Cu-LIX 860 N-IC.

2.3.4 Estudio de la desorción de los metales desde las microcápsulas poliméricas

2.3.4.1 Estudios de desorción y reciclaje de microcápsulas contenedoras de cinc

Culminada la etapa de adsorción de Zn(II) con las MCEX/PC-88A, se procedió a lavarlas con agua destilada hecha circular en contracorriente (flujo descendente) durante 2 minutos a un flujo de 4 mL/min. Posteriormente se procedió a realizar la desorción del metal mediante cinco contactos sucesivos con 20 mL de una solución de H₂SO₄ de 150 g/L de concentración, empleando un flujo de 4 mL/min. El propósito de este experimento fue analizar la posibilidad de reciclar las mismas MC, tras su desorción del metal, a un nuevo ciclo de adsorción. La concentración del ácido sulfúrico en la solución de desorción

(retroextracción o *stripping*) se escogió en base a los resultados experimentales obtenidos en experimentos de extracción por solventes de cobre, similar además a las empleadas en las plantas SX industriales. El proceso culminó con un lavado a contracorriente de 2 minutos a un flujo de 4 mL/min con agua destilada para eliminar el exceso de acidez que pudiese haber quedado sobre la superficie de las MC. A continuación, se realizó una segunda adsorción, en condiciones experimentales similares a la primera.

El detalle de los experimentos realizados se resume en la Tabla 14.

Tabla 14 Experimentos de desorción de Zn(II) en columnas continuas.

Extractante en la MC	Altura columna (cm)	Concentración inicial del metal en la 1ª extracción (mg/L)	Concentración inicial del metal en la 2ª extracción (mg/L)
PC-88A	5	[Zn] = 50 - 140 - 240	[Zn] = 50 - 240
	10	[Zn] = 50 - 140 - 240	[Zn] = 50 - 240
	20	[Zn] = 50 - 240 - 480	[Zn] = 50 - 480

Las microcápsulas fueron previamente saturadas con el metal de acuerdo con lo indicado en la sección 2.2.4 de esta tesis.

A continuación, en las Figuras 36 a la 41 se presentan los resultados experimentales obtenidos durante la primera y la segunda adsorción (extracción) en experimentos realizados empleando las columnas de 5, 10 y 20 cm y contenidos de Zn(II) en la fase acuosa variable entre 50 - 480 mg/L.

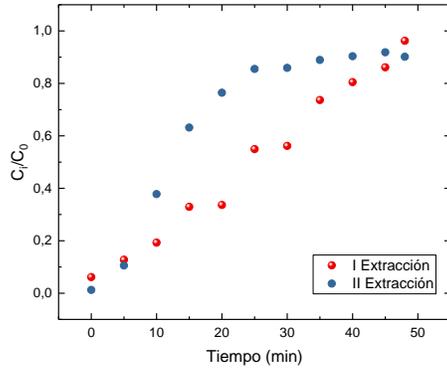


Figura 36 Adsorción continua de Zn(II) mediante MCEx/PC-88A. Columna 5 cm; $C_0 = 50$ (mg/L).

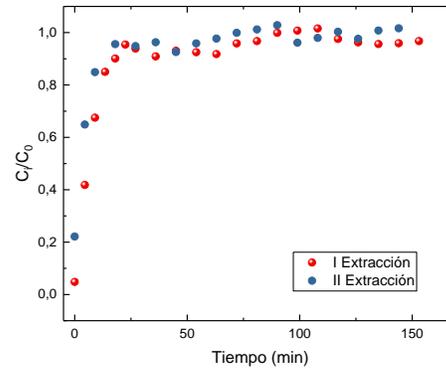


Figura 37 Adsorción continua de Zn(II) mediante MCEx/PC-88A. Columna 5 cm; $C_0 = 240$ (mg/L).

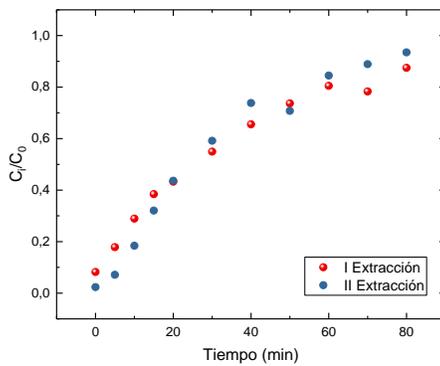


Figura 38 Adsorción continua de Zn(II) mediante MCEx/PC-88A. Columna 10 cm; $C_0 = 50$ (mg/L).

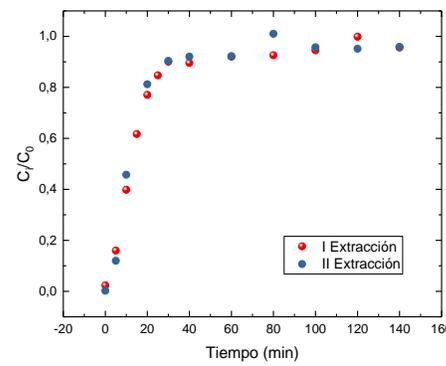


Figura 39 Adsorción continua de Zn(II) mediante MCEx/PC-88A. Columna 10 cm; $C_0 = 240$ (mg/L).

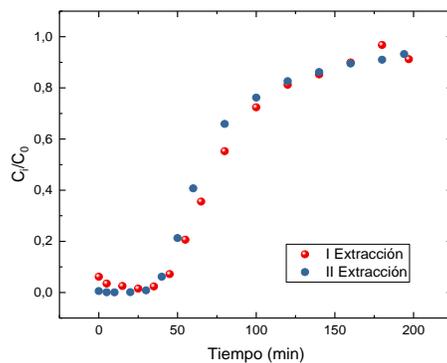


Figura 40 Adsorción continua de Zn(II) mediante MCEx/PC-88A. Columna 20 cm; $C_0 = 50$ (mg/L).

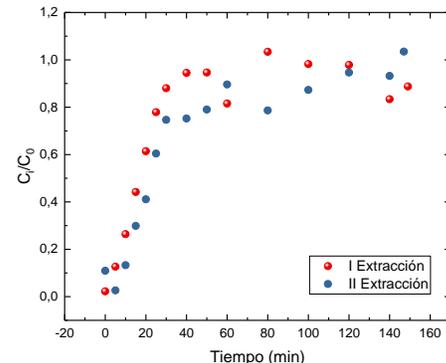


Figura 41 Adsorción continua de Zn(II) mediante MCEx/PC-88A. Columna 20 cm; $C_0 = 480$ (mg/L).

Se observa que la extractabilidad de las MC no disminuye después de cada ciclo extractivo, confirmándose que las soluciones fuertemente ácidas de retroextracción

empleadas son adecuadas para romper el complejo metal-extractante. Se aprecia en los seis gráficos que las curvas de la 1ª y la 2ª adsorción están prácticamente superpuestas y los puntos de quiebre de saturación de las columnas se ubican prácticamente al mismo tiempo. Además, de la resistencia a trabajar en condiciones severas de trabajo y lograr la recuperación del adsorbente en menos tiempo que el utilizado en la adsorción. La alta concentración del ácido en la solución de *stripping* no afecta química o mecánicamente la estructura polimérica de la microcápsula.

Se observa, al emplear las tres columnas de diferente altura, que la saturación de las mismas se alcanza más rápidamente mientras mayor es el contenido del metal en la fase acuosa, confirmando que bajo estas condiciones una mayor disposición de adsorbato satura más prontamente los sitios activos disponibles para la adsorción.

Con el propósito de explicar los resultados experimentales obtenidos durante ambas adsorciones, se procedió a analizarlos de acuerdo al modelo de Thomas, anteriormente explicado. Este modelo, que en general había explicado bien los resultados experimentales anteriores, al igual que el modelo de Dosis-Respuesta, tiene la particularidad que es sensible al caudal de circulación de fase acuosa en la columna. En la Tabla 15 se presentan los parámetros obtenidos al aplicar ambos modelos durante la 1ª y 2ª extracción.

Tabla 15 Parámetros de los modelos de Thomas y Dosis-Respuesta en la reutilización de las MCEx/PC-88A con [Zn] de 50, 240 y 480 (mg/L).

C_0 (mg/L)	Columna (cm)	q_0 (mg g ⁻¹ MC) (Thomas)	k_{Th} (mL/min*mg)	R^2 (Thomas)	χ^2 (Thomas)	q_0 (mg g ⁻¹) (DR)	adr (-)	R^2 (DR)	χ^2 (DR)	Adsorción
50	5	1479,4	0,00669	0,98313	0,00165	8187	2,283	0,9421	0,00568	1°
50	5	739,5	0,01308	0,94543	0,00618	4022	2,147	0,99325	0,000764	2°
50	10	447,46	0,00647	0,94791	0,0038	4898	1,576	0,97642	0,00125	1°
50	10	435,6	0,00924	0,94675	0,00591	2477	1,386	0,90301	0,00361	2°
50	20	280,67	0,01339	0,97632	0,00363	8080	1,217	0,97632	0,00173	1°
50	20	322	0,01166	0,97969	0,00318	8511	1,726	0,99009	0,0011	2°
240	5	855,8	0,00766	0,94514	0,00291	19654	2,011	0,98961	0,00109	1°
240	5	399,4	0,01019	0,96629	0,00126	18123	2,228	0,99149	0,00112	2°
240	10	984,6	0,00489	0,96722	0,00345	28196	3,587	0,99199	0,00123	1°
240	10	891,3	0,00625	0,96873	0,00412	32064	3,366	0,99723	0,00043	2°
480	20	1111	0,00281	0,99471	0,00069	21592	2,499	0,98115	0,00238	1°
480	20	1523	0,00221	0,93296	0,00785	63066	2,033	0,95242	0,00449	2°

Se observa que en general los dos modelos ajustaron relativamente bien los resultados experimentales obtenidos, tanto en la primera como en la segunda adsorción. Esto es confirmado por los valores determinados para χ^2 , que representa la diferencia entre el dato experimental y el dato calculado por el modelo.

2.3.4.2 Modelo de desorción de los metales desde las microcápsulas

Con el propósito de poder escalar los resultados obtenidos en columnas pequeñas como las empleadas en este estudio, hacia reactores de mayores dimensiones, se requiere intentar modelar los valores experimentales de cinética de desorción, de acuerdo a diferentes modelos que puedan interpretarlos ajustadamente. Estos modelos deben describir el comportamiento en estas columnas empacadas considerando que, la concentración del metal a remover desde las microcápsulas va variando en el tiempo y en el espacio al interior de la columna empacada. Es posible en función del tiempo, plantear balances de masa que den cuenta de la concentración del adsorbato (los iones metálicos en este caso) tanto en la fase líquida (la

solución de desorción) como en la fase sólida (las microcápsulas). Esta descripción debe dar cuenta del balance de masa del soluto adsorbido, el cual dependerá del mecanismo responsable de la adsorción y que puede estar controlada por la difusión del soluto hacia la solución de *stripping* o bien por la reacción química entre el metal y el agente de desorción constituida por la solución ácida. Dentro de los modelos de desorción revisados^{56,57}, el mejor ajuste lo presentó el siguiente modelo de desorción de primer orden⁵⁸, el cual se basa en la siguiente ecuación:

$$C(t) = \sum_{i=1}^n C_i e^{(-k_i \cdot t)} \quad [17]$$

en la cual $C(t)$ representa la concentración del metal remanente en las MC retenidas en la columna-reactor a tiempo t , C_i corresponde a la concentración inicial del metal en el sitio i de adsorción, representado en este caso por cada poro de la matriz polimérica de la MC. A su vez k_i representa la constante de velocidad de desorción aparente de los metales enlazados en el sitio i . Dicha ecuación asume que todos los iones metálicos serían desorbidos a $t = \infty$, lo que en la práctica efectivamente ocurrió. Es decir que, la $\sum C_i$ debe ser igual a la concentración inicial del metal en la MC.

La obtención del dato C_i se realizó mediante un experimento que permite cuantificar de manera total la cantidad de metal retenido por las MC dentro de una columna de vidrio. Para esto, se contactó un gramo de cada uno de los tipos de MC saturadas en el metal [PC-88A/Zn(II) y LIX 860 N-IC/Cu(II)] con 50 mL de ácido sulfúrico 6N, posibilitando así la migración total de los metales hacia dicha solución acuosa. En base a estos valores y a un balance de masa del metal en ambas fases, fue posible calcular en función del tiempo, el correspondiente valor de $C(t)$.

Desorción de Zn(II):

Estos experimentos fueron realizados empleando una velocidad de flujo de la solución de retroextracción en la columna de 12 mL/min. Se procedió a graficar estos datos de acuerdo al modelo cinético de desorción de primer orden establecido en la ecuación [17]. En la Tabla 16 se presentan los valores de la variación en el tiempo del volumen de solución colectada y de la concentración del metal en cada muestra. A su vez, en la Figura 42 se presenta el ajuste de los datos experimentales de desorción respecto a los calculados por el modelo teórico de primer orden, observándose un ajuste bastante bueno de los datos experimentales respecto a los valores descritos por el modelo teórico. Se obtuvo un valor de R^2 de 0,9624 y un error estándar para la constante cinética razonablemente bajo ($9,09 \cdot 10^{-4}$).

Tabla 16 Datos experimentales obtenidos en la desorción de Zn(II) desde MCEX/PC-88A.

Tiempo (min)	Volumen recolectado (mL)	[Zn(II)] en solución (mg/L)
0,5	6	8,8
1	12	27,38
5	60	123,13
10	120	144,2
20	240	163,13
40	480	170,94
60	720	174,32
100	1200	177,07
120	1440	177,69
180	2160	178,94

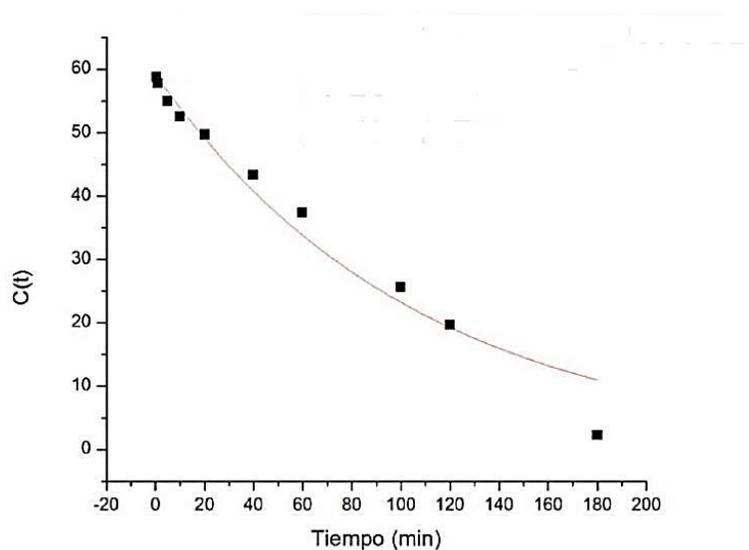


Figura 42 Cinética de desorción de Zn(II) desde las MCEX/PC-88A.

Desorción de Cu(II):

Estos experimentos fueron realizados empleando una velocidad volumétrica de la solución de desorción de cobre en la columna de 6 mL/min. En la Tabla 17 y en la Figura 43 se presentan los resultados obtenidos al aplicar el modelo de desorción de primer orden. En la Tabla 17, tal como en el caso anterior, se presentan los valores medidos del metal acumulados en la solución de desorción en función del tiempo.

Tabla 17 Datos experimentales obtenidos en la desorción de Cu(II) desde MCEX/LIX 860 N-IC.

Tiempo (min)	Volumen recolectado (mL)	[Cu(II)] en solución (mg/L)
0,5	3	518,25
1	6	526,7
5	30	545,81
10	60	555,36
20	120	567,25
40	240	574,76
60	360	575,12
100	600	578,85
120	720	580,73
180	1080	581,62

En la Figura 43 se aprecia un muy buen ajuste de los datos calculados por el modelo teórico y los valores experimentalmente observados, obteniendo un valor de R^2 de 0,96372 y un error estándar bajo para la constante cinética de $1,87 \cdot 10^{-4}$.

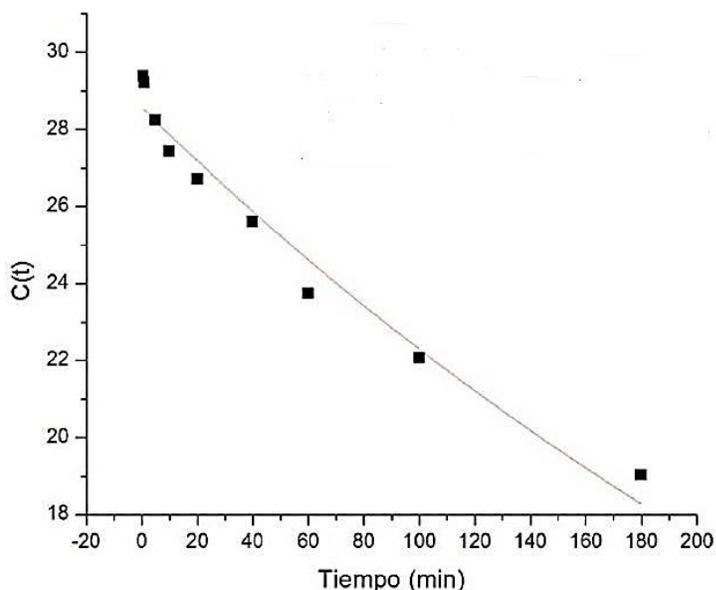


Figura 43 Cinética de desorción de Cu(II) en las MCEX/LIX 860 N-IC.

Se observa al comparar, la Figura 42 con la Figura 43, que el grado de desorción de cinc fue mayor que para cobre, quedando al final del proceso un contenido de Zn(II) mucho más bajo en las microcápsulas que en el caso de Cu(II). También se obtuvo para el caso de la desorción de cinc un valor de la constante cinética mayor.

2.4 Conclusiones

- ✓ La síntesis de las microcápsulas obtenidas resultó ser sencilla, eficiente y reproducible, tanto por el método químico, como por el método físico.
- ✓ La cuantificación del extractante encapsulado en las microesferas indicó que la inmovilización de ellos en las MC resultó ser eficiente, siendo ambos métodos sencillos y cuantitativos con rendimientos sobre el 85%.
- ✓ De las micrografías SEM se observa de forma clara que poseen una forma esférica y una superficie porosa. Las MCEx/PC-88A presentaron, en comparación a las MCEx/LIX 860 N-IC, mayores valores de área superficial y volumen de poro, confirmando la mejor actividad como adsorbentes que presentan las MC con el extractante organofosfónico.
- ✓ De los experimentos de adsorción en columnas continuas, para ambos iones metálicos, con las respectivas microcápsulas poliméricas, se observó que la adsorción es cuantitativa y afectada por el tamaño de la columna, la concentración del metal en la solución acuosa y la velocidad de flujo de esta fase en la columna.
- ✓ Se intentó explicar los resultados experimentales de adsorción mediante modelos teóricos válidos para experimentos en columnas continuas. De ellos, los mejores ajustes se observaron con los modelos de Dosis-Respuesta y Thomas.
- ✓ De los estudios experimentales de desorción se desprende que las MCEx/PC-88A no pierden su capacidad de adsorción después de un primer ciclo de regeneración. Las curvas de quiebre y los puntos de ruptura de dichas curvas se mantienen prácticamente en los mismos valores de la primera extracción.

- ✓ De los estudios cinéticos de desorción se puede concluir que la rapidísima desorción de ambos iones metálicos desde las microcápsulas sigue un modelo cinético de primer orden dependiente fuertemente del contenido del metal remanente en el adsorbente.
- ✓ Como conclusión global podemos establecer que estos adsorbentes, del tipo microcápsulas poliméricas contenedoras de extractantes no específicos, permitirían no sólo remover, sino también recuperar iones metálicos valiosos al emplear los extractantes adecuados y en las condiciones experimentales recomendadas en cada caso.

Capítulo 3: Silicatos de calcio nanoestructurados y modificados con Mg y Al

3.1 Introducción

Los hidratos de silicatos de calcio nanoestructurados (NanoCSH) son adsorbentes que corresponden a sólidos inorgánicos, que poseen una altísima área superficial variable alrededor de varios cientos de m^2/g y que poseen en su nanoestructura iones o grupos funcionales que les permiten ser eficaces removedores de forma simultánea tanto de algunos aniones como cationes^{59, 60}. Mediante análisis espectroscópicos se ha determinado que la estructura de este tipo de silicato de calcio está relacionada con la especie mineral wollastonita. Están constituidos por una columna de platos de nano-tamaño que consiste en tetraedros con iones calcio y grupos silanoles presentes en sitios de unión en la superficie de los platos y que tendrían un grosor de 5-10 nm y un diámetro menor a 100 nm formando nano-partículas con poros de diámetro variable. Los grupos silanoles reaccionarían con los iones metálicos formando compuestos del tipo hidróxidos en su superficie, pudiendo también reaccionar con varios aniones a través de los iones Ca(II) ^{61, 62}. En esta Tesis se procedió adicionalmente a modificarlos químicamente, mediante reemplazo de una fracción de los átomos de calcio por átomos de magnesio y aluminio, con el propósito de mejorar su afinidad como adsorbentes de determinadas especies iónicas.

Los silicatos de calcio nanoestructurados del tipo hidratos fueron sintetizados mediante un método sencillo, de bajo costo y con claras proyecciones de aplicación industrial. Si bien este estudio está concentrado en el tratamiento de aguas de mina del tipo drenajes ácidos, su empleo potencial se extiende también al tratamiento de muchas soluciones acuosas residuales de procesos industriales incluyendo las de plantas minero-metalúrgicas, todas las cuales

constituyen matrices acuosas químicas altamente contaminadas con distintas especies iónicas.

Efectivamente, en la preparación de los silicatos de calcio nanoestructurados, se emplean reactivos o insumos industriales tan comunes como; cal (CaO) o hidróxido de calcio, y silicato de sodio o vidrio soluble, todos ellos de bajo costo.

Ca(OH)₂ se produce a gran escala y es fácil de manejar, empleado en muchas aplicaciones industriales. Una de ellas es su utilización como floculante y neutralizante en tratamiento de aguas residuales⁶³. Otra aplicación es en la industria del papel, donde se utiliza en la producción de hidróxido de sodio⁶⁴. Mientras que el Na₂SiO₃ es común de emplearlo en la industria de adhesivos, detergentes, cementos⁶⁵, anticorrosivos, bases de catalizadores, defloculadores, zeolitas⁶⁶, etc.

En la actualidad, el uso de nano-materiales en ciencia y tecnología se ha ampliado por sus variadas aplicaciones en tan distintos campos, como la descontaminación de aguas⁶⁷, como catalizadores⁶⁸ y en medicina⁶⁹. Específicamente respecto a la síntesis de silicatos de calcio nanoestructurados y sus aplicaciones, uno de los autores que más la han desarrollado es el Dr. Thomas Borrmann de la Universidad de Victoria en Wellington, Nueva Zelanda, quién es co-investigador extranjero del grupo de Hidrometalurgia de nuestra Facultad y del proyecto Fondecyt bajo el cual se desarrolla esta Tesis en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de nuestra unidad^{70, 71}.

Los hidratos de silicatos nanoestructurados se sintetizarán mediante la reacción de silicato de sodio líquido con hidróxido de calcio disgregado en HCl y bajo intensa condición de agitación mecánica, generándose en forma muy rápida un precipitado granular fácil de separar del medio de reacción mediante filtración y decantación. Las modificaciones estructurales propuestas se realizarán mediante introducción de magnesio y aluminio,

empleando en la síntesis respectiva $Mg(OH)_2$, PAC (hidroxicloruro de aluminio) y $NaAlO_2$. Pruebas exploratorias de estos silicatos de calcio modificados con $Mg(II)$ y $Al(III)$ indican que permitirían mejorar su capacidad adsorbente de ciertos aniones y iones metálicos específicos como iones fosfatos, iones amonio y iones sulfato. Los primeros experimentos se llevaron a cabo en reactores que operan en discontinuo (batch).

Los NanoCSH poseen una estructura tetraédrica del tipo SiO_4^{4-} y tienen una gran capacidad adsorbente que se basaría en su gran área específica dado su nano-tamaño, la naturaleza porosa y rugosa de la superficie, y también en su estructura química, que por una parte dispondría de una gran fracción de grupos hidroxilados y del tipo polisilanoles, los cuales se constituyen en sitios de enlace para metales pesados divalentes como $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$, entre otros, tal como se observa en la estructura de la Figura 44⁷².

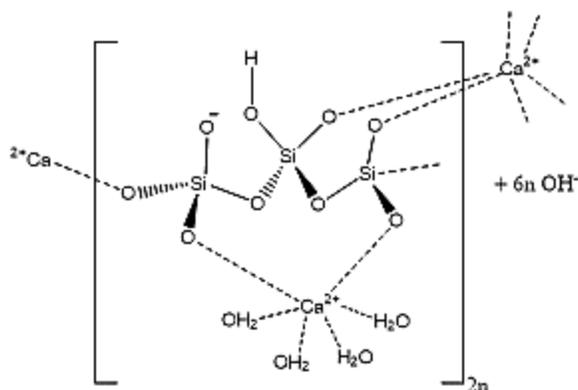
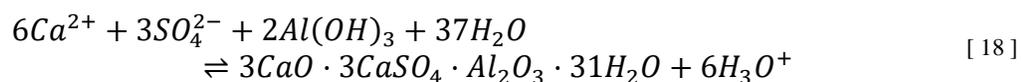


Figura 44 Estructura del silicato de calcio nanoestructurado.

Sin embargo, así como los grupos hidroxilos asociados a los grupos polisilanoles le permiten adsorber especies catiónicas mediante la formación de especies hidroxiladas, la presencia de los átomos de $Ca(II)$ le permitirían remover variadas especies aniónicas tales como fosfato, arseniatos o incluso sulfatos. Los átomos de calcio y los otros insertados mediante modificación química (Mg , Al) le permitirían reaccionar con dichas especies

aniónicas mediante la formación de sales muy insolubles y estables del tipo fosfatos, arseniatos o sulfatos de calcio. Por ejemplo, con fosfatos, la reacción de los silicatos de calcio modificados con Mg permitiría la formación de compuestos del tipo apatita ($\text{Ca}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$), insolubles en medio acuoso.

En el tratamiento de iones sulfatos desde soluciones ácidas de mina se propuso, en base a resultados de estudios preliminares, su remoción mediante NanoCSH modificados o coadyuvados con aluminio, en particular mediante el empleo de poli-hidroxicloruro de aluminio (PAC), que da lugar a la formación de la especie estable etringita, que corresponde a una sal básica sulfatada de calcio y aluminio, cuyos resultados nos han indicado una remoción mucho mejor a la lograda sólo con cal, que es incompleta. Teóricamente, en un medio altamente básico ($\text{pH} \geq 11,5$), la mezcla de calcio y aluminio hace posible la formación de etringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 25\text{H}_2\text{O}$) de acuerdo a la ecuación [18]⁷³:



La etringita producida en base a NanoCSH genera precipitados estables y granulares, fáciles de separar de la solución tratada, solucionando así una de las dificultades adicionales de remoción con cal, que conduce a precipitados coloidales difíciles de filtrar. La norma chilena permite un máximo de descarga de este anión SO_4^{2-} en aguas residuales de origen industrial a cuerpos de aguas receptores de 1,0 (g/L), límite que es excedido normalmente en drenajes ácidos de mina y en aguas residuales de plantas metalúrgicas.

Una de las mayores complejidades en el manejo de aguas de mina es el material particulado fino que contienen suspendido, la mayor parte de él es del tipo coloidal de difícil

decantación. Los silicatos de calcio modificados o no al emplearlos como adsorbentes generan precipitados granulares, que además permiten mediante su adsorción superficial, la remoción de una alta fracción de este material coloidal incluyendo especies del tipo de partículas de hematita fina, magnetita, arcillas e hidróxidos metálicos, muy difíciles de separar mediante técnicas convencionales de decantación, filtración o centrifugación. Dado el bajo costo de preparación de los silicatos nanoestructurados, estos una vez que han sido utilizados como adsorbentes, pueden ser desechados y dispuestos en forma segura dada la estabilidad química y mecánica que presentan, lo que constituye una ventaja adicional al tratamiento de aguas de mina mediante cal o NaOH.

Todas éstas características de los silicatos nanoestructurados permiten plantear que en sus mecanismos como adsorbente de las especies contaminantes existentes en aguas de mina, podría ser gobernado por fenómenos de adsorción física (fisisorción) como química (quimisorción), regidos tanto en sus aspectos de equilibrio, cinéticos y termodinámicos, como por los fenómenos difusivos de las especies hacia los adsorbentes o por las reacciones químicas que sufrirían con los grupos funcionales de él en su superficie.

3.2 Parte experimental

3.2.1 Síntesis de silicatos de calcio nanoestructurados

3.2.1.1 Síntesis de silicatos de calcio nanoestructurados sin modificar

La síntesis de todos los adsorbentes a utilizar en la presente Tesis se realizaron mediante un método sencillo que emplea materias primas de bajo costo. En particular, la preparación del adsorbente silicato de calcio nanoestructurado sin modificar (NanoCSH), se realizó en base a la reacción entre una solución de Na_2SiO_3 con $\text{Ca}(\text{OH})_2$. En una primera

etapa, en un reactor dotado de agitación mecánica y control de velocidad (rpm), por cada 10 g Ca(OH)_2 se agregaron 100 mL de agua destilada, con una agitación de 600 rpm, procediendo a continuación a agregar gradualmente 10 mL de una solución de HCl 33% para permitir la disgregación del hidróxido de cal, manteniendo siempre una intensa agitación y teniendo cuidado de lavar y arrastrar los sólidos acumulados en la pared y en el agitador con un mínimo de agua hacia el seno de la suspensión. A continuación, se agregó a la mezcla anterior muy rápidamente una solución de silicato de sodio suficiente hasta formar 200 mL de solución, provocándose la inmediata precipitación de los silicatos nanoestructurados. La agitación durante esta etapa se mantuvo a 2.000 rpm durante 5 minutos. Posteriormente, se procedió a reducir la velocidad de agitación a 1.500 rpm la cual se mantuvo durante 2 horas, para luego proceder a detener la agitación y dejarla decantar durante 12 h. Finalmente se filtró y lavó el producto obtenido, utilizando etanol al 95% hasta obtener una torta húmeda. El sólido se secó a 110 °C hasta alcanzar un estado de polvo impalpable⁷⁴⁻⁷⁶.

3.2.1.2 Síntesis de silicatos de calcio nanoestructurados modificados con magnesio

Con el fin de enfatizar la remoción de aniones fosfatos, sin perder la capacidad de los silicatos de remover otras especies contaminantes, se propuso en el anteproyecto de este trabajo de investigación la modificación de los silicatos de calcio con magnesio (NanoCSH-Mg), la cual se realizó empleando el reactivo Mg(OH)_2 . La síntesis se llevó a cabo siguiendo el mismo método ya reportado anteriormente para la preparación de los NanoCSH sin modificar. El reemplazo de los átomos de calcio por los de magnesio se realizó de tal forma de mantener siempre una composición constante de Ca y Mg de 0,2 moles. Por ejemplo, para el reemplazo del 30% de los átomos de calcio por magnesio, se agregan 0,14 moles de Ca(OH)_2 y 0,06 moles de Mg(OH)_2 .

La preparación consistió en agregar la masa establecida de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en un volumen suficiente de agua destilada manteniendo una agitación de 600 rpm, mientras se adicionaban 10 mL de HCl 33% para la dispersión de los reactivos. A continuación, se agregó la solución de Na_2SiO_3 procediéndose a arrastrar los sólidos formados en la pared interna del reactor con agua destilada hacia el seno de la solución, hasta completar un volumen final de 600 mL. Esta etapa se realizó de forma muy rápida, dado que la precipitación es instantánea. La mezcla se mantiene fuertemente agitada durante 5 minutos a una velocidad de 2.000 rpm, utilizando un agitador mecánico de hélice de 4 hojas, para luego bajar la velocidad a 1.500 rpm hasta completar dos horas de agitación. Finalmente, la mezcla resultante se dejó reposar durante 12 horas, para luego filtrarla al vacío y lavarla con etanol de grado técnico. También es importante que la torta se mantenga húmeda, y que no se seque, para evitar que durante la filtración se pueda producir la ruptura de la estructura silicatada. El secado del producto se extendió durante 24 horas a una temperatura de 110 °C.

3.2.1.3 Síntesis de silicatos de calcio nanoestructurados modificados con aluminio

Con el propósito selectivo de remover particularmente iones sulfatos desde las aguas de mina, se propuso modificar los silicatos de calcio nanoestructurados con aluminio, conducentes a la formación de la sal insoluble etringita.

En forma similar a la modificación con magnesio (3.2.1.2), esta modificación se realizó reemplazando parte de los contenidos de Ca del adsorbente por átomos de aluminio. Se utilizó como fuente de este elemento poli-hidroxiclورو de aluminio (PAC) o NaAlO_2 . Se estudió la incorporación de aluminio en distintos porcentajes de reemplazo de calcio, determinándose que el adsorbente con mejores características es aquel que posee un 20% de Al, para el caso

de PAC, y de 50% de Al para el reemplazo con NaAlO_2 . El resto del proceso de síntesis empleado en esta parte del estudio es similar al descrito en las secciones anteriores.

3.2.2 Caracterización química y física de los silicatos de calcio modificados y sin modificar

3.2.2.1 Análisis químico de los adsorbentes silicatados

Con el propósito de conocer la composición de magnesio y calcio presente en los tres tipos de adsorbentes de NanoCSH, ya sean modificados o sin modificar, se realizó una digestión ácida que no requirió de temperatura. En un matraz Erlenmeyer se agregaron 50 mg de cada adsorbente (NanoCSH, NanoCSH-Mg y NanoCSH-Al) y luego se le agregaron 25 mL de HCl 37%. Se dejó la mezcla en reacción y reposo bajo campana hasta la completa disolución del sólido. Seguidamente, la solución resultante se diluyó en un matraz de aforo de 500 mL, para finalmente ser analizado por espectrofotometría de absorción atómica de llama.

3.2.2.2 Estabilidad química de los adsorbentes

Con el propósito de estudiar la estabilidad de los adsorbentes preparados bajo diferentes condiciones de acidez, es decir estudiar su posible disolución o degradación química y física, se realizaron experimentos en los cuales se contactaron los compuestos NanoCSH modificados con 30% Mg y 20% Al (proporciones establecidas como las más adecuadas durante la etapa de síntesis) y NanoCSH sin modificar, con soluciones acuosas en medio sulfúrico cuyos pH iniciales variaron entre 1,0 y 6,0. Las soluciones refino resultantes fueron analizadas después de 24 horas de contacto, previa filtración, de forma de medir los contenidos no deseados de Ca y Mg disueltos en ellas.

3.2.2.3 Micrografías SEM de los silicatos de calcio modificados y sin modificar

Continuando con la caracterización de los adsorbentes, pero esta vez de su caracterización física y morfológica, muestras de los silicatos de calcio nanoestructurados y sus modificaciones se sometieron a análisis mediante microscopía de barrido electrónico (SEM), empleando un equipo Marca FEI, modelo INSPECTOR F50, el cual permitió determinar la forma y aspectos de estructura de los compuestos obtenidos, siguiendo un procedimiento habitual de recubrimiento previo con oro o carbón de las muestras antes del análisis para minimizar el efecto de carga superficial.

3.2.2.4 Análisis de porosimetría y tamaño de partícula de los silicatos de calcio modificados y sin modificar

El área superficial específica se determinó para todos los NanoCSH y sus modificaciones, usando el método de sorptometría de N₂ a presión normal empleando un equipo Quantachrome Nova 1200, mientras tanto que el tamaño de partícula fue determinado en un equipo Malvern Mastersizer HYDRO 2000 MU.

3.2.2.5 Difracción de rayos X

Debido a la estructura que poseen los adsorbentes silicatados, se procedió a realizar mediciones para determinar el carácter cristalino o amorfo de ellos con un Difractómetro de Rayos X, marca BRUKER D8 ADVANCE, con un detector lineal Linx Eye, para muestras policristalinas, que posee software analizador de datos Diffract Plus 2005. Longitud de onda utilizada: $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, correspondiente a un nodo de Cu.

3.2.2.6 Análisis infrarrojo con transformada de Fourier

En particular, muestras de silicatos de calcio nanoestructurados modificados con aluminio fueron sometidas a análisis infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) mezclando y moliendo el sólido adsorbente con KBr para la medición en un equipo Bruker-FTIR IFS 55 en un rango de trabajo de 400 – 4.000 cm^{-1} .

3.2.3 Experimentos de adsorción desde soluciones acuosas utilizando los adsorbentes silicatados

Se realizaron múltiples experimentos de adsorción de diferentes especies iónicas habitualmente encontradas en aguas de mina, con los adsorbentes preparados en esta Tesis. Se revisaron también el efecto de las principales variables que afectan el proceso de adsorción.

En términos generales, los experimentos consistieron en contactar una determinada masa de adsorbente con soluciones acuosas contenedoras de las especies iónicas a remover, que simulan aguas ácidas de mina del tipo DAM (Capítulo 1), en un agitador orbital provisto de un baño termorregulado para el control de la temperatura del proceso, durante 24 horas. Los experimentos fueron realizados en todos los casos en duplicado. Concluido el experimento, se procedió a filtrar el adsorbente “cargado” con las especies iónicas removidas de la solución acuosa refina resultante. Finalmente, se procedió a determinar en ellas, la concentración de las especies contaminantes que quedaron sin ser adsorbidas y su pH de equilibrio. Mediante balance de masa, se determinó el contenido de los contaminantes removidos por los adsorbentes. A continuación, se detallan los experimentos realizados.

3.2.3.1 Experimentos de adsorción con silicatos de calcio nanoestructurados modificados con magnesio (NanoCSH-Mg)

En esta sección se realizaron experimentos de adsorción de iones cadmio e iones fosfatos. Las pruebas de extracción de cadmio se realizaron con soluciones acuosas cuyos pH iniciales se ajustaron en los valores 2,5, 5,0 y 7,0, todas las cuales contenían 100 mg/L de Cd(II). En particular se emplearon silicatos de calcio modificados con magnesio, NanoCSH-Mg, cuyos contenidos de magnesio se varió entre el 5-60% de este elemento. Complementariamente, se realizaron experimentos de adsorción de cadmio empleando los silicatos modificados en diferentes proporciones, pero variando la concentración inicial de cadmio en la solución acuosa de alimentación. Estos experimentos se realizaron con una solución acuosa de pH inicial 3,0.

Con el mismo sentido, se realizaron pruebas de remoción para el anión fosfato desde soluciones cuyo contenido inicial era de 1 g/L, con un pH inicial de la solución acuosa de 3,0. Estos experimentos fueron también realizados empleando los silicatos de calcio modificados en distintas proporciones con magnesio. Todos los experimentos de adsorción de iones Cd(II) y de fosfatos se realizaron contactando 25 mL de solución de alimentación y una masa de adsorbente de 200 mg.

La presencia y concentración de iones fosfatos en aguas de mina está asociada a la composición de los minerales existentes y/o que se explotan. En este sentido, es importante revisar la adsorción de las especies iónicas a remover en función de la acidez de la solución acuosa a ser tratada. Se diseñaron varios experimentos ajustando la concentración inicial de este anión en 150 mg/L, 2,5 g/L y 5 g/L, y variando el pH inicial entre 2,0 y 6,0.

Complementariamente, al variar su contenido en el agua de mina, se puede establecer la capacidad de carga del adsorbente bajo muy diferentes condiciones.

Junto a los iones fosfatos, es posible encontrar en muchas aguas de mina, como en riles industriales, contenidos importantes de ion amonio cuyo origen en ellas depende de la composición del mineral y del suelo en las zonas mineralizadas y de los sustratos utilizados en las síntesis industriales. El vertimiento conjunto (fosfatos e iones NH_4^+) en aguas continentales superficiales puede llegar a provocar el fenómeno de eutroficación, el cual es el responsable de la multiplicación incontrolada de algas o especies vegetales en ellas. Este hecho conduce a la eutroficación de las aguas por el alto consumo de oxígeno que las especies vegetales demandan, afectando la biota y la estética de las aguas.

Con tal propósito se diseñaron una serie de experimentos de adsorción de iones fosfatos en presencia de contenidos variables de amonio en la solución acuosa. Se midieron las capacidades de carga “ q ”, expresada en mg o mmoles de las especies removidas por cada gramo de adsorbente utilizado, y se midieron también los % de remoción de iones PO_4^{3-} con los diferentes silicatos de calcio nanoestructurados modificados con Mg.

3.2.3.2 Experimentos de adsorción con silicatos de calcio nanoestructurados modificados con aluminio (NanoCSH-Al)

Los experimentos de remoción de sulfatos con NanoCSH-Al 50%, empleando como fuente de modificación el reactivo NaAlO_2 , se realizaron en reactores discontinuos (*batch*) de 100 mL provistos de un agitador orbital a 110 rpm durante 24 horas. Estos experimentos se realizaron empleando una solución acuosa de pH inicial 3,0 y un contenido de sulfato de 2 g/L. En estos experimentos se varió, con el propósito de estudiar el efecto de la masa de adsorbente sobre el grado de adsorción del adsorbato, la masa de NanoCSH-Al 50% en un

rango variable entre 0,8 a 5 gramos de adsorbente por cada 50 mL de solución. Adicionalmente se realizaron otros experimentos de iones sulfatos manteniendo constante la cantidad del adsorbente variando el volumen de solución acuosa contactada.

Respecto a los experimentos de adsorción de iones sulfatos realizados con el silicato de calcio modificado al 20% con hidroxiclорuro de aluminio, estos se realizaron variando la cantidad de adsorbente, en un rango entre 100 y 500 mg de NanoCSH-Al 20% contactados con una solución acuosa de pH 4,0 y que contenía 2 g/L de SO_4^{2-} . Se revisó también con este adsorbente su comportamiento a diferentes pH (2 a 6), empleando soluciones acuosas con contenidos de sulfatos de 2 g/L y una cantidad de adsorbente de 200 mg.

3.2.3.3 Experimento de adsorción mediante silicatos de calcio nanoestructurados (NanoCSH)

Los experimentos de adsorción se complementaron con pruebas de remoción conjunta de iones sulfatos y iones Cu(II), pero empleando silicatos de calcio nanoestructurados sin modificar (NanoCSH). Se intentaba comparar la capacidad de remover iones contaminantes de soluciones acuosas con los silicatos originalmente sintetizados con aquellos modificados con Mg y Al.

En estos experimentos, la concentración inicial de SO_4^{2-} en la fase acuosa fue de 1,2 g/L, es decir siempre por sobre el valor de la norma de descarga de aguas de mina a cuerpos de aguas continentales o marinas. Se estableció un pH en la fase acuosa de 4,0. Como adsorbente, se prepararon diferentes mezclas de NanoCSH y policloruro de aluminio, manteniendo la cantidad de masa constante en 800 y 1.600 mg. Las proporciones que se utilizaron de PCA:NanoCSH fueron: 1:1 – 1:2 – 2:1 – 3:1 – 1:3, realizando también experimentos de control empleando sólo PCA y NanoCSH, por separado.

Se hicieron también en forma complementaria otros estudios de adsorción con la mezcla Nano:PAC 1:1. En estudios anteriores, la remoción de iones sulfatos con NanoCSH había sido incompleta desde el punto de vista de la norma ambiental, si bien una alta proporción del anión era removida. En concreto, se estudió el avance de la adsorción de SO_4^{2-} en el tiempo, empleando una solución acuosa de pH inicial 3,0 y cuyas concentraciones iniciales fueron ajustadas en 3 g/L de SO_4^{2-} , 200 mg/L de Cu(II), 100 mg/L de Zn(II).

Finalmente, se realizaron experimentos adicionales para medir la capacidad de adsorción de iones metálicos del adsorbente NanoCSH, para lo cual se utilizó como referente la adsorción de Cu(II). En este mismo sentido, en cada experimento se procedió a medir la liberación de Ca(II) a la solución refino, como producto del intercambio catiónico en la adsorción de Cu(II), mecanismo que gobernaría la adsorción de iones metálicos bivalentes.

3.2.4 Estudios de equilibrio y cinética de adsorción

El estudio de aspectos de cinética y equilibrio de adsorción es absolutamente necesario para poder completar la habilidad como adsorbentes de ciertos compuestos o mezclas de compuestos y necesariamente para poder escalar el proceso a escala piloto e industrial propiamente tal. Así, por ejemplo, si un determinado adsorbente presenta una lenta cinética de remoción de algún contaminante desde una fase acuosa o bien el equilibrio no está completamente desplazado hacia la retención del adsorbato en él, o se establecen bajas capacidades de carga “ q ”, el escalamiento del proceso no tendría sentido. Es por esto que se incluyen en esta Tesis, algunos de los tantos experimentos de equilibrio y cinética de adsorción que se realizaron con los adsorbentes sintetizados frente a algunos de los adsorbatos estudiados.

3.2.4.1 Equilibrio y cinética de adsorción de iones fosfatos con silicatos de calcio nanoestructurados modificados con 30% de magnesio

Con el propósito de conocer el comportamiento de **equilibrio de adsorción** de este adsorbente, se realizaron varios experimentos de equilibrio de adsorción de iones PO_4^{3-} en los cuales se varió la concentración de este anión en las soluciones acuosas en un rango entre 0,25 a 15 g/L, manteniendo constante la masa del adsorbente y la acidez de la fase acuosa inicial a pH 3,0. Todos estos experimentos fueron realizados en *batch* a 25°C, en el agitador orbital con baño termorregulado durante 24 horas, tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción. Finalizado el experimento, los sólidos adsorbentes fueron separados mediante filtración. Igualmente, se realizaron con este adsorbente, pruebas de equilibrio de adsorción de iones fosfatos en presencia de 500 mg/L de ion NH_4^+ , siguiendo el mismo procedimiento recién explicado. Se realizaron también experimentos de **cinética de adsorción** de iones PO_4^{3-} con este adsorbente, midiéndose la variación del grado de adsorción en el tiempo, empleando dos concentraciones iniciales distintas del anión, 200 y 2.000 mg PO_4^{3-} /L, en experimentos realizados a pH 3,0.

3.2.4.2 Equilibrio y cinética de adsorción de iones sulfatos con silicatos de calcio nanoestructurados modificados con 20% de aluminio

En forma análoga a los experimentos explicados en el punto anterior, se efectuaron experimentos de **equilibrio de adsorción** de iones sulfatos con NanoCSH modificados con 20% aluminio, empleando para la modificación PAC. Los experimentos se realizaron variando la concentración de sulfato entre 200 y 4.000 mg/L, a pH 4,0, utilizando 300 mg del adsorbente. Todos los experimentos se realizaron en duplicado, extendiéndose los experimentos hasta por 24 horas. También se realizaron experimentos de **cinética de**

adsorción de sulfato, empleando soluciones acuosas de pH inicial 4,0 y con concentraciones iniciales SO_4^{2-} de 200 y 1.200 mg/L, estudiando la variación del contenido de este anión en la solución acuosa en función del tiempo. Igualmente, se realizaron estudios de cinética de adsorción de Cu(II) y Cd(II) desde una matriz acuosa de pH 3,0 que simula un drenaje ácido de mina (DAM), y en las cuales se ajustó el contenido de estos iones metálicos en 100 mg/L.

3.2.5 Experimentos termodinámicos de adsorción con silicatos de calcio nanoestructurados (NanoCSH)

Con el objetivo de obtener información respecto a resultados de estudios termodinámicos durante el proceso de adsorción, se realizaron por un lado un conjunto de experimentos de **equilibrio termodinámico** de adsorción de Cu(II) con el adsorbente NanoCSH sin modificar. El estudio involucró la variación de dos variables, la temperatura del proceso y la concentración de la especie a remover. Se estudió un rango de concentración de cobre variable entre 100 mg/L y 10.000 mg/L, en soluciones acuosas de pH inicial 3,0 empleando una masa de adsorbente de 200 mg y un tiempo de contacto entre el adsorbente y la solución acuosa a descontaminar de 2 horas. Se varió el rango de temperatura del proceso entre 25 °C y 80 °C, midiéndose en todos los casos el pH de equilibrio de las muestras obtenidas, como así también la concentración del ion metálico en cada uno de los refinados resultantes.

Complementariamente, se realizó un conjunto de experimentos de **cinética de adsorción de Cu(II) en función de las temperaturas** del proceso en el mismo rango indicado anteriormente y en experimentos que se extendieron entre 2 minutos y 24 horas, empleando una solución acuosa ácida, cuya concentración de Cu(II) fue ajustada en dos valores diferentes, 250 y 2.500 mg/L, y su acidez ajustada en un pH 3,0.

3.3 Resultados y discusión de adsorción con silicatos de calcio nanoestructurados modificados y sin modificar

3.3.1 Síntesis de silicatos de calcio nanoestructurados modificados y sin modificar

Tal como se indicó en la parte experimental de este capítulo (3.2.1), se llevaron a cabo las síntesis de los silicatos de calcio nanoestructurados sin modificar (NanoCSH), modificados con distintos porcentajes de magnesio (NanoCSH-Mg) y modificados con aluminio (NanoCSH-Al), en este caso modificados con dos fuentes de aluminio distintas (PAC y NaAlO_2). En particular, la síntesis de NanoCSH es de alta eficiencia y reproducible, obteniéndose normalmente rendimientos superiores al 80%, e incluso superiores al 90%. El producto obtenido es un sólido de color blanco, de tamaño muy pequeño, prácticamente impalpable y que después de secarlo conviene mantenerlo resguardado de absorción de humedad ambiente.

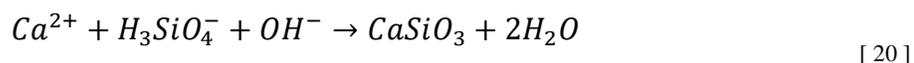
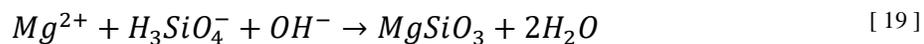
Respecto a la preparación de los **silicatos de calcio nanoestructurados modificados con magnesio** la síntesis se llevó a cabo siguiendo prácticamente el mismo procedimiento empleado en la síntesis de los silicatos sin modificar, salvo el reemplazo de átomos de Ca por los de Mg. La cantidad de reactivos utilizados aparece en la Tabla 18, así como también la cantidad obtenida del adsorbente modificado con magnesio, y su rendimiento promedio. Se puede apreciar que las síntesis se llevaron a cabo por duplicado, y que, al comparar los gramos obtenidos a través de la desviación estándar, su valor es bajo, $\pm 0,6$ g (%C.V. = 2,9%). En todos los casos, estos valores corresponden a contenidos en masa de Ca y Mg (iones gramos), no de la sal o el hidróxido. El rango de reemplazo de átomos de calcio por magnesio entre el 5% y el 30% se determinó con el propósito de mantener la nanoestructura del adsorbente, el cual está químicamente asociado a la especie mineral wollastonita (CaSiO_3) y a silicatos hidratados.

Tabla 18 Reactivos utilizados, gramos obtenidos y rendimiento en la síntesis de silicatos de calcio modificados con magnesio.

%Mg	g Ca(OH) ₂	g Mg(OH) ₂	g Na ₂ SiO ₃ líq	NanoCSH (g)	% Rendimiento
0	14,8454	0	25,8534	20,8204	74,7
	14,8571	0	25,8186	21,1776	
5	14,081	0,5875	25,8494	20,8419	75,0
	14,0943	0,5863	25,8291	21,3247	
10	13,3555	1,1689	25,7878	20,8566	73,3
	13,3784	1,1691	25,7823	20,3206	
20	11,8583	2,3363	25,7808	19,5035	73,0
	11,8699	2,3457	25,7658	21,5428	
30	10,3989	3,5043	25,8736	20,5998	76,2
	10,3906	3,5048	25,7786	21,4441	

En general, los rendimientos de síntesis en este caso como en la preparación de los silicatos modificados con aluminio fueron altos y la reacción química que la rige muy eficiente y reproducible. Incluso, en otros experimentos de síntesis realizados se observaron rendimientos un tanto superiores. La reacción de los iones Ca(II) con el silicato soluble produjo precipitados que se formaban muy rápidamente, siendo ellos muy insolubles y amorfos. Los sólidos obtenidos resultaron ser tixotrópicos lo que se traduce en una aglomeración de partículas. Como es de esperar, durante la síntesis de los diversos silicatos, a partir de la solución de silicato de sodio líquido, Ca(OH)₂ y los compuestos de magnesio (o aluminio cuando corresponde), un gran número de diferentes productos de síntesis puede ser esperado. Es probable que varias reacciones ocurran en paralelo, dado que la fuente de especies silicatadas corresponde a una mezcla. Las soluciones de silicato de sodio contienen normalmente oligómeros de silicatos y sílice con diferentes largos de cadena junto a iones sodio y a una variedad de especies mixtas entre sílice y silicatos. Esto hace muy difícil estimar un rendimiento de síntesis de las reacciones químicas realizadas y aumenta la importancia de establecer las propiedades generales de los adsorbentes y la determinación de sus capacidades

de adsorción. Sin embargo, las reacciones que a continuación se indican ([19] y [20]), serían aquellas de las más probables, pero no las únicas, dada la formación de las sales dobles:



La modificación de los **silicatos de calcio nanoestructurados modificados con aluminio**, se realizó empleando tanto poli-cloruro de aluminio (PAC) como con aluminato de sodio (NaAlO₂). En la Tabla 19 se presentan las condiciones experimentales empleadas en la modificación con PAC.

Tabla 19 Reactivos utilizados y gramos obtenidos en la síntesis de silicatos de calcio modificados con aluminio (PAC).

%Al	g Ca(OH) ₂	g PAC	g Na ₂ SiO ₃ liq	Obtenido (g)	Desv. Estándar	CV
20	47,4146	33,8559	102,605	30,3488	0,849	2,75%
	47,4152	33,8760	102,670	30,3389		
	47,4168	33,9034	102,669	31,8144		

La modificación de aluminio utilizada en esta parte de la Tesis se escogió a partir de los resultados obtenidos en etapas exploratorias de este proyecto de investigación⁷⁷, donde se encontró que al aumentar el porcentaje de reemplazo de aluminio por átomos de calcio por sobre este valor (20%) empleando esta fuente del metal, la nanoestructura del adsorbente empieza a deteriorarse perdiendo además su capacidad adsorbente, en particular hacia los iones sulfatos. El propósito fundamental de procurar la modificación de átomos de calcio por aluminio en el silicato es obtener un adsorbente que presente mejoradas propiedades para remover iones sulfatos desde aguas ácidas, un problema aún no resuelto en el manejo de aguas de mina. La adsorción se basa en la obtención de la sal básica de calcio y aluminio, sulfoaluminato de calcio, conocida industrialmente como “etringita”, y cuya fórmula más

aceptada es $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$. Este compuesto es muy insoluble y estable que asegura su disposición adecuada en tranques de relave de desechos sulfatados.

Se sintetizaron adicionalmente NanoCSH modificados al 50% con aluminio, pero esta vez utilizando como fuente NaAlO_2 , pensando también en generar un compuesto adsorbente con características mejoradas para la remoción de sulfatos. Las cantidades utilizadas de reactivos y cantidad obtenida del adsorbente se presentan en la Tabla 20.

Tabla 20 Reactivos utilizados y gramos obtenidos en la síntesis de NanoCSH modificados con aluminio (NaAlO_2).

%Al	g $\text{Ca}(\text{OH})_2$	g NaAlO_2	g Na_2SiO_3 líq	Obtenido (g)	Desv. Estándar	CV
50	7,4330	8,6369	32,0343	25,0733	0,5698	2,26%
	7,3916	8,5496	32,4356	26,0066		
	7,3830	8,6004	32,2181	24,9855		
	7,4102	8,6256	32,2016	24,6883		

Se puede apreciar que la desviación estándar es mínima entre una síntesis y otra, para el mismo tipo de adsorbente, hecho también reflejado en los valores de % C.V. Todos estos resultados expuestos aquí confirman el alto grado de reproducibilidad obtenido en las síntesis. La nanoestructura de los NanoCSH-Al obtenidos siguiendo esta ruta resultó ser relativamente razonable. A diferencia del silicato de calcio modificado con aluminio con PAC, que presentó un color amarillo, el producto obtenido al modificar el silicato con NaAlO_2 resultó ser de color blanco y de tamaño de partícula más pequeño.

3.3.2 Caracterización química y física de los silicatos de calcio nanoestructurados modificados y sin modificar

3.3.2.1 Análisis químico de los silicatos de calcio nanoestructurados modificados y sin modificar

Con el fin de determinar los contenidos de calcio y magnesio en muestras de los silicatos de calcio nanoestructurados, se procedió a realizar un análisis químico precedido de una digestión ácida convencional a temperatura ambiente, seguida de un análisis de estos elementos mediante espectrofotometría de absorción atómica a la llama. No fue posible medir el contenido de aluminio. En la Tabla 21 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 21 Análisis químico de los NanoCSH modificados y NanoCSH.

NanoCSH	Masa [g]	% Mg	% Ca
Sin modificar	0,0501 – 0,0503	0	35,43
30% Mg	0,0495 – 0,0503	6,80	26,03
20% PAC	0,0504 – 0,0507	0	24,21
50% NaAlO ₂	0,0490 – 0,0500	0	12,52

Se observa en la Tabla 21 que el contenido de calcio en el silicato de calcio sin modificar, corresponde aproximadamente al esperable, desde un punto de vista estequiométrico, considerando eso sí el carácter hidratado de los silicatos obtenidos y la mezcla de productos de síntesis a obtener al partir desde una solución de Na₂SiO₃ líquida contenedora de diferentes elementos polisilicados, tal como se comentó anteriormente. Se observa también de la Tabla 21 que los contenidos de calcio en todos los NanoCSH disminuye al reemplazarlo por Mg o Al.

3.3.2.2 Estabilidad química de los silicatos de calcio nanoestructurados modificados y sin modificar

Considerando que todos los adsorbentes preparados en esta Tesis y en esta línea de investigación, se han diseñados pensando en su uso en tratamientos de aguas de minas o soluciones acuosas residuales industriales (riles), se hace necesario revisar su estabilidad química y mecánica ante matrices acuosas de diferente acidez. Con este objetivo se realizaron diferentes experimentos de contacto de los adsorbentes con fases acuosas ácidas. El procedimiento experimental se llevó a cabo tal como se indicó en el punto 3.2.2.2 de esta tesis. Los resultados se presentan a continuación:

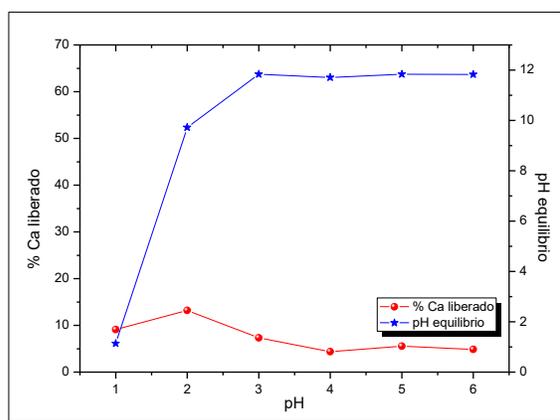


Figura 45 Porcentaje de calcio liberado y pH de equilibrio en función del pH inicial de las fases acuosas. Adsorbente: NanoCSH.

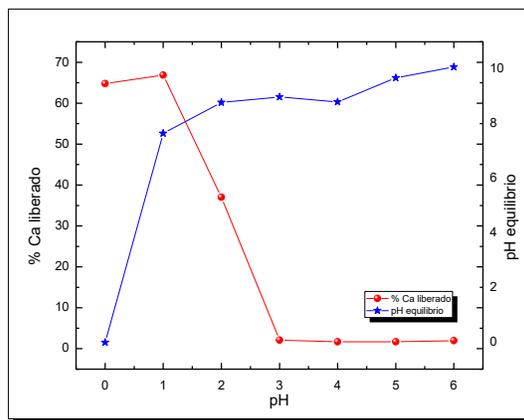


Figura 46 Porcentaje de calcio liberado y pH de equilibrio en función del pH inicial de las fases acuosas. Adsorbente: NanoCSH-Mg, 30% Mg(OH)₂.

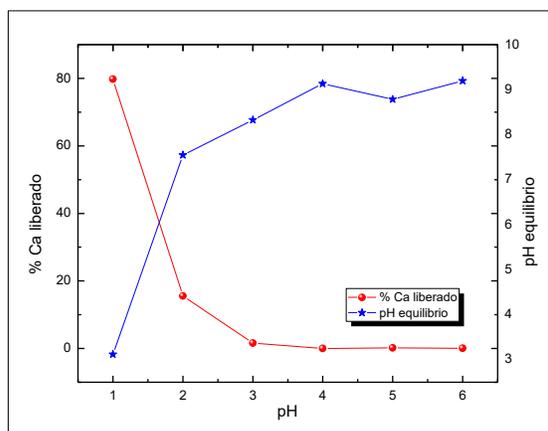


Figura 47 Porcentaje de calcio liberado y pH de equilibrio en función del pH inicial de las fases acuosas. Adsorbente: NanoCSH-Al, 50% NaAlO₂.

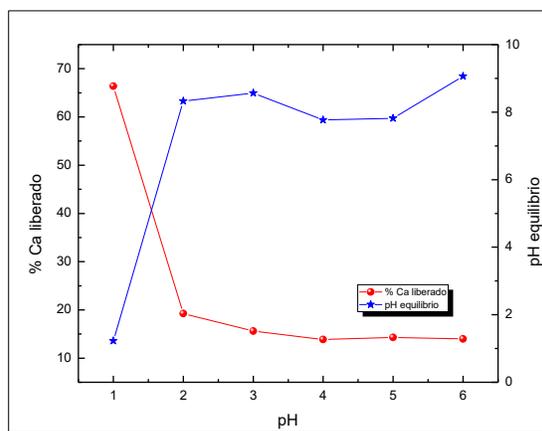


Figura 48 Porcentaje de calcio liberado y pH de equilibrio en función del pH inicial de las fases acuosas. Adsorbente: NanoCSH-Al, 20% PAC.

En las Figura 45 a la Figura 48 se presentan los resultados de liberación de sus contenidos en Ca para los **NanoCSH sin modificar y los modificados con Mg y Al**, respectivamente, en función del pH inicial de las soluciones acuosas. Las pruebas se realizaron contactando 200 mg de los adsorbentes con soluciones acuosas ácidas cuyo pH inicial se varió en el rango entre 0,0 y 6,0.

Se puede observar claramente que la estabilidad química de los adsorbentes, medida respecto a la disolución del calcio que contienen, es importante a pH muy ácidos, alcanzándose % altos de disolución de calcio, para el caso de los silicatos de calcio nanoestructurados modificados. Este hecho se observa en bastante menor medida para el caso del silicato de calcio nanoestructurado sin modificar (Figura 45), donde los porcentajes de liberación de calcio estarían alrededor del 12% en su punto máximo, a pH 2, a diferencia del 70% de liberación para los silicatos modificados. Esta diferencia se podría deber a que, a medida que modificamos el NanoCSH, la estabilidad de la estructura silicatada se ve menoscabada por el cambio de calcio por magnesio o aluminio, sea el caso.

Se aprecia también en todas las figuras que el solo contacto de las soluciones acuosas con el adsorbente genera una alcalinización bastante estable, lográndose fases acuosas residuales de pH 9 o pH 10, independiente del pH inicial de la fase acuosa tratada. Es decir, los cuatro silicatos actuarían como buffer manteniendo un pH de equilibrio estabilizado.

En la Figura 49 se presentan los resultados alcanzados de disolución de Ca y Mg para muestras de Nano-CSH-Mg en contacto con soluciones ácidas.

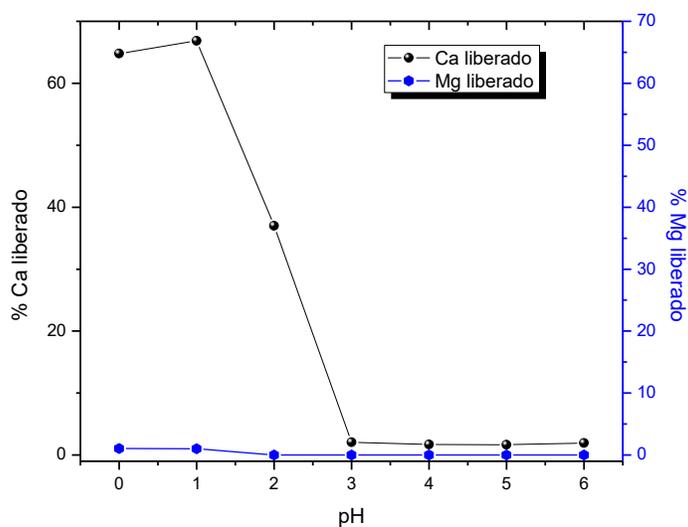


Figura 49 Porcentaje de Ca y Mg liberados en función del pH inicial de la fase acuosa.

Se confirma en estos experimentos que los % de disolución de ambos metales se reduce a valores bajísimos por sobre pH 3,0, siendo un poco mayor el de calcio. Sin embargo, y tal como se informará en los resultados de experimentos de adsorción, es esta liberación de los átomos de Ca y Mg, lo que permite la remoción de muchos contaminantes iónicos, mediante el intercambio catiónico con iones metálicos (M^{n+}) o de especies aniónicas mediante la formación de sales de calcio y/o magnesio con ellas. Queda claro en todo caso, que el empleo de estos adsorbentes en el tratamiento de aguas muy ácidas estaría limitado.

3.3.2.3 Micrografías SEM de los silicatos de calcio nanoestructurados modificados y sin modificar

Una de las más importantes caracterizaciones a las cuales fueron sometidos los adsorbentes silicatados preparados en este estudio, es la microscopía electrónica de barrido (SEM). Al respecto se presentan a continuación las micrografías SEM obtenidas para el silicato de calcio nanoestructurado sin modificar (Figura 50), del silicato de calcio modificado con un 30% de magnesio (Figura 51), las imágenes SEM del silicato de calcio modificado con 20% de aluminio en base a policloruro de aluminio (Figura 52) y una micrografía del silicato de calcio modificado con un 50% de aluminio empleando NaAlO_2 (Figura 53).

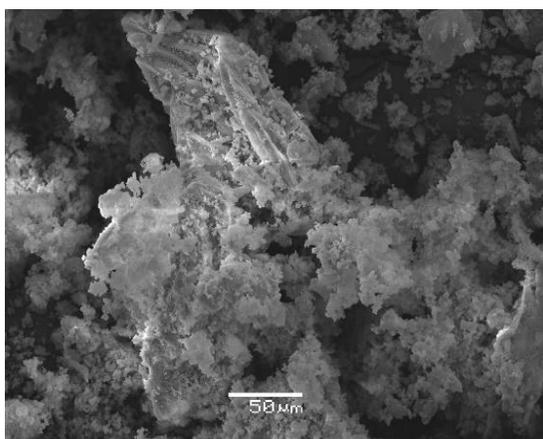


Figura 50 Micrografía de silicatos de calcio nanoestructurado sin modificar.

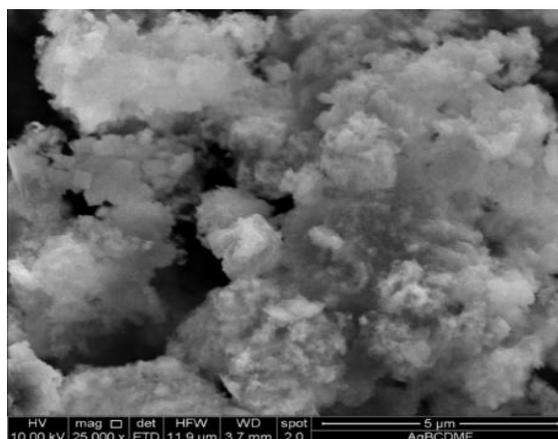


Figura 51 Micrografía de silicatos de calcio nanoestructurado modificado con 30% magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$).

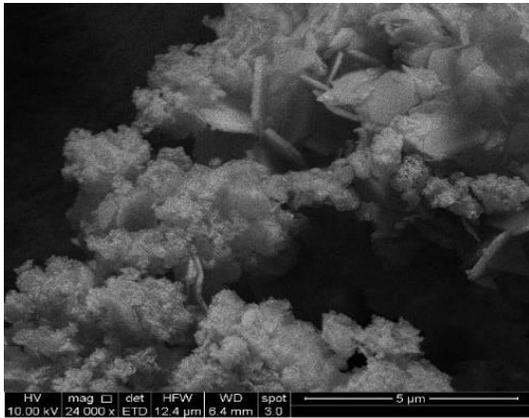


Figura 52 Micrografía de silicatos de calcio nanoestructurado modificado con 20% aluminio (PAC).

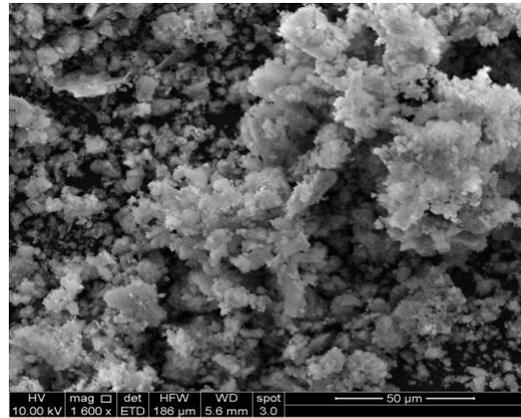


Figura 53 Micrografía silicatos de calcio nanoestructurado modificado con 50% aluminio (NaAlO_2).

Se observa en las micrografías, que los silicatos de calcio nanoestructurados sin modificar o modificados con magnesio y aluminio resultaron ser amorfas y de una superficie porosa o de intersticios entre la nanoestructura del sólido. Se observa también una aglomeración de partículas sin un patrón definido. Esto ocurriría debido a que muy probablemente en la síntesis de todos los silicatos mediante precipitación desde soluciones acuosas, se generarían sólidos coloidales de estructura desordenada, dada la existencia de iones silicatos de tamaño variable y especies polimerizadas del tipo oligómeros.

Las micrografías SEM se complementan con el análisis mediante resonancia magnética nuclear ^{29}Si NMR realizados en la Universidad de Victoria en Wellington, Nueva Zelanda, por el grupo del Dr. Thomas Borrmann, investigador extranjero participante del proyecto Fondecyt. Los análisis reflejaron una estructura en los silicatos de calcio obtenidos, consistentes en un esqueleto de platos de tetraedros de silicato con iones calcio y grupos silanoles, constituyéndose ambas especies en sitios de enlace para las diversas especies iónicas a extraer que se encuentran presentes en las soluciones acuosas tratadas. Nanocapas de silicatos de espesor variable entre 10-20 nm y con diámetros observables también

variables, alrededor de 80-100 nm, fueron identificadas, valores que confirman su condición de nanoestructura.

3.3.2.4 Análisis de porosimetría y tamaño de partícula de los silicatos de calcio nanoestructurados modificados y sin modificar

La información morfológica de estos adsorbentes obtenidas mediante el análisis SEM, se complementan con la determinación de las características porosimétricas y de tamaño de partícula de los silicatos de calcio nanoestructurados sintetizados en este estudio. Los resultados obtenidos empleando el sorptómetro de nitrógeno se presentan en la Tabla 22.

Tabla 22 Resultados de análisis de porosimetría de silicatos nanoestructurados modificados y sin modificar.

Tipo silicato nanoestructurado	S _{BET} [m ² /g]	D _p [nm]	V _p [cm ³ /g]
NanoCSH	157	106	0,2278
NanoCSH-Mg 30%	86,29	17,55	0,4842
NanoCSH-Mg 60%	54,72	25,28	0,3504
NanoCSH-Al 20% de PAC	24,77	4,81	0,05
NanoCSH-Al 50% de NaAlO ₂	26,35	15,38	0,129

En la Tabla 22 se observa claramente que el silicato de calcio nanoestructurado sin modificar presenta la mayor área superficial y el mayor diámetro de poro, del orden de 157 m²/g y 106 nm, respectivamente. Se aprecia también que las modificaciones con magnesio y particularmente con aluminio provocan una importante disminución de estas variables, hecho que sin embargo no afectó posteriormente la capacidad adsorbente de estos compuestos. De hecho, el silicato de calcio modificado con 30% de magnesio, presenta un área suficientemente grande que asegura un sólido en su superficie lleno de sitios activos para la adsorción y un diámetro de poro coherentemente menor respecto al adsorbente silicatado sin modificar. Sin embargo, el silicato de calcio nanoestructurado modificado con

60% de magnesio no sólo presentó una menor área superficial, sino que también se observó en él una pérdida de la nanoestructura, afectando su posterior capacidad de adsorción. Los silicatos modificados con aluminio, tal como ha sido indicado anteriormente, están diseñados pensando en obtener un adsorbente con propiedades mejoradas para la remoción de iones sulfatos desde aguas de minas. Si bien se observa en la Tabla 22 que las áreas superficiales obtenidas son menores que las de silicatos de calcio sin modificar, presentaron de todas formas una capacidad más que regular para remover este anión presente normalmente en altas concentraciones, del orden de 2 a 20 g/L, en particular para los modificados en base a policloruro de aluminio.

A continuación, se presentan las distribuciones de tamaño de partículas observadas para todos los tipos de NanoCSH preparados, obtenidas en el equipo Malvern Mastersizer HYDRO 2000 MU.

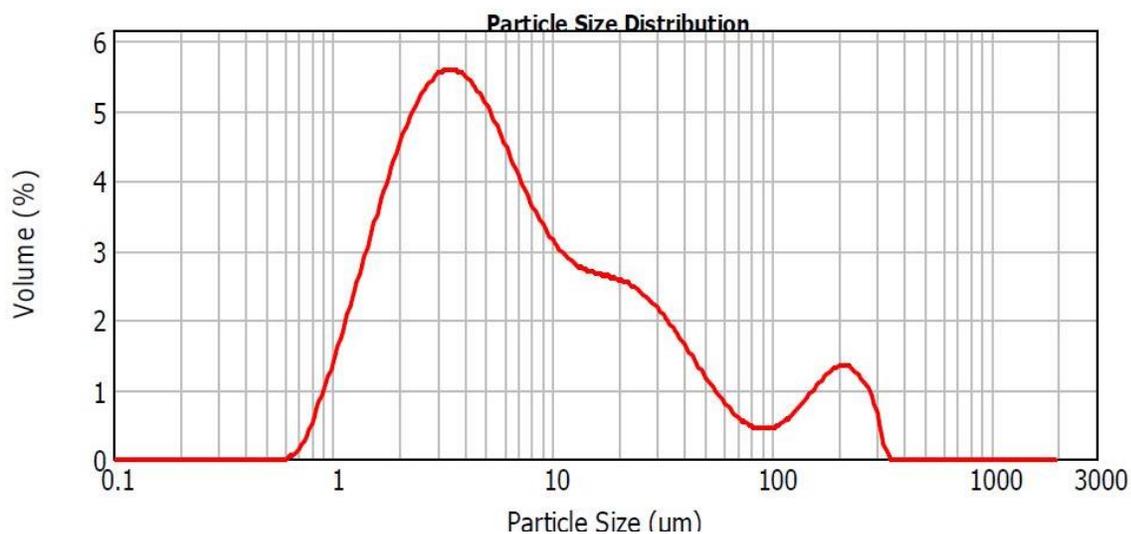


Figura 54 Distribución de tamaño de partícula de NanoCSH.

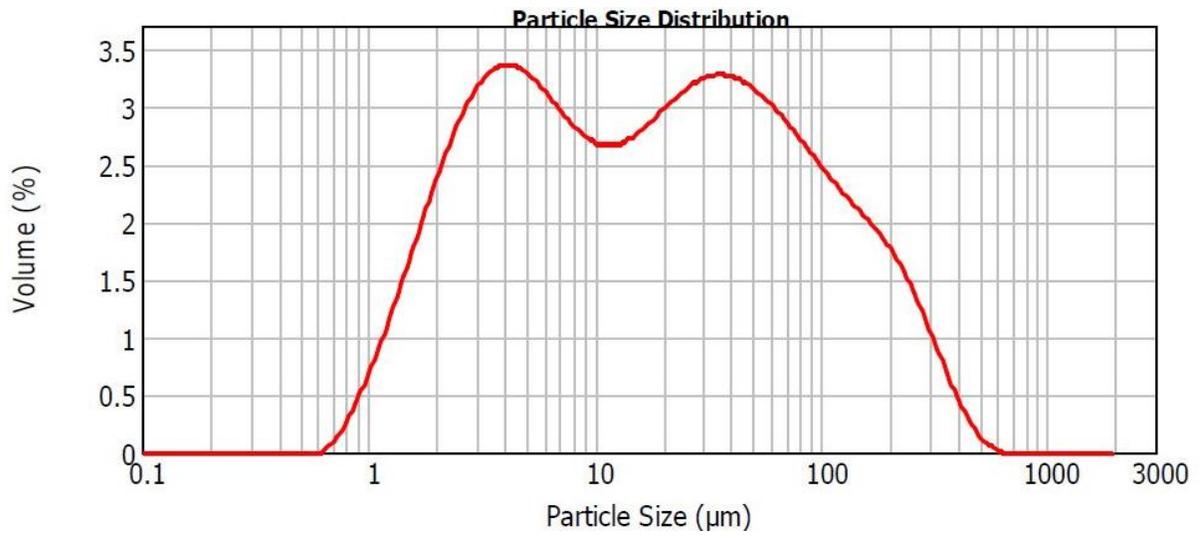


Figura 55 Distribución de tamaño de partícula de NanoCSH-Mg.

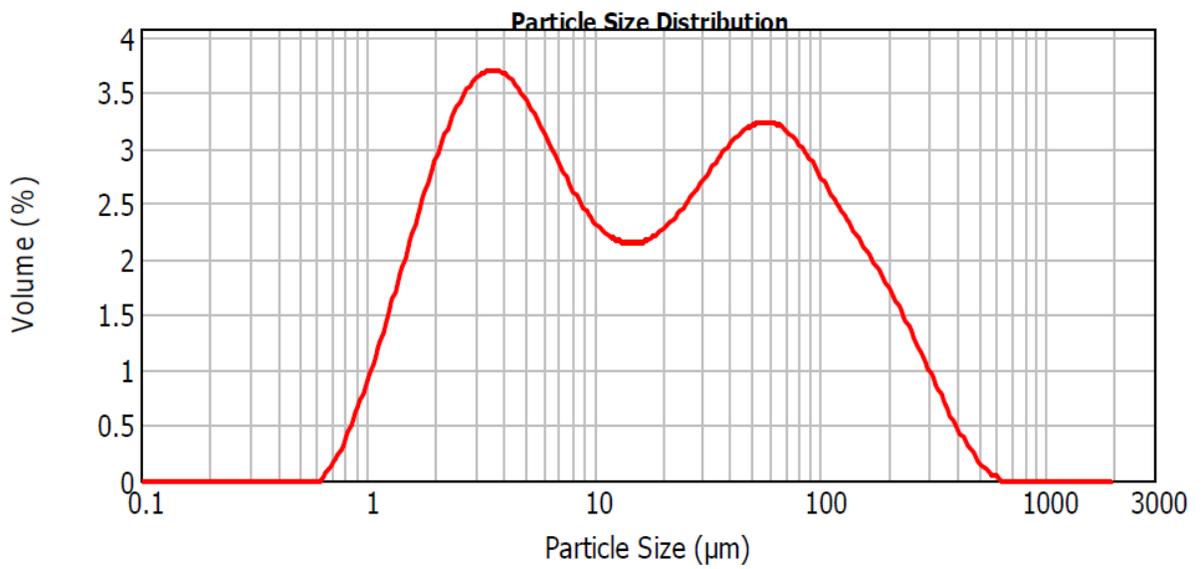


Figura 56 Distribución de tamaño de partícula de NanoCSH-Al (PAC).

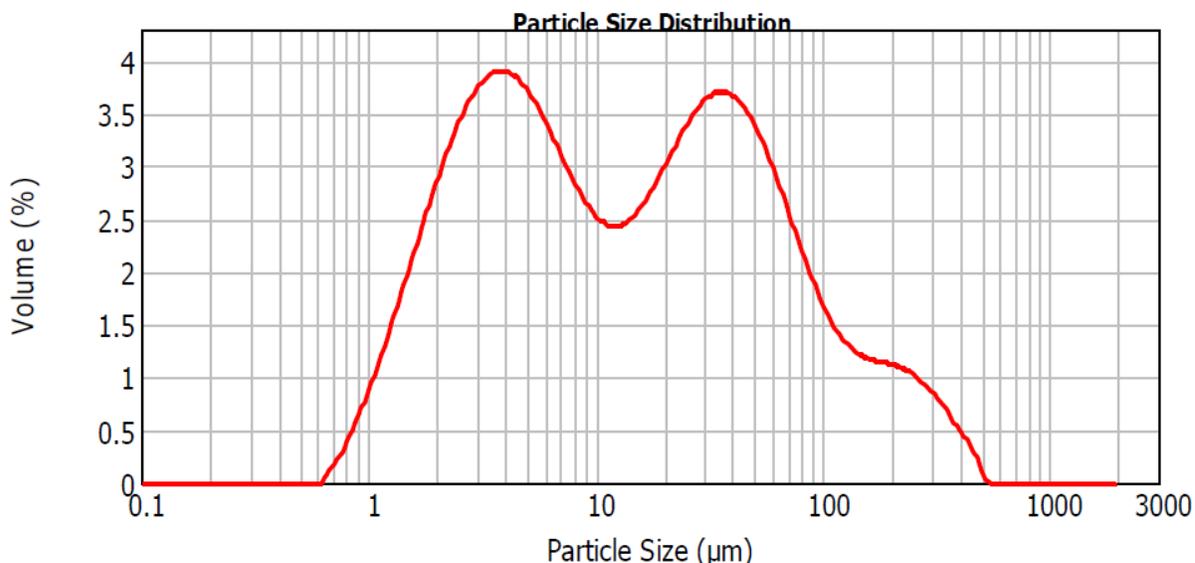


Figura 57 Distribución de tamaño de partícula de NanoCSH-Al (NaAlO_2).

Se puede observar en todas las figuras (Figura 54 a la Figura 57) que el tamaño de partícula varía de 1 a 300 μm , y se observan dos distribuciones de tamaño de partículas (sistema bimodal). Para el caso de la Figura 54 el 90% de la muestra tendría un tamaño de 51,709 μm , mientras que para la muestra modificada con magnesio que se observa en la Figura 55 el tamaño para el 90% de la muestra es de 151,782 μm . Para las modificaciones con aluminio se observan tamaños medios calculados de 144,14 μm para el caso del adsorbente modificado con PAC y de 103,77 μm para el sólido obtenido al modificarlo con aluminato de sodio. Para el caso de NanoCSH-Al modificado con PAC (Figura 56), los puntos más altos y predominantes que se observan en la distribución son a 3,55 y 56,37 μm , mientras que para el caso de los NanoCSH-Al modificados con NaAlO_2 (Figura 57) los puntos más altos son a 3,55 y 34,67 μm .

Las dobles distribuciones de tamaño de partículas podrían también relacionarse con la aglomeración de partículas de los adsorbentes durante la síntesis y la medición en el equipo. Sin embargo, se ha determinado que el tamaño de partícula obtenido para los adsorbentes

depende fuertemente de la velocidad de agitación empleada durante la síntesis. Estas determinaciones indican que los adsorbentes corresponden a aglomeraciones de partículas cuyo tamaño de partícula es micrométrico, pero nanoestructurado. Lo determinante es que estos tamaños de partículas para estos adsorbentes, permitió una gran capacidad de adsorción de las especies iónicas, tal como se informa más adelante. Sin embargo, es claro que el tamaño de partícula medio medido para el silicato de calcio sin modificar es evidentemente menor, aumentando este tamaño cuando el silicato de calcio nanoestructurado se modifica con magnesio y aluminio. Este hecho es coherente con los resultados de las áreas superficiales medidas para estos adsorbentes, mediante la intrusión de gas nitrógeno en los poros de los sólidos sintetizados.

A continuación, se presentan los resultados de estabilidad de poro para los NanoCSH y sus modificaciones.

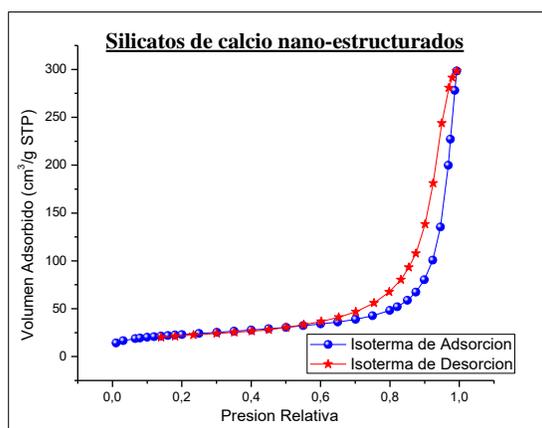


Figura 58 Isothermas de adsorción/desorción de NanoCSH.

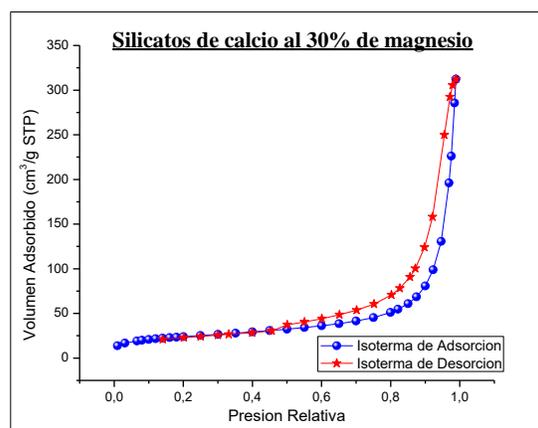


Figura 59 Isothermas de adsorción/desorción de NanoCSH-Mg con 30%.

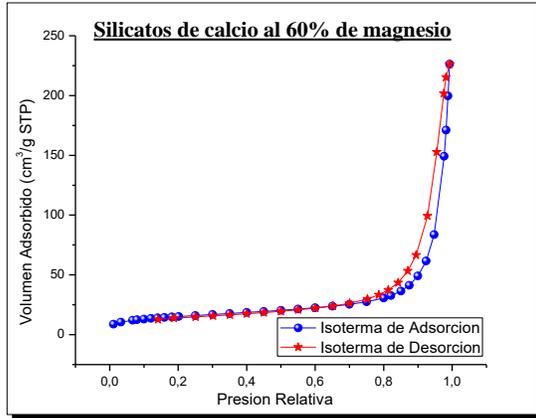


Figura 60 Isothermas de adsorción/desorción de NanoCSH-Mg con 60%.

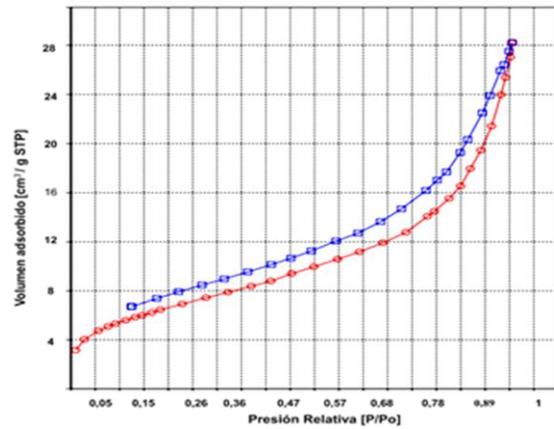


Figura 61 Isothermas de adsorción/desorción del NanoCSH-Al con 20% PAC.

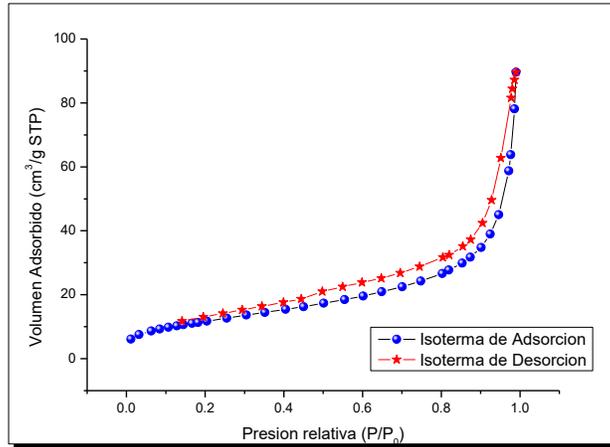


Figura 62 Isothermas de adsorción/desorción del NanoCSH modificado con 50% NaAlO₂.

De las Figuras 58 a 62 se presentan los resultados de los análisis de sorptometría de N₂ en los cuales se monitorea el llenado de los poros del sólido adsorbente por el gas. Las presiones relativas se variaron entre 0 y 1 (P/P₀). Es claro que la nanoestructura de estos adsorbentes consta de un gran número de sitios de adsorción disponibles, distribuidos en la superficie externa de los silicatos modificados o no, pero más importante en la superficie interna accesible de ellos. La accesibilidad de la superficie interna es confirmada por estas isothermas de adsorción y desorción de N₂. Las curvas indican primero el llenado de los microporos de los adsorbentes a bajas presiones relativas y de los mesoporos a presiones

relativas variables entre 0,2 a 0,7 (P/P_0). Adicionalmente, las curvas de histéresis muestran también, en todos los casos, a presiones relativas más altas los macroporos formados alrededor de la aglomeración o agregación de partículas. Al igual que en casos anteriores⁶⁰, las formas de los ciclos de histéresis indican una estructura de poro Tipo C lo que significa que los poros están formados abiertos hacia el exterior, que es lo que permite la intrusión del gas en ellos. Lo que si queda claro es que la estructura de estos silicatos permitiría un eficiente proceso de adsorción dada su accesibilidad.

En todas las figuras anteriores se observa la mínima histéresis, indicando que los poros de todos los adsorbentes son regulares y uniformes, y que no se deformarían por la adsorción/desorción del gas nitrógeno durante el análisis, brindándole buenas propiedades como adsorbentes. Sin embargo, existen diferencias en las curvas de histéresis de los adsorbentes que es preciso establecer. Si bien las formas de las curvas son iguales en todos los casos, el mayor volumen de intrusión de gas nitrógeno en los poros del sólido se observó para el NanoCSH sin modificar, con valores máximos cercanos a los $300 \text{ cm}^3/\text{g}$. El NanoCSH-Mg 30% prácticamente mantiene esta propiedad. Sin embargo, el mismo compuesto, pero modificado con un 60% de Mg presentó un volumen adsorbido menor y no superior a los $250 \text{ cm}^3/\text{g}$. Esto es particularmente notorio en el caso de los NanoCSH-Al, en los cuales se midieron intrusiones de sólo 90 y $28 \text{ cm}^3/\text{g}$ para el NanoCSH-Al 50% NaAlO_2 y NanoCSH-Al 20% PAC, respectivamente. Estos valores son coherentes con las áreas superficiales y los volúmenes de poro presentados en la Tabla 22.

3.3.2.5 Análisis mediante difracción de rayos X

A continuación, se presentan los resultados logrados al someter muestras de los diferentes silicatos a análisis mediante difracción de rayos X en el equipo BRUKER D8 ADVANCE.

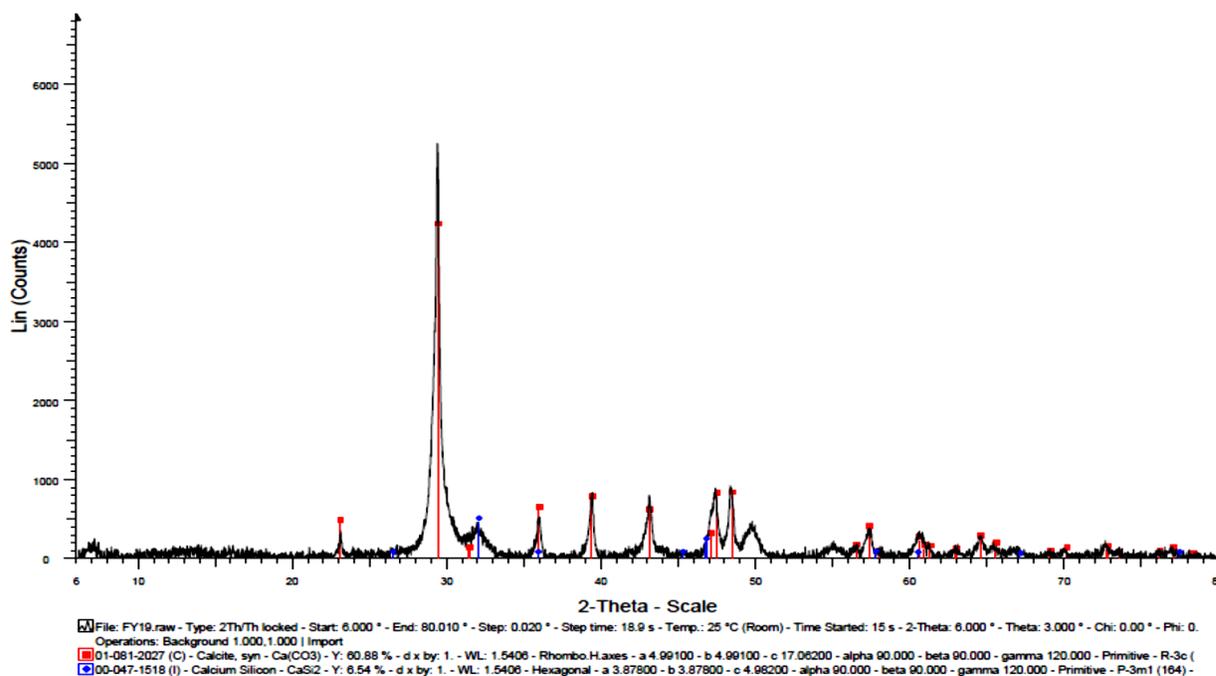


Figura 63 Difractograma de NanoCSH sin modificar. Señal azul: silicio de Ca (CaSi₂); Señal roja: calcita (CaCO₃).

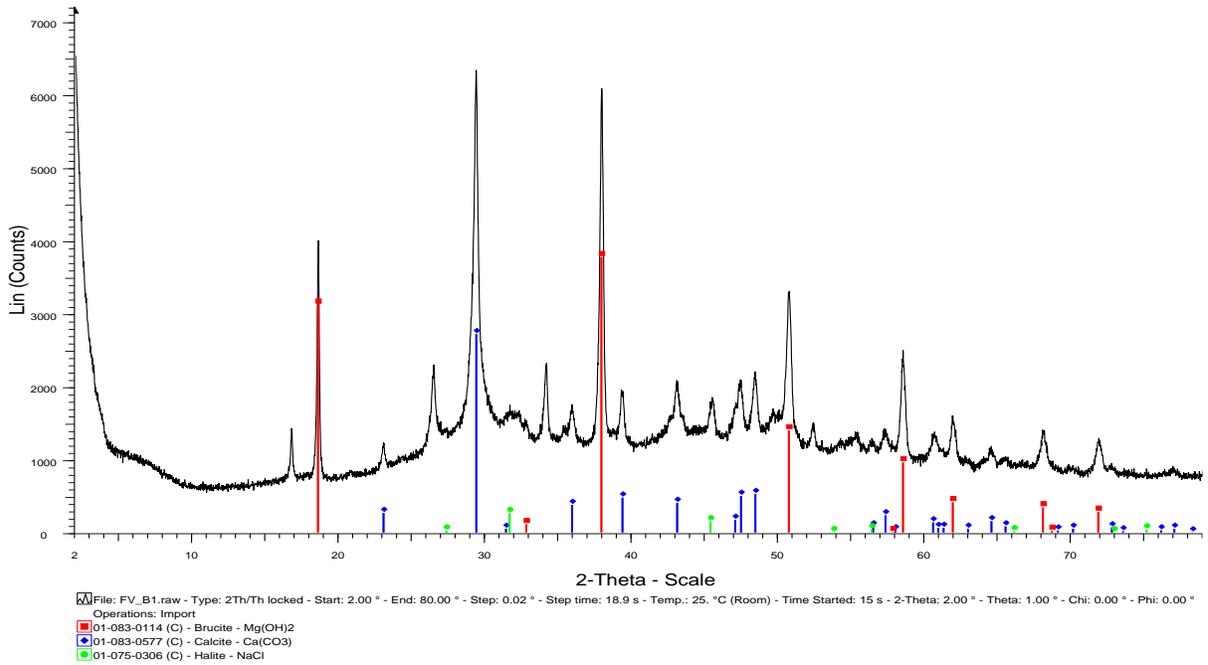


Figura 64 Difractograma de NanoCSH-Mg 30%. Señal azul: calcita (CaCO₃); Señal roja: brucita (Mg(OH)₂); Señal verde: halita (NaCl).

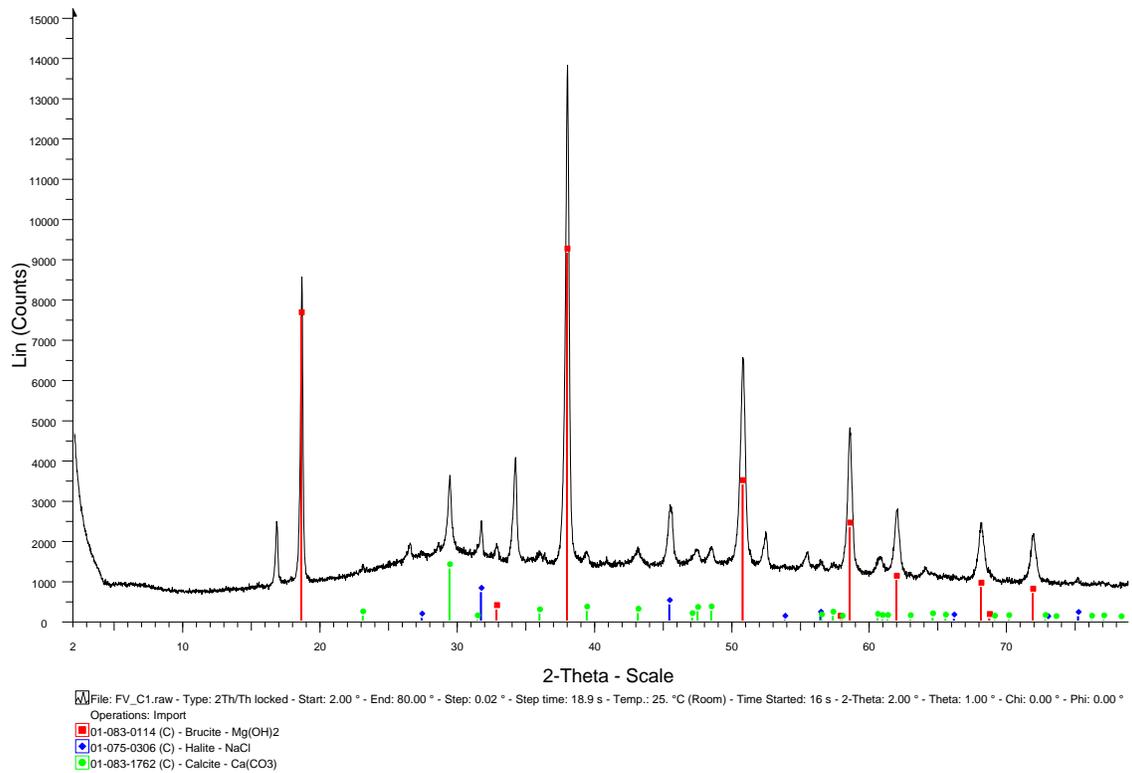


Figura 65 Difractograma de NanoCSH-Mg 60%. Señal azul: halita (NaCl); Señal roja: brucita (Mg(OH)₂); Señal verde: calcita (CaCO₃).

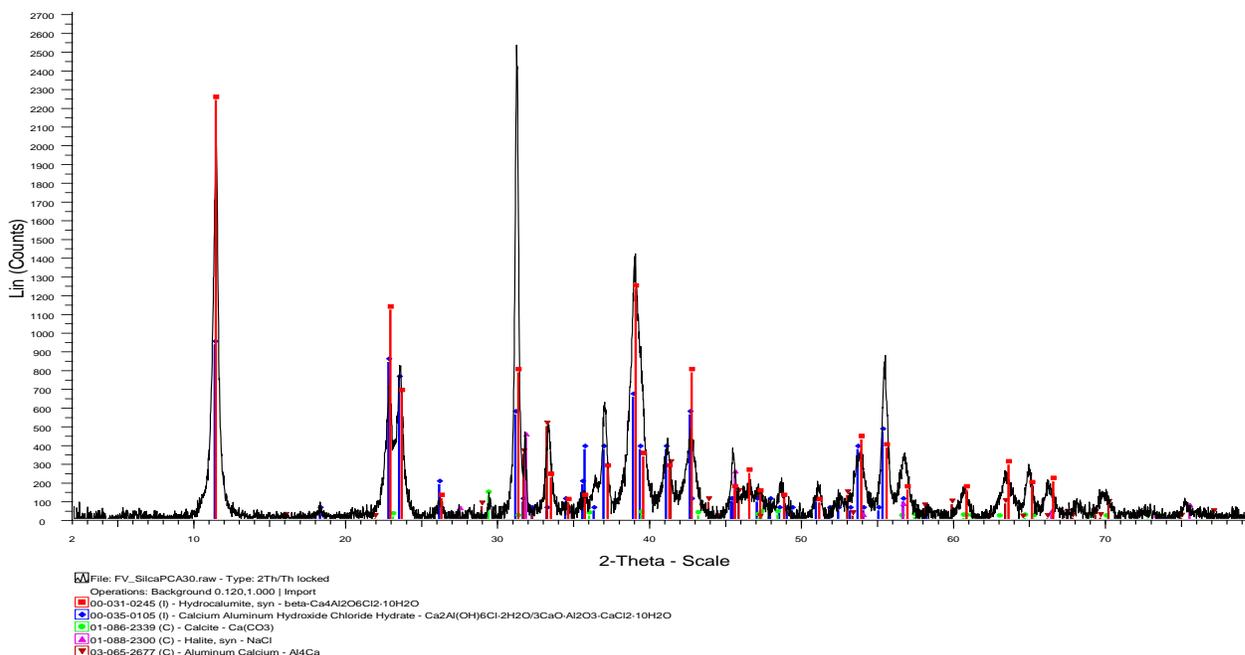


Figura 66 Difractograma de NanoCSH-Al 20% (PAC). Señal azul: calcio aluminio hidróxido cloruro hidratado ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}/3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$); Señal roja: Cloro aluminato de calcio hidratado ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Cl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$); Señal verde: calcita (CaCO_3); Señal lila: halita (NaCl); Señal burdeo: aluminio calcio (Al_4Ca).

Todas las muestras resultaron ser amorfas o policristalinas, dada la diversidad de mezclas de especies de silicatos y sílices presentes en la solución líquida utilizadas en la síntesis. Para el caso del difractograma del NanoCSH presentado en la Figura 63 se observan señales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que corresponde al reactivo utilizado en la síntesis del adsorbente, lo que indica que quedó parte de reactivo sin reaccionar. Se observa también una débil señal correspondiente a silicato de calcio, lo que confirmaría que la estructura de este adsorbente estaría asociada a la wollastonita, la especie mineral cristalina de este compuesto. También se observa una señal de CaCO_3 debido probablemente a su presencia como impureza habitual en las soluciones o bien en el precursor de la reacción, silicato de sodio líquido. Adicionalmente, la señal correspondiente a halita (NaCl) puede también deberse a impurezas de las materias primas empleadas en síntesis de los silicatos de calcio, aunque también podría deberse a formación de esta sal en la primera etapa de la síntesis del nano-compuesto, durante

la reacción entre HCl y el silicato de sodio⁵³. Se trató de minimizar la presencia de estas impurezas optimizando el proceso de síntesis tratando de asegurar una reacción más cuantitativa del ácido.

Se observan las mismas señales de impurezas para las modificaciones con magnesio y aluminio (CaCO_3 y NaCl), debido a la forma similar de preparación de los adsorbentes. Del adsorbente NanoCSH-Mg se detectan señales de brucita $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ la cual queda integrada a él, no necesariamente a través de enlaces químicos sino también adsorbido superficialmente en la estructura del silicato de calcio. Las intensidades de las señales no indican necesariamente una mayor presencia de la especie en la muestra. El difractómetro utilizado es un equipo de alta resolución, que detecta incluso trazas de componentes cristalinos en la muestra, pero el cual a su vez no detecta estructuras no cristalinas o amorfas como lo serían los adsorbentes silicatados.

Se puede apreciar del difractograma de la Figura 66 para el adsorbente NanoCSH-Al modificado con policloruro de aluminio, la presencia de distintos tipos de compuestos de aluminio y calcio. Esto se debería, por una parte, a la formación de especies del tipo etringita y, por otra parte, a la hidratación desde el ambiente de los compuestos de NanoCSH modificados. Señales similares se han evidenciado en muestras de cementos en base a silicato de calcio y aluminatos, y especies complejas de aluminio y calcio del tipo Al_4Ca ⁶⁵.

3.3.2.6 Análisis infrarrojo con transformada de Fourier

Muestras de ambos tipos de silicatos de calcio nanoestructurados modificados con Al fueron sometidas a caracterización mediante **análisis infrarrojo con transformada de Fourier** (FTIR), cuyos resultados se pueden observar en la Figura 67 para el adsorbente

modificado al 20% con PAC y en la Figura 68 para el adsorbente modificado con 50% aluminato de sodio, respectivamente.

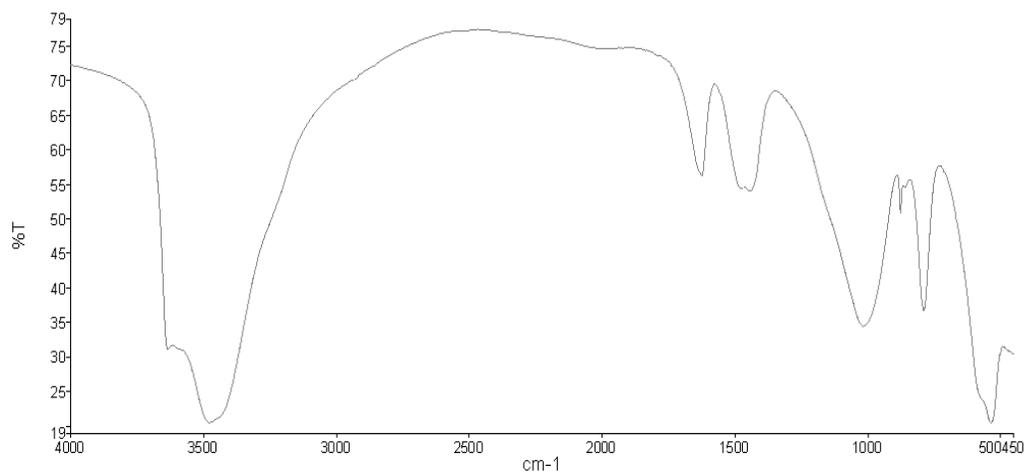


Figura 67 Espectro FTIR del NanoCSH modificado con 20% PAC.

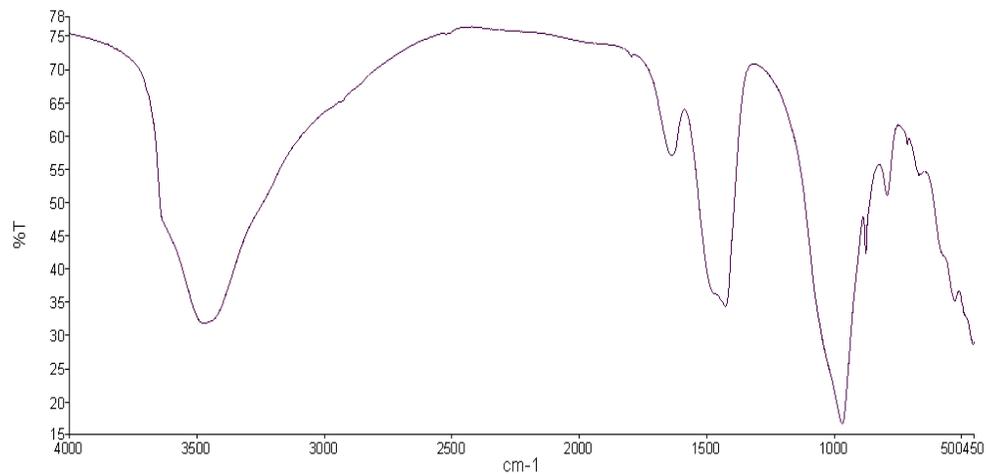


Figura 68 Espectro FTIR del NanoCSH modificado con 50% aluminato de sodio.

Ambos espectros resultan ser bastante similares, en donde se observa una banda ancha alrededor de 3.500 cm^{-1} asignada a moléculas de agua libres⁷⁸, que correspondería a un

estiramiento de SiO-H (*stretching*), propias de estos silicatos hidratados. También se observan bandas estrechas agudas alrededor de $1.500-1.600\text{ cm}^{-1}$ altamente probables correspondientes a bandas de vibración de flexión (*bending*) O-H asociadas con el agua y los grupos silanoles de los adsorbentes. También muestran una banda intensa cercana a los 1.000 cm^{-1} debido a vibraciones moleculares de estiramientos (*stretching*) simétricos y antisimétricos de los enlaces Si-O dentro de los grupos tetraédricos. Otra banda cercana a los 480 cm^{-1} fue interpretada a vibraciones de flexión (*bending*) simétricos y antisimétricos de los enlaces O-Si-O⁷⁹. En ambos espectros, la banda que se observa alrededor de $700-800\text{ cm}^{-1}$ está asociada al modo vibracional de estiramiento (*stretching*) del enlace Al-O⁸⁰.

Señales similares se han obtenido en espectros de muestras de otros tipos de silicatos nanoestructurados⁶⁰ diferenciándose solamente aquellas bandas propias de los enlaces Mg-O y Fe-O.

3.3.3 Resultados de experimentos de adsorción desde soluciones acuosas utilizando los adsorbentes silicatados

3.3.3.1 Experimentos de adsorción mediante silicatos de calcio nanoestructurados modificados con magnesio (NanoCSH-Mg)

Los experimentos se realizaron tal como se indicó en el punto 3.2.3.1 de esta Tesis. Los primeros experimentos se realizaron probando la capacidad de adsorción de Cd(II) con silicatos de calcio nanoestructurados modificados con diferentes proporciones de magnesio. En la Figura 69 se presentan los resultados logrados en experimentos realizados a tres pH iniciales diferentes.

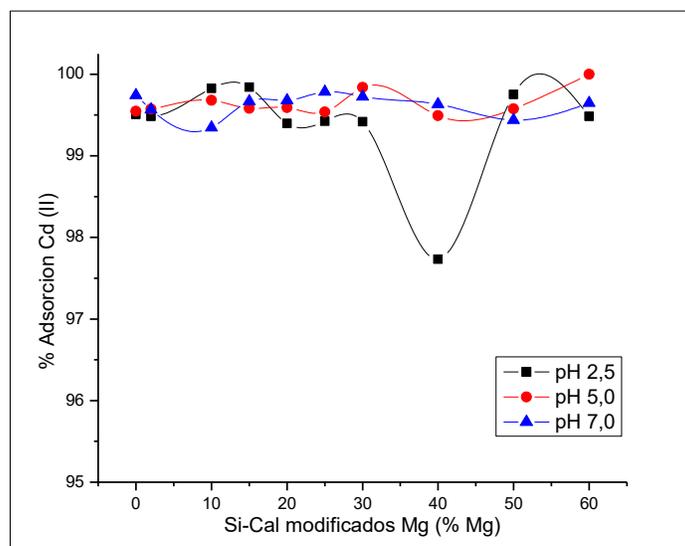


Figura 69 Adsorción de Cd(II) con silicatos de Ca modificados con diferentes proporciones de Mg.

No se observan diferencias significativas, detectándose en todos los casos remociones de cadmio muy altas, levemente más altas mientras más ácido es el pH inicial de la solución a tratar. En la Figura 70 se presentan resultados de experimentos de adsorción variando el contenido inicial de Cd(II) en la solución acuosa, y en función de los diversos silicatos preparados con diferentes proporciones de magnesio. En esta figura se observa una altísima adsorción, incluso para contenidos iniciales de cadmio de 1.200 mg/L, lo que considerando la masa de silicato y el volumen de solución empleada da un valor de capacidad de carga q_e del orden de 1,33 mmol de Cd(II)/ g NanoCSH-Mg. Estos valores son superiores incluso a los obtenidos con muchos adsorbentes naturales o sintéticos utilizados en estudios anteriores⁸¹.

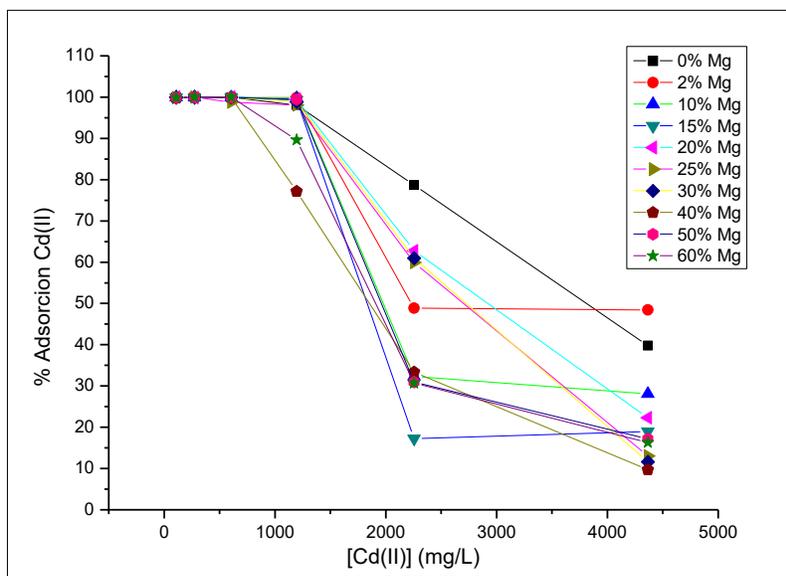
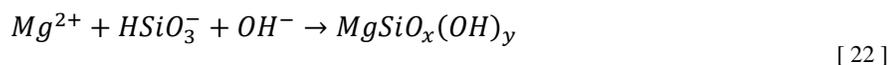


Figura 70 Efecto de la concentración inicial de Cd(II) sobre la adsorción de este ión con los silicatos de calcio modificados con magnesio.

Durante la síntesis del silicato de calcio modificado con magnesio se producen múltiples reacciones entre los reactantes, siendo la más favorecida la reacción de 1 mol de hidróxido de calcio y magnesio, con 1 mol de silicato de sodio para formar 1 mol de silicato de calcio y magnesio, tal como se observa en las ecuaciones [21] y [22].



Los productos de la reacción, así como su estructura final pueden variar dependiendo de las condiciones de la síntesis, como la masa de agua participante, tiempo de la reacción y velocidad de agitación, entre otros, pero el producto más probable es el que se obtiene cuando los subíndices x e y son iguales a 2. La estructura del silicato hidratado obtenido se refleja en la Figura 71 y en la cual es posible reemplazar los iones Ca^{2+} por Mg^{2+} .

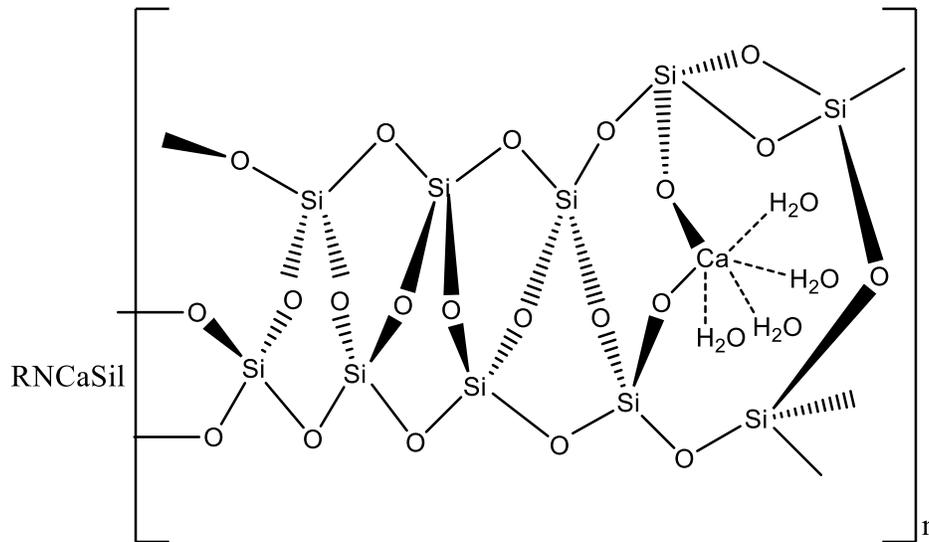


Figura 71 Estructura de silicato de calcio hidratado obtenido.

Tal como se indicó en las secciones previas, no es posible modificar el adsorbente reemplazando en forma ilimitada sus contenidos de calcio por magnesio. El límite fue de aproximadamente del 30% de Mg^{82} , pues mayores contenidos de él implican la pérdida de la nanoestructura del adsorbente. Con estos adsorbentes se procedió a realizar experimentos de remoción de $Cd(II)$ y iones PO_4^{3-} . Los resultados se muestran en las figuras que a continuación se presentan:

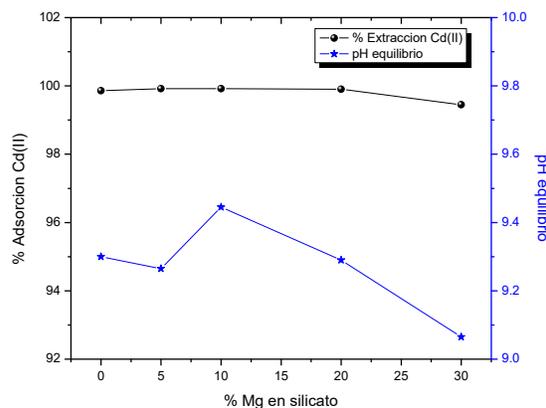


Figura 72 Adsorción de $Cd(II)$ en DAM en función del contenido de Mg en NanoCSH. $[Cd]_0 = 100$ (mg/L); pH = 3,0; masa adsorbente = 200 mg.

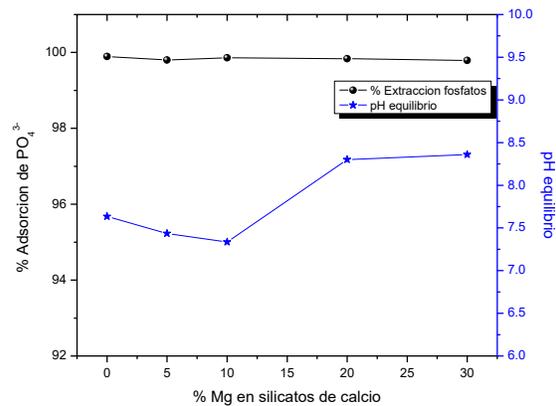


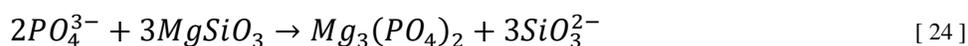
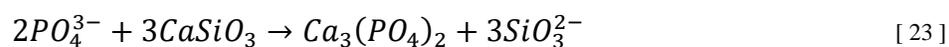
Figura 73 Adsorción de PO_4^{3-} en DAM, en función del contenido de Mg en NanoCSH. $[PO_4^{3-}]_0 = 1$ (g/L); pH = 3,0; masa adsorbente = 200 mg.

En la Figura 72 se presenta por un lado el % de adsorción de Cd(II) y por otro la variación del pH de equilibrio tras la adsorción, en función del contenido de Mg del adsorbente. Mientras que en la Figura 73 se presenta la adsorción de fosfatos y los pH de equilibrios determinados después de la adsorción. Se observa que la capacidad de remover iones Cd(II) por parte de los NanoCSH-Mg se mantiene muy alta, casi cuantitativa, respecto a lo que se había observado para los silicatos sin modificar⁸³, pero lográndose también una alta remoción de iones PO_4^{3-} partiendo de una alta concentración del anión en la fase acuosa tratada. Respecto a la adsorción de Cd(II), corresponde una capacidad de carga inicial promedio estimada de 12,4 mg Cd(II)/g adsorbente y para los iones fosfatos de 154 mg PO_4^{3-} /g adsorbente.

La remoción de Cd(II) ocurriría sin perjuicio de la presencia de átomos de Mg en el silicato. Los iones cadmio serían removidos por mecanismos combinados mediante la formación del respectivo hidróxido ($\text{Cd}(\text{OH})_2$) con los grupos silanoles de los silicatos o vía intercambio catiónico con los átomos de Ca y Mg del adsorbente. Efectivamente, los grupos polisilanoles del adsorbente actúan como fuentes de iones OH^- liberándolos en la solución acuosa tratada. De esta forma, ellos pueden actuar como sitios de enlace para los iones metálicos y/o promover la formación de los hidróxidos respectivos al generar suficiente alcalinidad para la precipitación de ellos, tal como se observa en la Figura 71. A su vez, el intercambio catiónico al menos con los átomos de Ca estaría favorecido debido al tamaño del radio hidratado de Ca abriendo así sitios para la adsorción de iones metálicos de menor tamaño de radio hidratado⁸¹. Muy probablemente, Cd(II) formaría también complejos superficiales estables del tipo esfera interna bajo las condiciones experimentales en que las pruebas de adsorción fueron realizadas. Estos corresponden a aquellos que se forman cuando existe un enlace directo entre el ligando y el átomo central, en este caso del adsorbente. Es

posible plantear que los hidróxidos se formarían sobre la superficie de los adsorbentes silicatados, y no necesariamente como partículas discretas de hidróxidos en solución, lo que los haría más fácilmente separables de la solución acuosa por decantación o filtración, dada la naturaleza granular de NanoCSH-Mg, constituyéndose esta en otra ventaja de intentar removerlos con cal.

La remoción de los iones PO_4^{3-} se produciría mediante la formación de fosfatos de calcio y magnesio muy insolubles y muy estables, fácilmente separables de la solución acuosa, con predominio en la formación de fosfato de calcio de acuerdo a las siguientes reacciones químicas.



Es decir, en este caso, son los átomos de calcio y magnesio del adsorbente los que actuarían como sitios de enlace para la remoción de los aniones como fosfatos y otros, mediante la formación de sales insolubles. Sin perjuicio que la remoción de iones fosfatos se mantiene muy alta independiente del contenido de Mg en el adsorbente, lo importante es que la modificación de magnesio genera la remoción de fosfatos, con la formación de una sal doble muy insoluble y estable, correspondiente a un fosfato de calcio y magnesio. Estas sales son más insolubles que la sola formación de fosfatos de calcio, la que ocurre mediante la formación de especies del tipo hidroxiapatita. Esta sal que es soluble en medio ácido (HCl en particular), al contactarse con el adsorbente NanoCSH-Mg el medio se alcaliniza y se favorece la formación de la sal doble de Ca y Mg muy insoluble y estable. Esto es importante,

pues se espera en el tratamiento de aguas ácidas de mina, que los precipitados formados sean muy insolubles y estables, para asegurar su depósito en tranques de relaves.

La presencia y concentración de iones fosfatos en aguas de mina está asociada a la composición de los minerales existentes y/o que se explotan. En este sentido, es importante revisar la adsorción de las especies iónicas a remover en función de la acidez de la solución acuosa a ser tratada. Se diseñaron varios experimentos ajustando la concentración inicial de este anión en 150 mg/L, 2,5 g/L y 5 g/L. Complementariamente, al variar su contenido en el agua de mina, se puede establecer las capacidades de carga del adsorbente bajo muy diferentes condiciones. En la Figura 74 se presentan los resultados alcanzados.

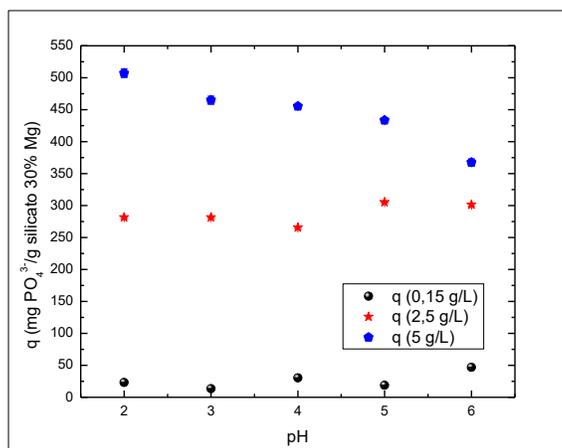


Figura 74 Adsorción de iones PO_4^{3-} con NanoCSH-Mg en función del pH de la fase acuosa. $[\text{PO}_4^{3-}] = 0,15, 2,5$ y 5 g/L; mg adsorbente = 200.

De la Figura 74 se puede apreciar que efectivamente las capacidades de carga de este anión por parte del adsorbente nano-silicatado varía fuertemente con el contenido inicial del anión en la fase acuosa, lográndose valores entre 400 y 500 mg PO_4^{3-} /g adsorbente. Estos valores dependen fuertemente de la relación contenido del ion a remover y la masa de adsorbente empleada. Pero todos estos valores confirman la gran capacidad de adsorción de

estos compuestos, al presentar en su alta área superficial, un gran número de sitios activos de adsorción que permiten remover a su vez varias especies, y en altos contenidos. Si bien es cierto, tal como se comprobará más adelante, la adsorción es predominantemente química, también hay un grado de adsorción física intraparticular en los aglomerados de partículas del adsorbente. Se observa también que la capacidad de carga del adsorbente hacia este anión es prácticamente independiente del pH de la fase acuosa, lográndose en todos los casos una rápida alcalinización del medio que facilita la estabilidad de los precipitados formados durante la remoción de las especies removidas.

Junto a los iones fosfatos, es posible encontrar en muchas aguas de mina contenidos importantes de ion amonio, cuyo origen en ellas depende de la composición del mineral y del suelo en las zonas mineralizadas. Su vertimiento conjunto (fosfatos y iones NH_4^+) en aguas continentales superficiales puede llegar a provocar el fenómeno de eutroficación el cual es el responsable de la multiplicación incontrolada de algas o especies vegetales en ellas. Esto conduce a un bajo contenido de oxígeno por el consumo de las especies vegetales, afectando la biota y la estética de las aguas.

Con este propósito en consideración se diseñaron una serie de experimentos de adsorción de iones fosfatos en presencia de contenidos variables de amonio en la solución acuosa. Se midieron las capacidades de carga “ q ” y los % de remoción de iones PO_4^{3-} con diferentes silicatos de calcio nanoestructurados modificados con Mg. En las figuras a continuación se presentan los resultados alcanzados.

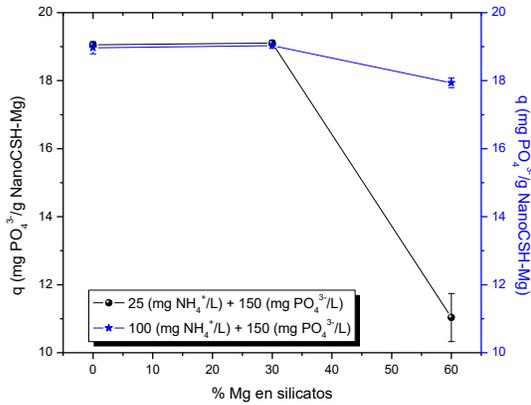


Figura 75 Capacidad de carga de remoción de PO_4^{3-} en presencia de NH_4^+ , empleando como adsorbente NanoCSH-Mg. Masa adsorbente = 200 mg.

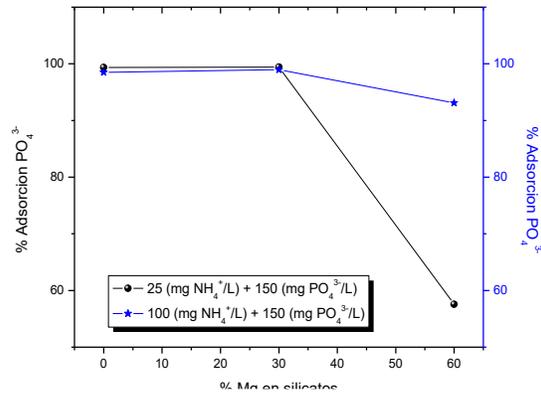
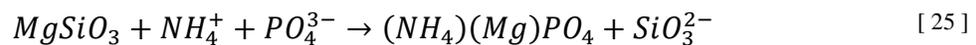


Figura 76 % de remoción de PO_4^{3-} en presencia de NH_4^+ , empleando como adsorbente NanoCSH-Mg. Masa adsorbente = 200 mg.

Se observa, por una parte, una leve disminución de la adsorción de fosfatos al aumentar la concentración de iones amonio en la fase acuosa. Esto se debería a la adsorción en paralelo de iones amonio y fosfatos, mediante la formación de la sal doble fosfato de magnesio y amonio, la cual presenta una gran insolubilidad y estabilidad, superior incluso a la de la hidroxiapatita, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.

La capacidad de adsorción de los silicatos de iones PO_4^{3-} se ve mejorada por la adición de amonio que formaría teóricamente una sal doble de magnesio y amonio muy insoluble y estable que se puede separar con facilidad mediante filtración. La formación de la sal doble de magnesio y amonio está representada por la siguiente reacción:



De las figuras se evidencia también que no es conveniente aumentar el reemplazo de átomos de calcio por magnesio más allá del 30%, tanto pues se deteriora la nanoestructura del adsorbente como porque efectivamente decrece la adsorbilidad del adsorbente. Los silicatos con no muy alto contenido de Mg(II), inferior al 30%, mantendrían la estructura de wollastonita ($CaSiO_3$) detectándose Mg disperso en la superficie silicatada. Un aumento

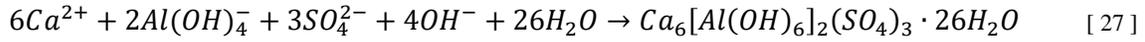
mayor de Mg afectaría la estructura, debido a que parte del Mg no estaría localizado en la estructura del esqueleto silicatado, sino que estaría concentrado en pequeñas regiones en la superficie del silicato como Mg(OH)₂ no integrando en el adsorbente pero que afectaría su estructura de tipo nano, provocando una disminución en la actividad como adsorbente.

3.3.3.2 Experimentos de adsorción con silicatos de calcio nanoestructurados modificados con aluminio (NanoCSH-Al)

Ya se ha indicado que los silicatos de calcio nanoestructurados modificados con aluminio (NanoCSH-Al) estarían específicamente pensados para mejorar la remoción de iones sulfatos desde soluciones acuosas ácidas. Respecto a la remoción de iones sulfatos desde aguas ácidas de mina, actualmente las compañías mineras se han limitado a removerlo con cal mediante la formación de sulfato de calcio (yeso), de acuerdo a la siguiente reacción:



La reacción [26] corresponde a una reacción química muy conocida que presenta sin embargo varias dificultades y limitaciones. Por ejemplo, la dispersión de la cal sólida o su correspondiente suspensión en soluciones acuosas es compleja, presenta tendencia a re-aglomerarse, lo que hace necesario el empleo de agitadores y difusores mecánicos de alta potencia. Adicionalmente, es una reacción química limitada que presenta una eficiencia no superior al 50% y que produce precipitados más bien coloidales difíciles de separar, presentando el yeso una solubilidad mediana que tiende a re-disolverse impidiendo una remoción mayor. En este estudio, el empleo de NanoCSH-Al conduce a la formación de etringita, en la cual se origina una sal insoluble del tipo sulfoaluminato de calcio de acuerdo con la siguiente reacción química⁸⁴:



La especie $Ca_6[Al(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$ corresponde a una sal básica muy insoluble, voluminosa, de alto peso molecular, que precipita generando un sólido más bien granular fácil de decantar y separar⁸⁵. En esta reacción se requiere para la formación de etringita la especie anión aluminato $Al(OH)_4^-$ la cual se generaría mediante la siguiente reacción de equilibrio químico de hidrólisis:

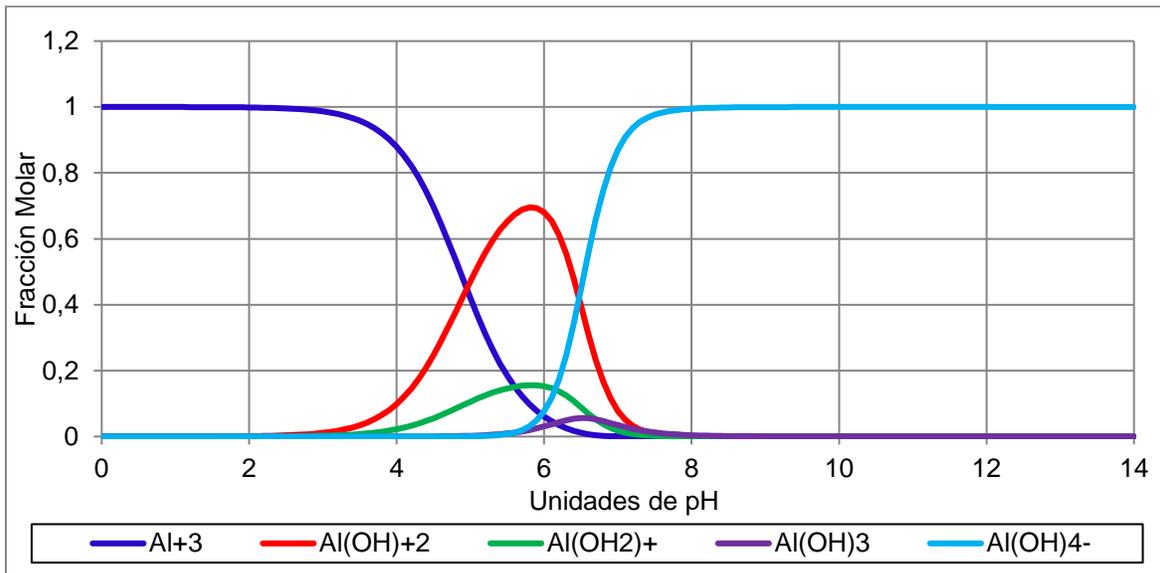
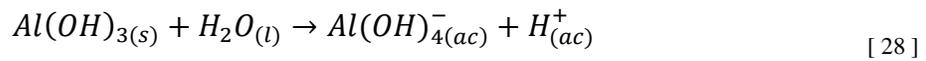


Figura 77 Especies de aluminio en solución acuosa a diferentes pH⁸⁶.

La generación del anión aluminato se favorece a pH mayores a 7,0⁸⁷, tal como se presenta en la Figura 77, quedando de manifiesto que la formación de etringita se favorece a un pH suficientemente alto. Es la formación del anión aluminato y una presencia en el medio de una suficiente cantidad de iones hidroxilos OH^- que sean capaces de neutralizar los protones generados en la hidrólisis del hidróxido de aluminio, lo que permite la precipitación de los iones sulfatos.

Con el fin de verificar la eventual remoción de iones sulfatos desde aguas ácidas, se diseñaron un conjunto de experimentos mediante el adsorbente silicato de calcio nanoestructurado modificado con NaAlO_2 , NanoCSH-Al 50% y también con el adsorbente NanoCSH-Al 20%, pero modificado con hidroxicloriguro de aluminio (PAC). Para la modificación al 50% se realizaron, como se indicó en el punto 3.2.3.2, experimentos donde el primero fue la remoción de sulfatos con distintas cantidades de masa del adsorbente. En la Figura 78 se presentan los resultados alcanzados para la remoción de iones sulfatos en función de la masa de adsorbente utilizada.

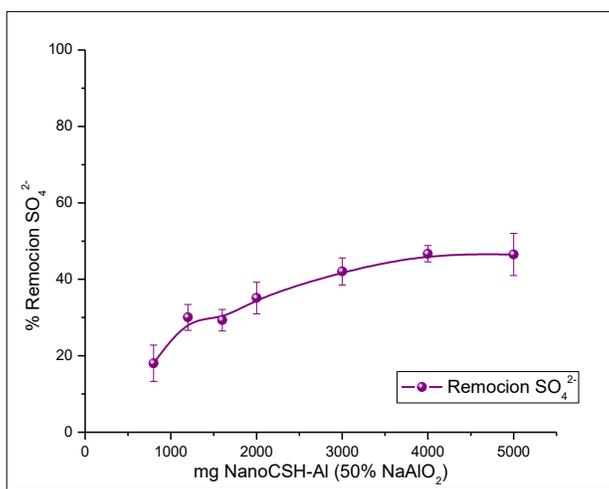


Figura 78 Remoción de SO_4^{2-} a distintas masas de silicato de calcio modificado al 50% de aluminio.

Se observa un máximo de ión sulfato de 45%, lo cual si consideramos el contenido inicial de SO_4^{2-} empleado en los experimentos (2 g/L) y la máxima concentración de sulfato que se puede descargar a cuerpos de aguas superficiales y subterráneos (1 g/L), es un valor considerable, pero que aun así no alcanza para cumplir con la norma para sulfatos. Debido a

estos resultados, es que se procedió a continuar los experimentos con la modificación de aluminio con 20% con hidroxiclорuro de aluminio (PAC).

Sin embargo, al emplear el adsorbente NanoCSH-Al modificado con PAC tampoco fue posible incrementar el contenido de Al en el silicato a partir del reemplazo de sus átomos de calcio. En efecto, al intentar modificar el silicato por sobre un 20% de Al el adsorbente va perdiendo progresivamente su nanoestructura lo que limita su capacidad de adsorción⁷⁷.

Sin embargo, lo más importante es medir la capacidad de carga la cual en la Figura 79 se expresa en términos de mmol SO_4^{2-} /g adsorbente, equivalente incluso en estas condiciones a aproximadamente 30 mg SO_4^{2-} /g adsorbente. Es probable, que el grado de reemplazo de átomos de calcio por Al sea insuficiente, y no se forme en forma estequiométrica la cantidad de etringita requerida, tal como se ilustra en la ecuación [28], sino predominantemente sulfato de calcio de insolubilidad limitada. Más aún si el contenido del anión en la fase acuosa es cercano a 2 g/L.

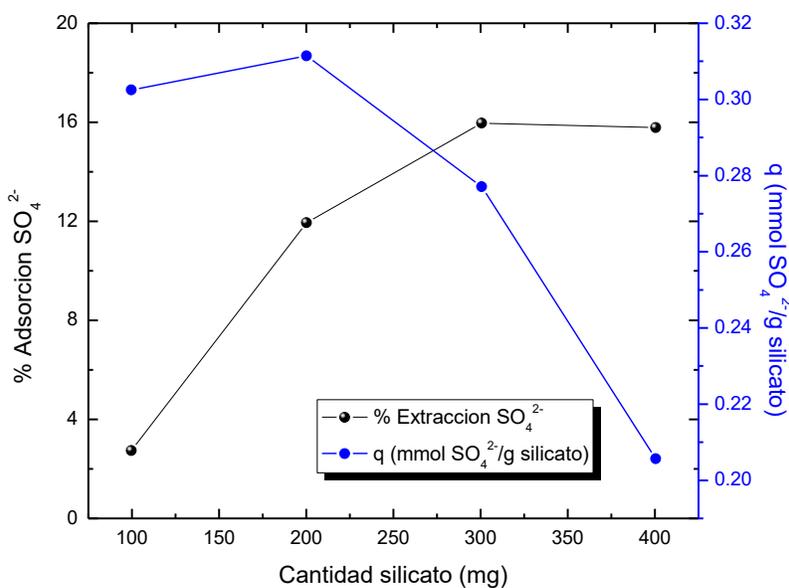


Figura 79 Dependencia de la remoción de SO_4^{2-} en función de la masa de adsorbente NanoCSH-Al 20% Al. Fase acuosa: $[\text{SO}_4^{2-}] = 2 \text{ g/L}$, pH = 4,0.

Continuando con el estudio del adsorbente frente al anión de interés, se observa en la Figura 80 los resultados de los experimentos de adsorción de iones sulfato en función del pH inicial de la solución tratada, empleando también una concentración inicial del anión de 2 g/L y una masa de adsorbente de 300 mg.

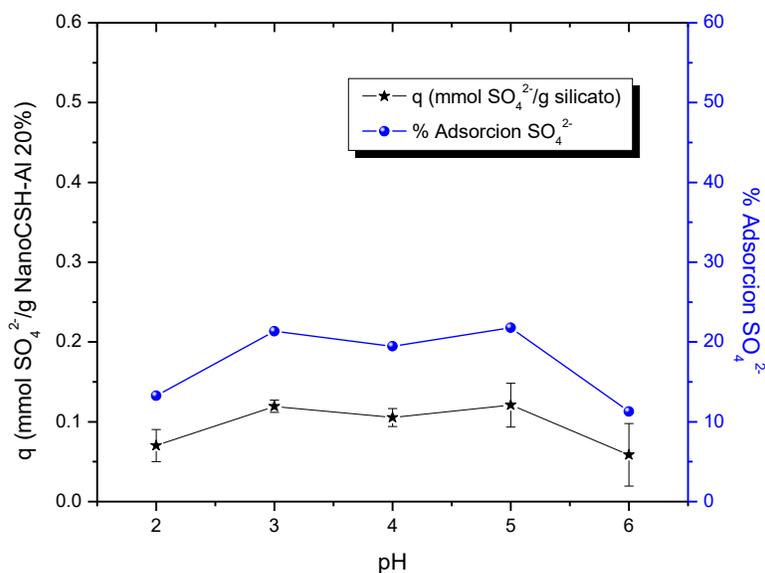


Figura 80 Dependencia de la remoción de SO_4^{2-} con NanoCSH-Al 20% Al, en función del pH inicial de la fase acuosa. $[\text{SO}_4^{2-}]_0 = 2 \text{ g/L}$.

Los resultados observados mostraron también una limitada remoción de iones sulfato y capacidades de carga de $25 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{g}$ adsorbente. El aporte de los silicatos de calcio nanoestructurados modificados, si bien aportan Ca(II) para la formación de yeso y alcalinizan el medio de reacción, la remoción del ion SO_4^{2-} no es completa. El sulfato de calcio formado no es lo suficientemente insoluble, ocurriendo un cierto grado de redisolución de esta sal en la solución refinada que se va formando. Sin embargo, su uso se justifica pues en las soluciones contenedoras de sulfato de la minería suelen poseer además contenidos importantes de metales pesados como Cu(II) y Zn(II) , los cuales son removidos muy eficientemente

mediante la formación de los hidróxidos o sales respectivas. Se puede también apreciar que la adsorción del anión resultó ser independiente del pH inicial de la fase acuosa tratada, lográndose en todos los casos, al contactar la solución con el adsorbente, un grado de alcalinización que permite la estabilidad de los precipitados obtenidos.

En etapas anteriores de esta línea de investigación del Laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia de nuestra Facultad, se han estudiado con mucha detención la capacidad de adsorción del **silicato de calcio nanoestructurado sin modificar**. De hecho, este adsorbente fue el primero que se sintetizó bajo el marco de los proyectos de investigación que han financiado a esta investigación. Los silicatos de calcio sin modificar son capaces de remover en forma casi cuantitativa los principales iones metálicos divalentes, mediante la formación de los hidróxidos metálicos respectivos que se forman tanto como partículas discretas en solución, como sobre la superficie de los silicatos de calcio empleados⁸⁸. Debido a esto, y a la limitada remoción de sulfatos con los NanoCSH-Al **se diseñaron una serie de experimentos empleando como adsorbentes mezclas de NanoCSH y poli-cloruro de aluminio**. Los experimentos fueron realizados empleando una concentración del anión en la fase acuosa de 1,2 g/L, contenido aún por sobre la norma ambiental de descarga del anión a cuerpos de aguas superficiales. Los resultados se muestran en la Figura 81. Se observa en ella que la adsorción de los iones sulfato es dependiente de una mayor proporción PAC/NanoCSH y de la masa de adsorbentes utilizadas en cada experimento. Es claro que para que la reacción de formación de etringita debe haber una adecuada proporción aluminio-sulfato, tal como se observa en la ecuación [27]. Esta proporción debe ser aproximada a 2 iones-gramos de Al por cada 3 iones-gramos de SO_4^{2-} a remover, lo que obliga a considerar el contenido del anión en solución para determinar la masa de adsorbente necesaria⁸⁴.

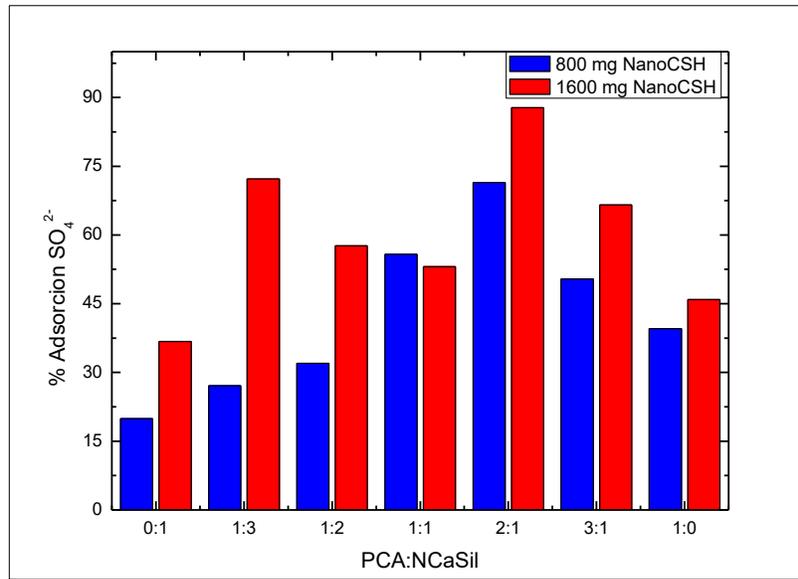


Figura 81 Porcentaje de remoción de iones sulfatos en función de la mezcla de adsorbentes NanoCSH e hidroxiclورو de aluminio. Solución acuosa: $[SO_4^{2-}] = 1,2 \text{ g/L}$; $\text{pH} = 4,0$; matriz DAM.

Sin embargo, del gráfico de la Figura 81 se desprende que los rendimientos de remoción de iones SO_4^{2-} son del orden de 90% al emplear 1,6 g de adsorbente, y del 70% al emplear 800 mg del sólido, obteniéndose refinados resultantes con concentraciones de sulfatos de 141,5 mg/L para 1,6 g y de 338,7 mg/L al emplear 800 mg de PAC:NanoCSH. Ambos valores inferiores a la norma ambiental que permite un máximo de 1 g/L del anión en su descarga a cuerpos de aguas continentales superficiales. Estos resultados son promisorios y superiores a los obtenidos al intentar la remoción de iones sulfatos con CaO (cal) o $Ca(OH)_2$ (lechada de cal) que presentan además dificultades en su manejo a nivel industrial. Es decir, la mezcla de silicato de calcio y de PAC mejora enormemente la remoción de iones sulfatos, evitando de todas formas el empleo de cal y dando lugar a la formación de una sal básica muy insoluble y estable.

Complementariamente, se realizaron otros experimentos empleando la mezcla de silicatos de calcio nanoestructurados sin modificar y policloruro de aluminio (PAC). En este

caso los experimentos se realizaron empleando una solución acuosa cuyas concentraciones iniciales fueron ajustadas en 3 g/L de SO_4^{2-} , 200 mg/L de Cu(II), 100 mg/L de Zn(II) y que posee un pH inicial de 3,0 ajustado con cantidades controladas de HCl concentrado. La mezcla del adsorbente utilizada fue en proporción 1:1 de NanoCSH:PCA, con una masa constante total de 0,8 g.

En la Figura 82 se presentan los resultados logrados de remoción de SO_4^{2-} en función del tiempo para la proporción 1:1. De trabajos previos⁸⁶ se ha apreciado que la mezcla de cal con NanoCSH no es capaz de remover sulfato en niveles aceptables, confirmándose que la remoción de este anión es cuantitativa en la medida que se forma la sal básica etringita con la participación del compuesto poli-cloruro de aluminio. Se observa de los datos de la Tabla 23 y la Figura 82, que efectivamente es posible, con esta mezcla NanoCSH:PCA, reducir los niveles de sulfato bajo la norma de emisión ambiental de descarga nacional (límite: 1 g/L sulfato), resultado que alienta a seguir estudiando el empleo de esta mezcla del adsorbente y el reactivo floculante en detalle en estudios posteriores.

Tabla 23 Adsorción de sulfatos con la mezcla NanoCSH:PAC.

Tiempo (min)	Refino $[\text{SO}_4^{2-}]/(\text{mg/L})$
0	2982,3
2	1251,9
5	1074,1
10	986,8
15	956,1

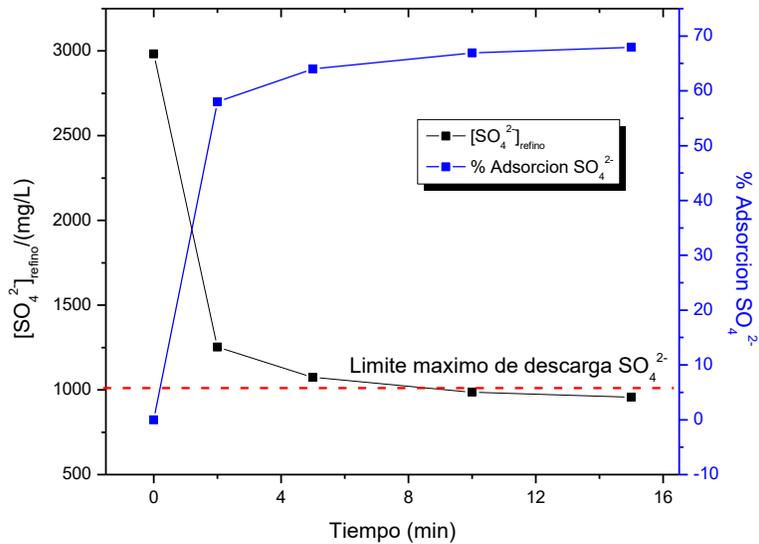


Figura 82 Variación de la adsorción de SO_4^{2-} en el tiempo empleando la mezcla adsorbente NanoCSH/PAC en proporción 1:1.

Se logró igualmente una cuantitativa remoción de Cu(II) y Zn(II) . La presencia de ion sulfato no afecta la remoción de los metales, a pesar del grado de insolubilidad media que posee los sulfatos de cobre y cinc. Es claro que el uso conjunto de NanoCSH y policloruro de aluminio constituye la mezcla óptima para tratar soluciones de mina con altos contenidos de sulfato y metales pesados. La mezcla NanoCSH/PAC remueve en forma efectiva los contenidos de sulfato dado que la presencia de silicatos de calcio nanoestructurado provoca dos efectos: a) remueve eficientemente los iones metálicos generando precipitados fáciles de separar mediante decantación o filtración convencional y b) permite reemplazar la cal a utilizar para alcalinizar el medio. Esto es muy importante pues la disolución e integración de la cal en soluciones ácidas de mina es muy engorrosa e incompleta.

Es claro que todos los silicatos de calcio nanoestructurados, modificados o no, mantienen su gran capacidad de remover iones metálicos. La adsorción de iones metálicos, tal como ya se ha mencionado, ocurriría mediante la formación de hidróxidos, tanto en la

solución acuosa como en la superficie del adsorbente. Sin embargo, también pensamos que la adsorción de iones metálicos ocurriría mediante un mecanismo de intercambio catiónico con los iones calcio del adsorbente. A continuación, se presentan experimentos en los cuales se estudió la capacidad de adsorción de iones Cu(II) del adsorbente NanoCSH. Se presentan resultados de capacidad de carga de cobre en función de la concentración inicial de este metal en la fase acuosa en experimentos realizados a pH 3,0 y utilizando una masa de adsorbente de 200 mg. En la misma figura se presenta la cantidad de ión calcio liberado al refino acuoso como producto del intercambio catiónico de los iones cobre durante la adsorción en la Figura 83.

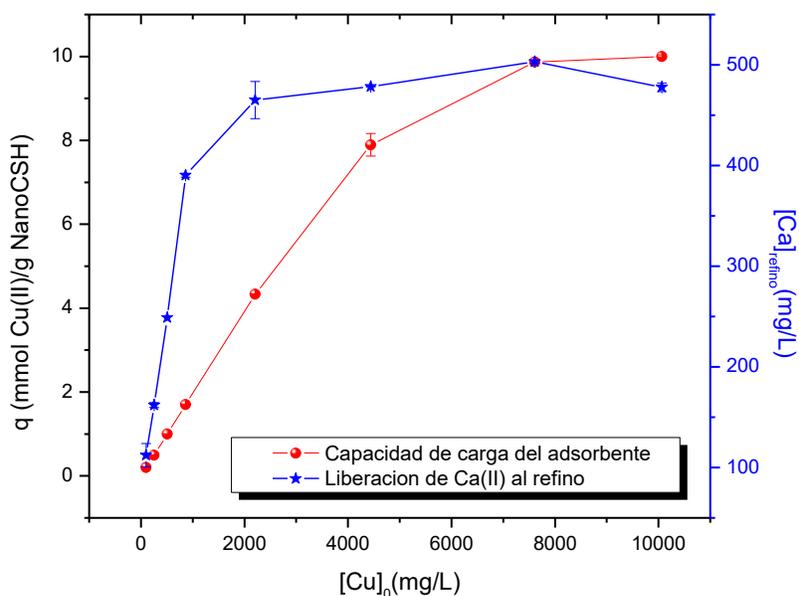
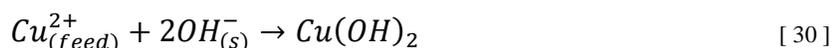


Figura 83 Adsorción de Cu(II) y liberación de Ca(II) desde el adsorbente en función de la concentración de Cu(II) en la fase acuosa de alimentación.

Se observa una gran adsorción de iones Cu(II), medida en capacidades de carga del orden de 8-9 mmol Cu(II)/g adsorbente, lo que indica que el adsorbente efectivamente presenta una gran adsorbilidad hacia este tipo de iones metálicos. Es esperable también que

a medida que aumenta la concentración de cobre en la fase acuosa de alimentación, aumenta su adsorción al haber aun disponibles sitios activos libres para ello en el silicato. En el mismo sentido aumenta también la liberación de iones Ca^{2+} al refino, como resultado del mecanismo de intercambio iónico que gobierna la adsorción de especies catiónicas (reacción [29]).



Por tanto, este mecanismo de intercambio catiónico coexistiría en conjunto con la formación de los hidróxidos respectivos, a partir de las especies hidroxiladas de los grupos polisilanoles del adsorbente. Estas reacciones son prácticamente irreversible en las condiciones de tratamiento (reacción [30]), dada la gran insolubilidad del nanosilicato de cobre o el hidróxido de cobre producidos⁸⁹. Tal como se planteara anteriormente, las especies hidroxiladas del metal se formarían, más que como partículas discretas de hidróxido en el seno de la solución resultante, se depositarían sobre la superficie del adsorbente que se va cargando con otras especies removidas, produciendo aglomerados de partículas muy insolubles y estables. Esto se comprobó al observarse un tenue color azul propio del hidróxido de cobre formado, sobre el adsorbente resultante una vez separado de la solución tratado.

3.3.4 Estudios de equilibrio y cinética para los adsorbentes silicatados

3.3.4.1 Descripción de modelos de equilibrio y cinética

Los modelos de equilibrio de adsorción que se utilizaron durante el presente trabajo incluyen a los modelos de Langmuir^{35, 90}, Freundlich³⁵, Langmuir-Freundlich⁹⁰ y Redlich-Peterson⁹¹.

El modelo de Langmuir supone que el sólido posee una superficie uniforme, y que no existe interacción entre las distintas moléculas adsorbidas, dado que éstas se encuentran localizadas en posiciones específicas y que sólo se adsorbe una monocapa.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad [31]$$

Las variables quedan definidas como:

q_e : concentración de la especie adsorbida expresada en [mmol/g adsorbente]

K_L : coeficiente de afinidad expresado en [L/mmol] constante que en la práctica aumenta con el aumento de la interacción de las moléculas.

$q_{m\acute{a}x}$: máxima capacidad de adsorción de la monocapa [mmol/g adsorbente]

C_{eq} : concentración de la especie en el refino medida en [mmol/L]

El modelo de Freundlich representa la adsorción del metal sobre la superficie del adsorbente, tal como se presenta a continuación:

$$q_e = K_F \cdot C_{eq}^{\frac{1}{n_F}} \quad [32]$$

Ecuación en la cual las variables quedan definidas como:

q_e : concentración de la especie adsorbida en el adsorbente en [mmol/g]

K_F : coeficiente de Freundlich expresado en [mmol^{1-1/n} g⁻¹ L^{1/n}]

n_F : coeficiente exponencial de Freundlich [-]

C_{eq} : concentración del analito en el refino

K_F y n son constantes que dependen de la temperatura, del adsorbente empleado y de la sustancia a adsorber.

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

Mientras que el modelo híbrido de Langmuir-Freundlich^{92,93} es un modelo constituido, como lo indica su nombre, para dar cuenta de comportamientos intermedios, entre el modelo teórico de Langmuir y el modelo empírico de Freundlich. Queda definido por la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_{LF} \cdot C_e^{1/n_{LF}}}{1 + K_{LF} \cdot C_e^{1/n_{LF}}} \quad [33]$$

Las variables quedan definidas así:

q_e : cantidad adsorbida de la especie en el equilibrio en [mmol/g]

$q_{m\acute{a}x}$: capacidad de carga máxima de la especie en [mmol/g]

K_{LF} : constante de Langmuir-Freundlich, que se relaciona con la afinidad del material adsorbente por la especie a adsorber en [$L^{1/n}$ mmol $^{-1/n}$]

n_{LF} : está relacionada con la intensidad de adsorción

C_e : concentración de la especie en el refino (fase acuosa residual del proceso) en [mmol/L]

Cuando $1/n = 1$, el modelo corresponde con el modelo de Langmuir, mientras que a bajas concentraciones del soluto a adsorber predominaría el modelo de Freundlich. En ciertas representaciones de la isoterma de Langmuir-Freundlich se aprecia que en la ecuación [33]

el parámetro $C_e^{1/n}$ es reemplazado por C_e^n , generando una variación en las unidades de K_{LF} las cuales se expresarían en ese caso en $[(L/mmol)^n]^{91-93}$.

Por último, el modelo de Redlich-Peterson corresponde a un modelo híbrido que incluye las características tanto de las isothermas de Langmuir como la de Freundlich en una única ecuación, y se expresa como:

$$q_e = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e^{g_{RF}}} \quad [34]$$

donde:

K_{RP} : constante del modelo Redlich-Peterson en [L/mmol]

a_{RP} : otra constante expresada en [L/mmol]

C_e : concentración residual de la especie a adsorber en el refino [mmol/L]

q_e : concentración en el equilibrio [mmol/g]

g_{RF} : corresponde al exponente del modelo, cuyos valores varían entre 0 y 1

Cuando el valor de g se aproxima a 1, el modelo se comporta como en la isoterma de Langmuir, y cuando se aproxima a 0, el modelo se aproxima a la ley de Henry⁹⁴.

Los modelos de cinética de adsorción empleados en estos experimentos correspondieron a los modelos de *pseudo-orden* (primer y segundo) para tratar de explicar los resultados del avance de la adsorción de las diferentes especies iónicas con los adsorbentes en función del tiempo. El propósito fue determinar parámetros como constantes de velocidad y capacidades de carga máxima de los adsorbentes. El prefijo *pseudo* se utiliza para diferenciar a este tipo de modelos, respecto de los modelos convencionales de cinéticas químicas. Lo que nos indican los modelos es la desaparición de los sitios activos para la

adsorción en el tiempo y son sensibles a la capacidad de adsorción del adsorbente, más que a la concentración del adsorbato en la fase acuosa.

El modelo de *pseudo-primer-orden (PPO)* fue aplicado para explicar la adsorción en sistemas sólido-líquido, basados en la capacidad del sólido (Lagergren, 1898). Este modelo considera la velocidad de saturación en función de la cantidad de sitios activos desocupados en el adsorbente.

La expresión se representa como se presenta en la ecuación [35]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad [35]$$

Después de integrar y utilizar las condiciones de borde (a $t = 0$; $q = 0$ y a $t = t$; $q = q_t$) se obtiene la siguiente ecuación:

$$q_t = q_e(1 - e^{(-k_1 \cdot t)}) \quad [36]$$

El modelo de *pseudo-segundo-orden (PSO)* se puede expresar según la ecuación [37]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k \cdot (q_e - q_t)^2 \quad [37]$$

Luego, integrando y reordenando la ecuación [37], entre los límites $t = 0$ a $t = t$ y $q_t = 0$ y $q_t = q_e$, se obtiene la ecuación [38]:

$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k \cdot t}{1 + q_e \cdot k \cdot t} \quad [38]$$

donde:

q_t : [mmol/g] es la cantidad molar del metal adsorbido por gramo de adsorbente a un tiempo cualquiera t (min)

q_e : [mmol/g] la cantidad molar de los iones metálicos adsorbidos en condiciones de equilibrio

k : [g adsorbente/mmol] representa la constante cinética de adsorción del modelo.

Los modelos cinéticos de *pseudo-orden* no sólo dependen de la estequiometría de la reacción, también dependen del tamaño de partícula, agitación, dosis de adsorbente y concentración del adsorbato⁹⁵.

3.3.4.2 Resultados de equilibrio y cinética de adsorción de fosfatos con NanoCSH modificados con 30% magnesio

Considerando que el tratamiento de aguas propuesto en esta Tesis se basa en un proceso de adsorción con los nuevos adsorbentes descritos, junto con informar resultados prácticos de adsorción, es necesario estudiar aspectos de equilibrio y cinética de adsorción junto a la determinación de parámetros termodinámicos que permitan dilucidar con mayor claridad cuál es el mecanismo que gobierna el proceso. Con este propósito se realizaron en primer lugar experimentos de equilibrio de adsorción, empleando el adsorbente NanoCSH-Mg hacia el anión fosfato y iones NH_4^+ , bajo diferentes condiciones experimentales. El equilibrio de adsorción es generalmente descrito mediante isothermas de adsorción cuyos parámetros expresan las propiedades superficiales y la afinidad del adsorbente hacia el adsorbato a una temperatura dada y a un determinado pH. A continuación, se presentan los principales resultados obtenidos. Las concentraciones iniciales de PO_4^{3-} en las fases acuosas, considerando los contenidos probables de este anión en aguas de mina, se variaron entre 250 y 15.000 mg/L equivalentes a un rango entre 2,6 y 157,9 mmol/L, ajustando en todas ellas un pH inicial de 3,0, en una matriz que simula una muestra de un drenaje ácido de mina (DAM).

En la Figura 84 se presentan los resultados obtenidos, graficando en la ordenada la capacidad de carga q medida para el anión, expresada en $\text{mmol PO}_4^{3-}/\text{g}$ adsorbente (NanoCSH modificado 30% Mg) y en la abscisa la concentración en equilibrio del anión. Las líneas continuas representan los valores calculados de q de acuerdo a los modelos utilizados en el ajuste de los valores experimentales.

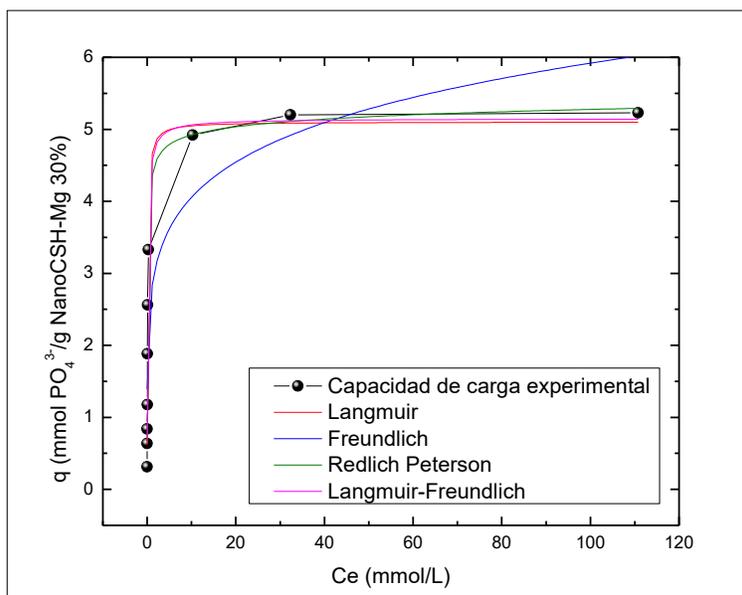


Figura 84 Equilibrio de adsorción a 25°C de PO_4^{3-} con NanoCSH modificados con 30% magnesio. pH_0 fases acuosas = 3,0; masa adsorbente 200 mg; Tiempo de contacto = 24 horas; Vel. Agitación = 135 rpm.

A continuación, en la Tabla 24 se observan los ajustes de los datos experimentales de los diferentes modelos y la determinación de los parámetros de cada uno de ellos.

Tabla 24 Parámetros de equilibrio de adsorción de fosfatos con NanoCSH-Mg calculados con los modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson y Langmuir-Freundlich. *En las iteraciones no se incluyen las desviaciones estándar.

Modelo Langmuir					Modelo Freundlich				
$q_{\text{máx}}$ [mmol/g]	K_L [L/mmol]	R^2	χ^2		K_F [mmol ^{1-1/n} g ⁻¹ L ^{1/n}]	n_F [-]	R^2	χ^2	
5,103 ±1,062	9,256 ±0,137	0,9849	0,0577		2,780 ±0,304	6,093 ±1,087	0,8233	0,6741	
Modelo Langmuir-Freundlich					Modelo Redlich-Peterson				
$q_{\text{máx}}$ [mmol/g]	n_{LF} [-]	K_{LF} [L ^{1/n} mmol ^{-1/n}]	R^2	χ^2	a_{RP} [L/mmol]	K_{RP} [L/mmol]	g_{RF} [-]	R^2	χ^2
5,151 ±0,150	1,106 ±0,126	6,950 ±2,244	0,9845	0,0591	54,564 ±7,862	11,687 ±2,261	0,973 ±0,017	0,9871	0,0491

Se observa, tanto en la Figura 84 como en la Tabla 24, que habiendo en general un buen ajuste en los modelos utilizados, es la isoterma del modelo de Langmuir la que presenta una mejor concordancia con los datos experimentales obtenidos. Presenta un mejor valor de R^2 y el menor valor para el error estadístico χ^2 , respecto al del modelo empírico de Freundlich, modelo que asume una adsorción en multicapas de sitios de adsorción y donde los calores de adsorción no son necesariamente iguales entre ellos. Considerando que las cuatro isotermas de equilibrio de adsorción usadas en esta parte del estudio corresponden a modelos no-lineales, se ha utilizado el valor de χ^2 como estadígrafo para comparar el ajuste entre los valores experimentales de adsorción y los valores calculados por los modelos teóricos. χ^2 corresponde al error experimental, es decir representa la diferencia entre el valor calculado por el modelo y el experimentalmente observado. A menor valor de χ^2 , mejor es el ajuste del modelo de equilibrio. Los parámetros fueron evaluados usando la rutina de iteración de regresión no-lineal de Levenberg-Marquardt⁹⁶. En la Tabla 24 se puede apreciar también que los valores de g_{RF} y n_{LF} de los modelos híbridos Langmuir-Freundlich y Redlich-Peterson, son aproximadamente 1, lo que nos indicaría que estos modelos híbridos se acercan mucho más a un comportamiento del tipo Langmuir que al de Freundlich, confirmando lo indicado anteriormente, que la adsorción ocurriría bajo una adsorción superficial en una

monocapa de sitios activos de adsorción y con calores de adsorción similares entre todos ellos. Es probable pensar que durante la adsorción de fosfatos, este anión formaría con el adsorbente NanoCSH-Mg, la sal doble insoluble de fosfato calcio y magnesio ya señalada anteriormente [24], ocupando muchos de los sitios activos disponibles para la adsorción. Complementariamente, se puede observar que el modelo de Langmuir o sus derivados, calculan valores de q_{calc} similares a los obtenidos experimentalmente q_{exp} en torno a los 5,1 mmol PO_4^{3-} /g silicato, confirmando por un lado la alta capacidad de adsorción de iones fosfatos de este adsorbente nano-silicatado (484,4 mg PO_4^- /g adsorbente) y confirmando también la capacidad predictora de la adsorción de iones fosfatos por parte de este compuesto adsorbente. También se obtienen altos valores de afinidad para estos modelos (K_L y K_{LF}), que confirman la adsorbilidad de este anión por parte de este adsorbente⁹⁷.

El objetivo final práctico de esta Tesis doctoral reside en la aplicación de los adsorbentes sintetizados y caracterizados en el tratamiento de aguas ácidas de mina, pero que también pueden aplicarse en general al manejo de aguas residuales industriales (riles) de diferente origen, pero con carga de contaminantes similares. En este sentido, el estudio del equilibrio de adsorción se debe obligatoriamente complementar con el estudio de los mecanismos que gobiernan la cinética de adsorción, idealmente junto al estudio de los aspectos termodinámicos que rigen el proceso global. Es claro que el proceso de adsorción que rige al tratamiento de aguas ácidas de mina es complejo y que probablemente considera un fenómeno de transferencia de masa con reacción química, pudiendo cualquiera de ellos controlar el proceso. Esto es particularmente importante cuando debe ser escalado a nivel piloto o industrial. A continuación, se entregan los resultados logrados en estos experimentos de cinética de adsorción y el análisis de ellos al aplicar modelos teóricos que interpreten los

resultados. Las pruebas experimentales se realizaron considerando los resultados de experimentos de adsorción previos.

Se realizaron experimentos cinéticos de acuerdo a las condiciones experimentales explicadas en la sección 3.2.4, empleando fases acuosas de pH inicial 3,0, pero dos concentraciones diferentes del anión, 200 y 2.000 PO_4^{3-} mg/L en las soluciones que simulan el drenaje ácido de mina y una misma masa de adsorbente en ambos casos. Los resultados se observan en la Figura 85, los cuales fueron analizados empleando los modelos cinéticos de *pseudo-primer-orden* y de *pseudo-segundo-orden*. En la Tabla 25 y en la Tabla 26 se presenta el valor de los parámetros cinéticos calculados para cada uno de los modelos probados y en las dos condiciones de concentración de iones fosfatos en las fases acuosas.

Se observa ante todo que en ambas condiciones la cinética es muy rápida, lográndose valores de capacidades de carga q_{max} en breves minutos, mayor obviamente cuando mayor es el contenido de fosfatos en la solución acuosa, que permite una mayor ocupación de los sitios activos de adsorción que ofrece una misma masa del adsorbente. A mayor contenido de fosfatos en la solución acuosa, una mayor cantidad de este anión es adsorbido en el equilibrio. Se aprecia en la Figura 85 que, en la etapa inicial del proceso de adsorción, existe una gran cantidad de sitios activos disponibles para la adsorción, como también existe un mayor número de especies reactivas, guiando a un proceso muy rápido en estas condiciones. Por el contrario, a medida que la adsorción va ocurriendo, el número de sitios activos disponibles va disminuyendo, ya que también existen depósitos sobre el adsorbente que impiden la difusión de las especies a remover hacia la superficie del silicato, disminuyendo por tanto la velocidad del proceso⁶⁰.

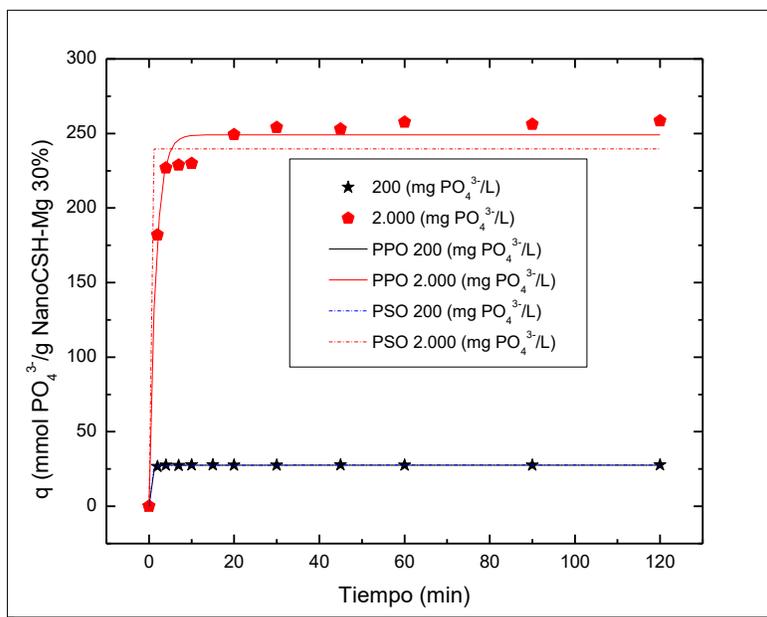


Figura 85 Cinética de adsorción de iones PO_4^{3-} empleando NanoCSH-Mg (30%). Fases acuosas: pH inicial 3,0, 200 y 2.000 mg/L PO_4^{3-} , 200 mg adsorbente.

Tabla 25 Parámetros cinéticos calculados en la adsorción de PO_4^{3-} con NanoCSH-Mg (30%) empleando los modelos de *pseudo-primer-orden* y *pseudo-segundo-orden*. Fase acuosa: 200 mg/L fosfatos a pH = 3,0.

Pseudo 1° orden				Pseudo 2° orden			
q_e (mmol/g)	k (g/mmol·min)	R^2	χ^2	q_e (mmol/g)	k (g/mmol·min)	R^2	χ^2
27,487	51,779	0,9985	0,0962	27,683	0,54595	0,9996	0,0261
$\pm 0,094$				$\pm 0,062$	$\pm 0,110$		

Tabla 26 Parámetros cinéticos calculados en la adsorción de PO_4^{3-} con NanoCSH-Mg(30%) empleando los modelos de *pseudo-primer-orden* y *pseudo-segundo-orden*. Fase acuosa: 2.000 mg/L fosfatos a pH = 3,0.

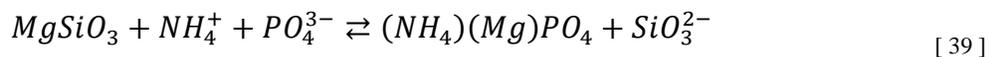
Pseudo 1° orden				Pseudo 2° orden			
q_e (mmol/g)	k (g/mmol·min)	R^2	χ^2	q_e (mmol/g)	k (g/mmol·min)	R^2	χ^2
249,034	0,625	0,9823	101,7	258,577	0,00487	0,9951	28,0
$\pm 3,604$	$\pm 0,066$			$\pm 2,314$	$\pm 4,9628 \cdot 10^{-4}$		

De los valores de la Tabla 25 y Tabla 26, se observa que en ambos casos (200 y 2.000 mg/L PO_4^{3-} en la solución acuosa) es el modelo de *pseudo-segundo-orden* el que mejor explicó los resultados experimentales obtenidos. Si bien los valores de R^2 son en general todos muy buenos, por tratarse de modelos cinéticos no lineales, son los valores de χ^2 los

decidores. En ambos casos son menores los obtenidos para el modelo de *pseudo-segundo-orden* respecto a los valores del modelo de *pseudo-primer-orden*, constatando un bajo error entre los valores experimentales y los calculados por este modelo. Igualmente, todos los parámetros cinéticos del modelo de segundo orden presentaron valores mucho menores de desviación estándar, validándolos en forma más confiable.

De ambas tablas se confirma que a mayor contenido inicial de iones fosfatos en la solución acuosa inicial, mayor es la capacidad observada q_e . Igualmente, también se observa que a menor contenido de PO_4^{3-} en la solución acuosa inicial, mayor es el valor de la constante cinética de segundo orden, hecho explicable al favorecerse en estas condiciones la difusión de las especies del adsorbato hacia la superficie del adsorbente. Si bien los valores calculados de las constantes cinéticas para todo el proceso son bajas, esto se debería a que la cinética de adsorción decrece rápidamente en el tiempo, y el modelo calcula constantes cinéticas promedio durante todo el tiempo analizado. Pero desde un punto de vista práctico, es la velocidad inicial de adsorción la importante pues es la que determina la rapidez del proceso y confirma su potencial aplicación a nivel industrial. También, dentro del margen de error posible, se observa una buena correlación y coincidencia entre los valores de capacidad de carga q_e experimentales y los q_e calculados por el modelo.

En trabajos anteriores, se ha estudiado la influencia del ion amonio en la remoción de fosfato, comprobándose de que se logra una alta remoción de este, aunque haya presente altas concentraciones de NH_4^+ . En efecto, la remoción de fosfatos con este adsorbente modificado con magnesio, y en presencia de concentraciones importantes de ión amonio, permitiría una buena adsorción dada la formación de fosfatos dobles de magnesio y amonio, muy insolubles y estables, de acuerdo a la ecuación [39]:



En la Figura 86 se presenta el estudio de equilibrio de PO_4^{3-} en presencia de ion NH_4^+ , empleando soluciones acuosas de pH 3,0, un contenido de ion amonio de 27,7 mmol/L y un rango variable de iones fosfatos. Los experimentos se realizaron empleando 25 mL de una fase acuosa y 200 mg de adsorbente durante 24 h.

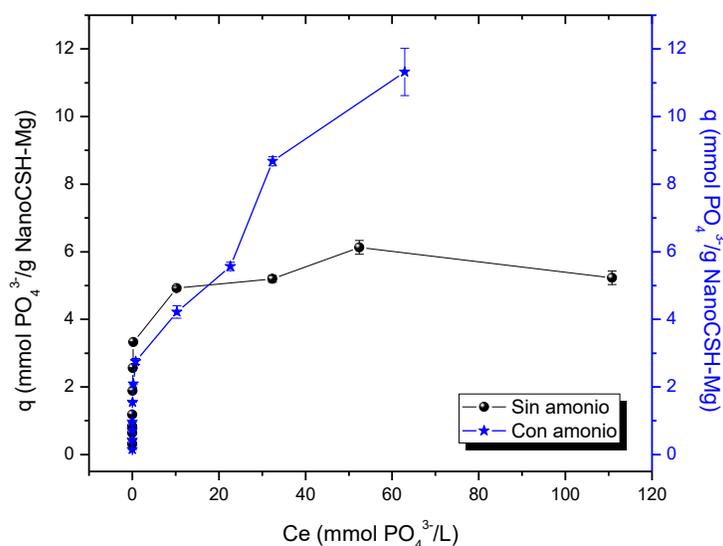


Figura 86 Estudio de equilibrio de PO_4^{3-} en presencia o no de ion amonio a pH 3,0. Concentración de ion amonio, cuando corresponde: 27,7 mmol/L.

De la Figura 86 se observa que efectivamente, en presencia de ion amonio, la adsorción de fosfato se favorece lográndose capacidades de carga superiores.

En la Tabla 27 se presentan los parámetros de equilibrio de adsorción de fosfatos en presencia de ion amonio ajustando los datos experimentales a las mismas isothermas de adsorción indicadas anteriormente.

Tabla 27 Parámetros de equilibrio en presencia de amonio para los modelos de: Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson y Langmuir-Freundlich. En las iteraciones no se incluyen las desviaciones estándar.

Modelo Langmuir					Modelo Freundlich				
$q_{\text{máx}}$ [mmol/g]	K_L [L/mmol]	R^2	χ^2		K_F [mmol ^{1-1/n} g ⁻¹ L ^{1/n}]	n_F [-]	R^2	χ^2	
17,993 ±5,96	0,026 ±0,017	0,874	1,693		2,159 ±0,417	2,620 ±0,373	0,944	0,749	
Modelo Langmuir-Freundlich					Modelo Redlich-Peterson				
$q_{\text{máx}}$ [mmol/g]	n_{LF} [-]	K_{LF} [L ^{1/n} mmol ^{-1/n}]	R^2	χ^2	a_{RP} [L/mmol]	K_{RP} [L/mmol]	g_{RF} [-]	R^2	χ^2
86305,8 ±5·10 ⁸	2,62 ±1,01	2,5·10 ⁻⁵ ±0,148	0,937	0,843	1,1·10 ⁶ ±6,8·10 ¹⁰	529759,1 ±3,2·10 ¹⁰	0,619 ±0,08	0,937	0,84 3

De la Tabla 27 se puede observar que los modelos Freundlich, Langmuir-Freundlich y Redlich-Peterson son los que ajustan de mejor manera los valores experimentales observados. Los parámetros del modelo de Langmuir presentaron una menor correlación con los datos experimentales. Esto podría deberse a que el modelo de Langmuir es un modelo teórico que asume similares calores de adsorción, validado fundamentalmente para soluciones acuosas más bien puras. A mayor diversidad de especies en la matriz acuosa, menor debe ser la correlación observada con este modelo.

3.3.4.3 Resultados de equilibrio y cinética de adsorción de sulfatos con NanoCSH modificados con 20% de aluminio

Igualmente, en este caso en base a los resultados informados previamente, se determinó realizar estas pruebas con silicato de calcio nanoestructurado modificado con 20% de aluminio. Las concentraciones iniciales de SO_4^{2-} en las fases acuosas, se variaron entre 2,1 y 41,6 mmol/L equivalentes a un rango entre 200 y 4.000 mg/L, ajustando en todas ellas un pH inicial de 4,0, en una matriz que simula una muestra de un drenaje ácido de mina (DAM). En la Figura 87 se presentan los resultados obtenidos.

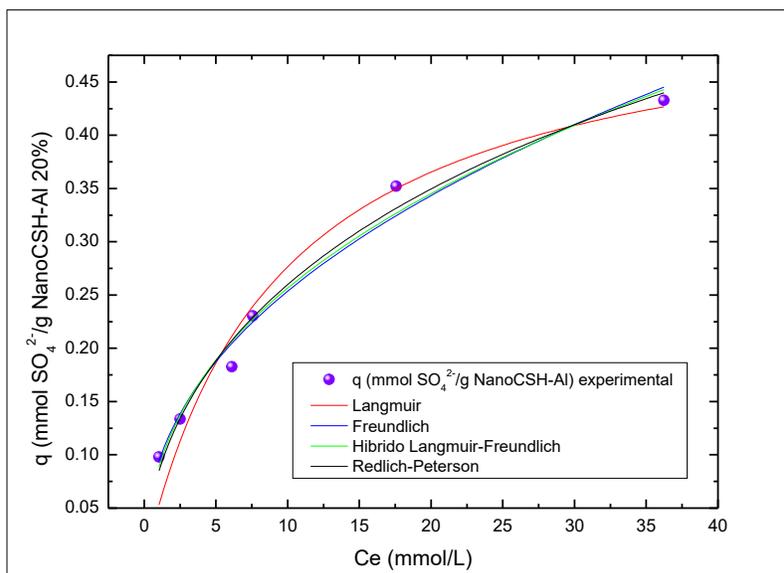


Figura 87 Equilibrio de adsorción de SO_4^{2-} a 25°C con NanoCSH modificados con 20% aluminio. pH_0 fases acuosas = 4,0; masa adsorbente 300 mg; Tiempo de contacto = 24 horas; Vel. Agitación = 135 rpm.

En la Tabla 28 se aprecian los valores obtenidos para los parámetros de los modelos de equilibrio de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson y Langmuir-Freundlich.

Tabla 28 Parámetros de equilibrio de adsorción de sulfatos con NanoCSH-Al calculados con los modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson y Langmuir-Freundlich. *En las iteraciones no se incluyen las desviaciones estándar.

Modelo Langmuir					Modelo Freundlich				
$q_{\text{máx}}$ [mmol/g]	K_L [L/mmol]	R^2	χ^2		K_F [mmol ^{1-1/n} g ⁻¹ L ^{1/n}]	n_F [-]	R^2	χ^2	
0,538 ±0,056	0,106 ±0,028	0,950	8,4·10 ⁻⁴		0,093 ±0,009	2,289 ±0,176	0,978	3,7·10 ⁻⁴	
Modelo Langmuir-Freundlich					Modelo Redlich-Peterson				
$q_{\text{máx}}$ [mmol/g]	n_{LF} [-]	K_{LF} [L ^{1/n} mmol ^{-1/n}]	R^2	χ^2	a_{RP} [L/mmol]	K_{RP} [L/mmol]	g_{RP} [-]	R^2	χ^2
1,250 ±1,369	1,771 ±0,581	0,0715 ±0,0734	0,975	4,2·10 ⁻⁴	0,437 ±1,290	4,025 ±13,907	0,601 ±0,124	0,972	4,7·10 ⁻⁴

Se observa de los valores presentados en la Tabla 28 que los cuatro modelos presentan valores bajos de χ^2 , lo que nos indica que el valor asumido por el modelo y el experimental poseen una diferencia mínima. Igualmente, en todas las isotermas de adsorción se alcanzan valores razonablemente altos de R^2 superiores a 0,96. Es decir, estos resultados indicarían que la adsorción de iones sulfatos en esta matriz compleja, sería controlada por mecanismos mixtos o híbridos entre los modelos teóricos de Langmuir y el empírico de Freundlich. Sin embargo, en la Figura 87 se observa que en el rango de concentraciones en los cuales se realizaron estos experimentos, no se alcanzó a obtener experimentalmente el equilibrio, no siendo posible comparar los valores de q_{calc} y q_{exp} . Se observa también que los valores calculados de g_{RF} y n_{LF} de los modelos híbridos Langmuir-Freundlich y Redlich-Peterson, presentan una alta desviación estándar lo que impide también un mayor análisis.

Los experimentos cinéticos para iones sulfatos se realizaron ajustando el contenido del anión en la fase acuosa ácida en 200 y 1.200 mg SO₄²⁻/L, siendo su pH inicial de 4,0. Los resultados experimentales obtenidos se presentan en la Figura 88 y los valores calculados para los parámetros cinéticos de ambos modelos probados se observan en la Tabla 29 y Tabla 30, respectivamente.

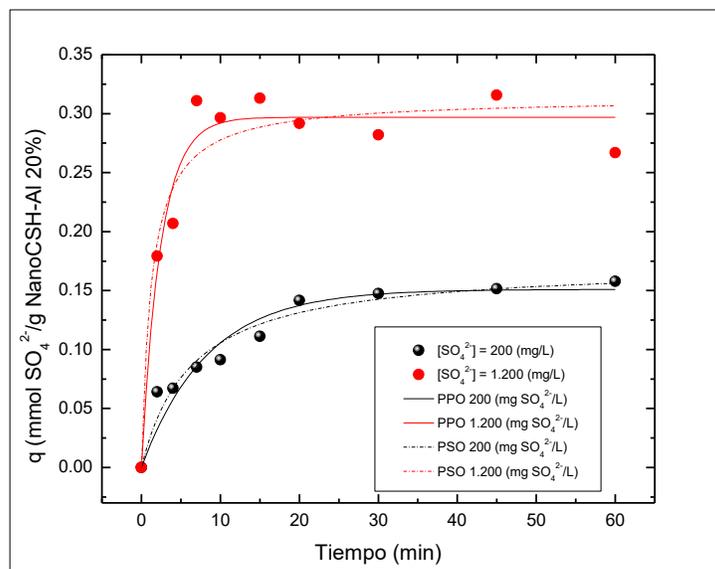


Figura 88 Cinética de adsorción de iones SO_4^{2-} empleando NanoCSH-Al(20%). Fases acuosas: pH inicial 4,0, 200 y 1.200 mg/L SO_4^{2-} , 200 mg adsorbente.

Tabla 29 Parámetros cinéticos calculados en la adsorción de SO_4^{2-} con NanoCSH-Al(20%) empleando los modelos de *pseudo-primer-orden* y *pseudo-segundo-orden*. Fase acuosa: 200 mg/L sulfatos a pH = 4,0.

Pseudo 1° orden				Pseudo 2° orden			
q_e (mmol/g)	k (g/mmol·min)	R^2	χ^2	q_e (mmol/g)	k (g/mmol·min)	R^2	χ^2
0,151	0,120	0,921	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,173	0,913	0,951	$1,24 \cdot 10^{-4}$
$\pm 0,008$	$\pm 0,021$			$\pm 0,010$	$\pm 0,242$		

Tabla 30 Parámetros cinéticos calculados en la adsorción de SO_4^{2-} con NanoCSH-Al(20%) empleando los modelos de *pseudo-primer-orden* y *pseudo-segundo-orden*. Fase acuosa: 1.200 mg/L sulfatos a pH = 4,0.

Pseudo 1° orden				Pseudo 2° orden			
q_e (mmol/g)	k (g/mmol·min)	R^2	χ^2	q_e (mmol/g)	k (g/mmol·min)	R^2	χ^2
0,297	0,410	0,948	$5,0 \cdot 10^{-4}$	0,313	2,489	0,919	$7,7 \cdot 10^{-4}$
$\pm 0,009$	$\pm 0,069$			$\pm 0,015$	$\pm 0,989$		

De la Figura 88 se aprecia en general una menor cinética de adsorción de sulfatos con NanoCSH-Al que la observada para la remoción de PO_4^{3-} con NanoCSH-Mg. De las Tabla 29 y Tabla 30 se desprende también que en este caso los resultados experimentales no fueron tan bien explicados por el modelo cinético de *pseudo-segundo-orden*, ni tampoco por el modelo de *pseudo-primer-orden*. Valores menores de R^2 y errores estadísticos χ^2 similares

entre ambos modelos impiden definir cuál de los dos es el de mejor ajuste. Hacia el final del proceso, la correlación es más baja aún, esto se confirma al observar los valores calculados de q_e , respecto a los valores experimentalmente obtenidos. Los valores de las constantes cinéticas calculadas en ambos casos tampoco son coherentes con los valores esperados. Sin embargo, si bien el adsorbente nanosilicatado modificado con Al presenta una buena adsorción hacia iones sulfatos, el análisis de los resultados de cinética de adsorción deberán seguir siendo estudiado, se probarán otros modelos cinéticos, probablemente más apropiados para rangos más altos de concentración del adsorbato en las fases acuosas, o bien para ser aplicados en sistemas o matrices acuosas más complejas.

3.3.5 Cálculos termodinámicos de adsorción de cobre con el NanoCSH

3.3.5.1 Teoría

La adsorción de especies iónicas con los adsorbentes NanoCSH estaría regida por un proceso de transferencia de masa con reacción química. La etapa determinante del proceso global, desde un punto vista cinético, se puede obtener a través del cálculo de la energía de activación E_a . La velocidad global de adsorción puede explicarse a través de: i) etapas de difusión de las especies iónicas en la solución acuosa que los contiene hacia la superficie del adsorbente y ii) la reacción química entre el adsorbato y el adsorbente en la superficie de él. Normalmente en este tipo de sistemas, la resistencia a la difusión de las especies iónicas en la película acuosa adyacente al adsorbente sería más débil, por tanto, el mecanismo cinético estaría más bien controlado por la velocidad de la reacción química o en su defecto por un mecanismo combinado que incluye también los efectos difusionales de los iones desde la solución acuosa hacia la superficie del adsorbente. Sin embargo, también podría deberse a

efectos de difusión intraparticular de la especie removida en el sólido hacia el interior de los agregados de partículas del adsorbente. Por lo tanto, es necesario completar los análisis de equilibrio y cinética de adsorción de las especies iónicas con el adsorbente NanoCSH, mediante un análisis de los aspectos termodinámicos que gobiernan el proceso.

En el ámbito de los modelos de equilibrio, en el modelo de Langmuir, K_L representa la constante de equilibrio del proceso de extracción global lo que nos permite determinar la energía libre de Gibbs (ΔG).

Los resultados experimentales se pueden interpretar con la ecuación de Van't Hoff mediante la ecuación [40].

$$\ln(K_L) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R \cdot T} \quad [40]$$

Se utiliza esta ecuación con el fin de obtener ΔH^0 (cambio de entalpía estándar), ΔS^0 (cambio de entropía estándar) y ΔG^0 (cambio de energía libre de Gibbs) del proceso de adsorción de la especie a remover, donde:

R: constante de los gases $8,314 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$

T: temperatura en (Kelvin)

K_L : constante en Langmuir ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$)

La entropía y la entalpía de adsorción se obtienen de graficar los resultados obtenidos de acuerdo a la ecuación [40]. Si se obtiene una pendiente positiva, el proceso es exotérmico, en tanto que una pendiente negativa indica un proceso endotérmico.

De acuerdo con lo indicado anteriormente, la energía libre de Gibbs se obtiene a través de la ecuación siguiente:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad [41]$$

Con el propósito de determinar si la velocidad de adsorción es controlada por aspectos físicos (difusivos) o por la reacción química, en un proceso de transferencia de masa con reacción química, se requiere calcular las *energías de activación del proceso*, E_a . En algunos casos puede ser la difusión de las especies en el sistema termodinámico de adsorción, básicamente la difusión de los iones en la solución hacia la superficie del adsorbente, lo que controla la cinética del proceso, midiéndose normalmente en estos casos energías de activación menores a 30 kJ/mol. Cuando es la reacción química entre el adsorbato y el adsorbente la que predomina cinéticamente, se logran $E_a > 60$ kJ/mol. Naturalmente, entre 30 y 60 kJ/mol, la cinética es compartida tanto por aspectos difusivos como por la reacción química⁹⁸.

La determinación práctica de las energías de activación de los procesos de adsorción se logra aplicando la Ecuación de Arrhenius, según:

$$k = A_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \quad [42]$$

donde k es la constante cinética que rige el proceso (*pseudo-segundo-orden* o *pseudo-primer-orden*). E_a queda expresada en kJ/mol, R es la constante universal de los gases (8,314 J/mol·K) y A_0 la constante de Arrhenius (g/mg·min). La ecuación [42] es válida tanto en control difusivo como mediante la reacción química, dado que ambas dependen de la temperatura de Arrhenius. Reordenando la ecuación anterior resulta:

$$\ln(k) = \ln(A_0) - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad [43]$$

Al graficar $\ln(k)$ versus $1/T$, podemos obtener del intercepto y desde la pendiente del gráfico respectivo, tanto la constante de Arrhenius como la energía de activación.

3.3.5.2 Determinación de parámetros termodinámicos en la adsorción de Cu(II) con NanoCSH

Con el propósito de obtener información relativa a la determinación de los parámetros termodinámicos anteriormente explicados, se procedió a realizar una serie de experimentos de equilibrio y cinética de adsorción de Cu(II) con el adsorbente silicato de calcio nanoestructurado (NanoCSH) a diferentes temperaturas. La adsorción de cobre con este adsorbente se informa como modelo de este tipo de cálculos, sin embargo, análisis similares es posible realizar para la adsorción de otros iones metálicos con los diferentes adsorbentes empleados en esta tesis. Con este propósito, se realizaron **experimentos de cinética de adsorción** de este ion empleando dos concentraciones iniciales: 250 y 2.500 mg/L Cu(II). En la Figura 89 y Figura 90 se presentan los resultados logrados.

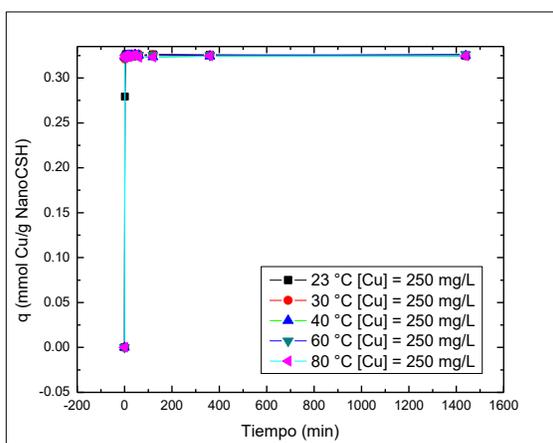


Figura 89 Dependencia de la adsorción de Cu(II) con el adsorbente NanoCSH en función del tiempo de contacto y la temperatura. Fase acuosa: 250 mg/L Cu(II), pH 3,0. Masa de adsorbente 200 mg.

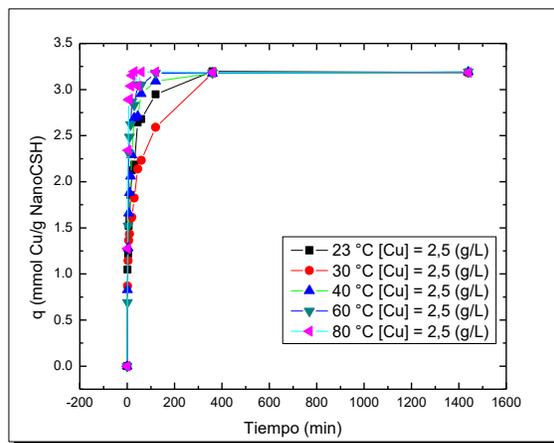


Figura 90 Dependencia de la adsorción de Cu(II) con el adsorbente NanoCSH en función del tiempo de contacto y la temperatura. Fase acuosa: 2.500 mg/L Cu(II), pH 3,0. Masa de adsorbente 200 mg.

En la Tabla 31 y Tabla 32 se presentan los resultados obtenidos de los parámetros calculados por el modelo cinético de *pseudo-segundo-orden*. Se empleo este modelo

considerando que fue el modelo que mejor ajustó los datos experimentales de adsorción en el tiempo.

Tabla 31 Parámetros del modelo cinético de *pseudo-segundo-orden* (PSO) a diferentes temperaturas para la adsorción de Cu(II) con NanoCSH. [Cu(II)] = 250 mg/L, pH 3,0.

Temperatura (°C)	q _e (mmol Cu(II)/g silicato)	k ₂ [g/mmol·min]	R ²	χ ²
23	0,3301 ±0,0028	11,288 ±2,472	0,99411	5,2·10 ⁻⁵
30	0,3257 ±2,7·10 ⁻⁴	103,1 ±16,6	0,99994	5,1·10 ⁻⁷
40	0,3250 ±2,7·10 ⁻⁴	322,4 ±156,6	0,99994	4,9·10 ⁻⁷
60	0,3252 ±2·10 ⁻⁴	169,4 ±33,4	0,99997	2,9·10 ⁻⁷
80	0,3243 3,5·10 ⁻⁴	405,9 ±326,2	0,9999	8,5·10 ⁻⁷

Tabla 32 Parámetros del modelo cinético de *pseudo-segundo-orden* (PSO) a diferentes temperaturas para la adsorción de Cu(II) con NanoCSH. [Cu(II)] = 2.500 mg/L, pH 3,0.

Temperatura (°C)	q _e (mmol Cu(II)/g silicato)	k ₂ [g/mmol·min]	R ²	χ ²
23	3,0494 ±0,1228	0,0434 ±0,0085	0,95562	0,03675
30	2,7576 ±0,1826	0,0394 ±0,0121	0,89462	0,0723
40	3,2133 ±0,0534	0,0456 ±0,0038	0,99231	0,00737
60	3,3229 ±0,0900	0,0706 ±0,0109	0,97524	0,02678
80	3,34 ±0,088	0,1509 ±0,0295	0,96471	0,03475

Se desprende de la Tabla 31 y Tabla 32 que, en general, efectivamente el modelo de *pseudo-segundo-orden* ajustó bien los datos experimentales en todo el rango de temperatura, de acuerdo a los valores obtenidos de R² y χ². Los valores de desviación estándar son confiables, observándose un buen ajuste entre los valores experimentales observados de q_e y los calculados por el modelo. Este hecho, particularmente, se observa al emplear una concentración inicial menor de cobre en la solución acuosa de 250 mg/L. Sin embargo, los

valores de estos estadígrafos obtenidos para una concentración inicial de este ion en la fase acuosa mucho mayor (2.500 mg/L), se mantienen razonablemente buenos. Se observa también en ambas tablas, que como es esperado, para ambos niveles de concentración de Cu(II), las constantes cinéticas aumentan con el aumento de la temperatura, lo que es coherente con una mayor difusión del ion en el medio acuoso y una mayor velocidad posible de la reacción química.

A partir de estos datos así calculados, se obtendría valores de E_a variables entre 50,2 y 58,7 kJ/mol, al emplear una concentración inicial de 250 mg/L de Cu(II), valores que reflejan que en esas condiciones el proceso desde un punto de vista cinético estaría controlado por un mecanismo mixto, pero más cercano a estar determinado por la reacción química entre el ion y el adsorbente. A su vez, cuando el contenido del metal en la fase acuosa se incrementa a 2,5 g/L, se obtienen valores de E_a cercanos a 20 kJ/mol, lo que estaría indicando que cuando la concentración del metal es tan alta, la cinética estaría controlada por fenómenos difusivos del catión hacia la superficie del adsorbente, hecho coherente con una menor difusión de la especie iónica en fase acuosa en estas condiciones. A mayor concentración del ion metálico en la solución de alimentación, aumenta la resistencia a la difusión de él en la fase acuosa, al aumentar los choques moleculares del metal por el aumento de moléculas del adsorbato en ella. Esto se evidencia al observar en todo el rango de temperatura estudiado, menores valores para la constante cinética de *pseudo-segundo-orden* al aumentar el contenido del metal en la solución acuosa.

Se realizaron también **experimentos de equilibrio de adsorción** de Cu(II) con NanoCSH a diferentes temperaturas. En la Figura 91 se pueden apreciar los resultados obtenidos en mmol Cu(II) /g NanoCSH para las cinco temperaturas medidas.

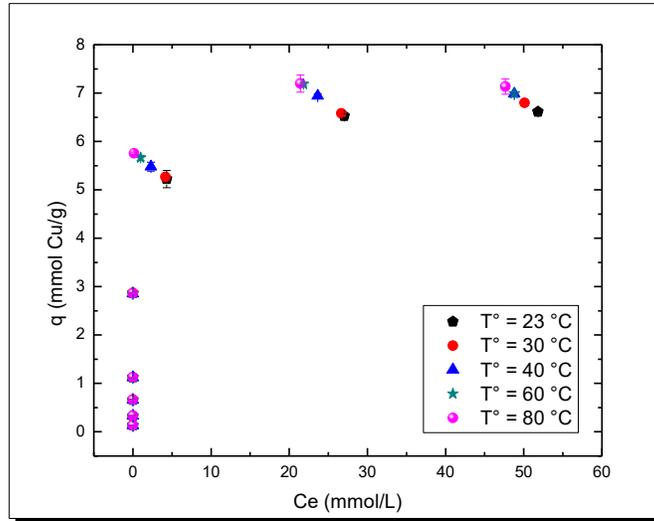


Figura 91 Equilibrio de adsorción de Cu(II) con NanoCSH a distintas temperaturas a pH 3,0. Masa de adsorbente = 200 mg.

Considerando que, en etapas anteriores de este trabajo, en general los resultados fueron razonablemente bien explicados por el modelo de Langmuir o algún modelo híbrido cercano al de Langmuir, los resultados experimentales de este estudio se intentaron también explicar mediante dicho modelo teórico. En la Tabla 33 se presentan los valores de la constante de Langmuir calculadas para cada una de las temperaturas empleadas en los experimentos.

Tabla 33 Parámetros del modelo de equilibrio de adsorción para Cu(II) con NanoCSH a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	q_e (mmol/g)	K_L (L/mmol)	R^2	χ^2 (mmol/g)
23	6,708 ±1,118	0,939 ±1,522	0,7919	1,628
30	6,863 ±1,123	0,885 ±1,322	0,799	1,630
40	6,964 ±0,998	2,087 ±3,363	0,820	1,591
60	7,054 ±0,941	5,147 ±8,107	0,826	1,615
80	6,908 ±0,213	73,522 ±14,008	0,988	0,119

Las constantes para este modelo de adsorción se obtuvieron mediante iteración en Origin, dado que la linealización de los modelos produce errores^{99, 100}. El programa iteró

hasta que los valores de las constantes convergieran en aquellos que produjesen el menor valor de χ^2 . Se observa que el modelo de Langmuir ajusta razonablemente bien los resultados, debido que los sitios activos disponibles para la adsorción se van renovando constantemente, lo que provoca la idealidad del proceso que se ve representada por este modelo. Se observa de la Figura 91 que la capacidad de carga en el equilibrio aumenta con la temperatura, hasta alcanzar un cierto valor que resultó ser similar a los observados experimentalmente.

Basado en el análisis de los parámetros de Langmuir se puede determinar el parámetro adimensional de equilibrio o intensidad de adsorción (R_L):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} [-] \quad [44]$$

Donde K_L es la constante de Langmuir descrita anteriormente y C_0 es la concentración inicial del adsorbato (mg/L). Este parámetro es considerado uno de los más confiables indicadores de la adsorción, y existen 4 posibles rangos de R_L ,

$0 < R_L < 1$ Adsorción favorable.

$R_L > 1$ Adsorción desfavorable.

$R_L = 1$ Adsorción Lineal.

$R_L = 0$ Adsorción irreversible.

En la Figura 92 se grafica el parámetro adimensional de Langmuir R_L el cual nos da cuenta del tipo de adsorción que rige el proceso, observándose claramente que en este caso la adsorción es de tipo favorable ya que para todos los valores de concentración inicial el parámetro R_L varía entre 0 y 1, acercándose a altas concentraciones del adsorbato en la fase acuosa a una condición de irreversibilidad.

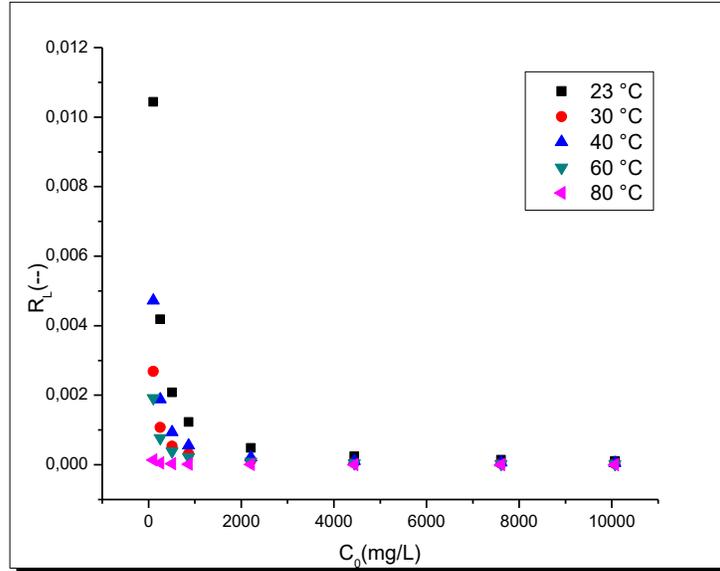


Figura 92 Intensidad de adsorción R_L para Cu(II) a diferentes concentraciones iniciales y temperaturas.

Finalmente, en la Figura 93 se han ordenado los datos experimentales de acuerdo a la ecuación de Van't Hoff (Ecuación [40]), observándose que se aprecia un comportamiento descendente, disminuyendo el valor de $\ln(K_L)$ con el recíproco de la temperatura. El ajuste de los datos experimentales en el rango de temperatura estudiado es bastante bueno determinándose un valor de R^2 de 0,972.

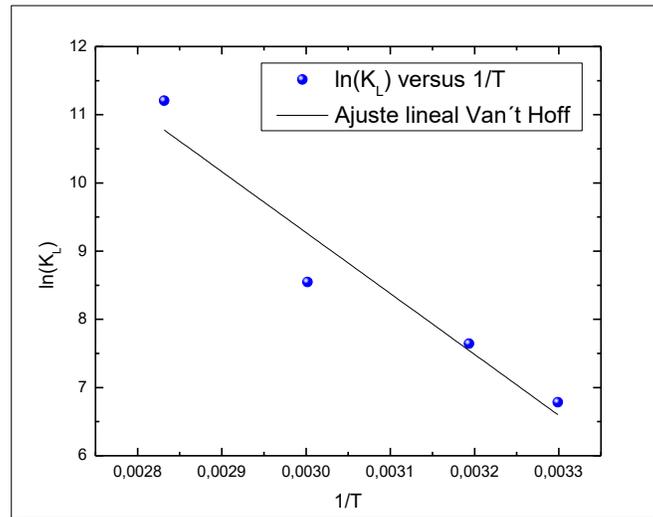


Figura 93 Modelo de Van't Hoff para la adsorción de Cu(II) sobre NanoCSH.

En la Tabla 34 se presentan los parámetros termodinámicos calculados por la ecuación de Van't Hoff, en función de los valores experimentales obtenidos al variar la temperatura.

Tabla 34 Parámetros termodinámicos obtenidos para la adsorción de Cu(II) con NanoCSH a través de la ecuación de Van't Hoff.

T° (°C)	ΔS^0 (J/mol*K)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔG^0 (kJ/mol)
26	205,01	44,57	-16,8
30			-17,6
40			-19,6
60			-23,7

Los valores de energía libre de Gibbs negativos obtenidos demuestran que la adsorción de Cu(II) con el silicato de calcio nanoestructurado es un proceso cada vez más espontáneo en todo el rango de temperaturas estudiadas, siendo más espontáneo, mientras más alta la temperatura, lo cual es coherente con la rápida adsorción observada de este ion metálico desde las soluciones acuosas. Sin embargo, el valor positivo del cambio de entalpía estándar medido para la adsorción de Cu(II) en este adsorbente resultó ser endotérmica, consistente con el aumento de la constante de Langmuir con el aumento de la temperatura, tal como se observa en la Tabla 33. A su vez, el valor positivo calculado para el cambio de entropía podría ser explicado por un efecto hidrofóbico, similar al observado en micelas¹⁰¹. La superficie del adsorbente se encuentra hidratada y las moléculas de agua se encontrarían ordenadas sobre el NanoCSH. Al producirse la adsorción ocurriría a la vez un fenómeno de desolvatación con la salida de las moléculas de agua “desordenando” el sistema respecto a su estado inicial.

3.4 Conclusiones

- ✓ Se puede concluir que la síntesis de los NanoCSH y sus modificaciones con aluminio y magnesio resultó ser sencilla y de una alta eficiencia con rendimientos sobre el 80%, y de una alta reproducibilidad.
- ✓ La caracterización de los adsorbentes permitió evidenciar la incorporación de magnesio y aluminio, durante la síntesis respectiva, a los silicatos de calcio nanoestructurados sin modificar. Además, se estableció que estos adsorbentes resultaron ser muy estables químicamente, en condiciones de acidez de pH mayor a 2,0. A pHs más bajos, se observó un mayor grado de disolución del adsorbente y una mayor liberación de calcio desde la estructura del nanocompuesto a la solución acuosa contactada.
- ✓ Los resultados de los análisis mediante difracción de rayos X, evidenciaron que todos los silicatos de calcio nanoestructurados, modificados y sin modificar, son amorfos. Micrografías SEM indicaron la morfología de las partículas obtenidas con una clara tendencia a la aglomeración de ellas. Análisis de porosimetría BET indicaron valores de área superficial variables entre 24 y 157 m²/g, evidenciándose que la modificación con magnesio y aluminio reducen este parámetro.
- ✓ Los resultados de los experimentos de adsorción indicaron que los silicatos de calcio nanoestructurados modificados con magnesio y aluminio mantienen su alta capacidad de remoción de iones metálicos. Además, NanoCSH-Mg presentó una altísima eficiencia para remover iones fosfatos desde soluciones acuosas, así como los silicatos modificados con aluminio, lo presentaron para la adsorción de iones sulfatos.

- ✓ Los estudios de equilibrio de adsorción indicaron que en general los resultados experimentales pueden ser ajustados de mejor forma por el modelo de Langmuir o alguno de sus híbridos. Los resultados de cinética de adsorción fueron explicados de mejor manera mediante el modelo cinético de *pseudo-segundo-orden*. Cálculos termodinámicos indicaron que el proceso de adsorción es espontáneo y endotérmico.

Capítulo 4: Dióxido de manganeso magnetizado

4.1 Introducción

Con el fin de realizar una investigación integrada de la remoción de distintos tipos de contaminantes presentes en residuos líquidos provenientes de la industria minera u otra, es que se pensó en remover metales que se encuentran en un rango de concentraciones más bien bajas o del nivel tipo trazas. Muchos de estos metales son tóxicos y deben ser removidos de las aguas que los contienen. Los niveles de toxicidad de los metales pesados dependen de su rol biológico y del tipo de organismo a los cuales son expuestos. Entre los más tóxicos para la salud humana se encuentran: plomo, mercurio, arsénico y cadmio. Sin embargo, otros metales más comunes como cobre, cinc y cromo son componentes traza esenciales, requeridos por el cuerpo humano en pequeñas dosis, pero también tóxicos en concentraciones mayores¹⁰².

Como se ha mencionado en los capítulos anteriores, los procedimientos de purificación de aguas contaminadas mediante adsorción han venido cobrando una gran importancia con la aparición de adsorbentes cada vez más efectivos y de menor costo. En años recientes, el estudio de remoción de metales pesados desde soluciones acuosas mediante el empleo de óxidos metálicos se ha incrementado en forma considerable. Existen muchos adsorbentes apropiados en base a óxidos metálicos aplicables para la remoción de contaminantes desde soluciones acuosas, por ejemplo, Mustafa et al (2006), han estudiado el uso de MnO_2 no magnético para remover fosfatos desde soluciones acuosas reportando muy buenos resultados¹⁰³. Otros estudios acerca del uso de variados compuestos como, MnO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 y SiO_2 han sido reportados^{104, 105}. Han et al (2006) informó acerca de un estudio de adsorción de $Cu(II)$ y $Pb(II)$ usando arena recubierta con óxido de manganeso¹⁰⁶. Sin

embargo, un pretratamiento ácido es necesario para la arena de cuarzo y el recubrimiento de ella con óxido de manganeso que debe realizarse utilizando un proceso reductivo complejo y caro. Mohapatra et al (2012) estudió el uso de ferrihidrita dopada con magnesio, como adsorbente para la remoción de cationes desde soluciones acuosas exhibiendo altas capacidades de carga¹⁰⁷. La capacidad de adsorción de iones metálicos empleando estos óxidos varía según el pH de la solución acuosa, la concentración inicial de los contaminantes a remover, la fuerza iónica de la solución, del tamaño de partícula de los óxidos y de sus propiedades redox^{108, 109}.

En particular, el dióxido de manganeso presenta una gran área superficial, estructura microporosa³⁷ y grupos hidroxilos funcionales capaces de reaccionar con metales y otros iones específicos³⁸. Corresponde a un tipo de óxido-hidrato con propiedades superficiales, cuyo pH de punto de carga cero es alrededor de 1,5 a 4,5, y cuya carga depende del pH del medio. Normalmente, la carga superficial del óxido de manganeso es negativa, y, por lo tanto, puede ser usado como adsorbente para remover iones metálicos catiónicos desde aguas residuales. Sin embargo, el uso de óxido de manganeso hidratado puro como adsorbente y medio filtrante no es completamente favorable. Las partículas finas que lo componen hacen difícil su separación de la fase acuosa, por tanto, se ha venido sugiriendo, por ejemplo, recubrir su superficie con alguna sustancia que mejore su separación. Esto ha motivado a combinar el uso de óxidos metálicos con otros materiales de buenas propiedades adsorbentes como carbón activado, zeolitas y arena^{106, 110, 111}.

De aquí surge la proposición planteada en esta tesis doctoral de utilizar como adsorbentes eficaces óxidos metálicos con propiedades magnéticas. De hecho, la aplicación de micro y nano adsorbentes magnéticos inorgánicos está alcanzando un gran interés^{112, 113}. Los adsorbentes magnéticos inorgánicos pueden ser aplicados a efluentes líquidos, pero

también gaseosos, y una vez que la adsorción se ha completado, el adsorbente cargado con los contaminantes puede ser fácilmente removido mediante un simple proceso magnético. Entre los óxidos más comunes con estas propiedades y que podrían ser utilizados para preparar adsorbentes magnéticos eficientes, se encuentran efectivamente algunos óxidos de manganeso ($\delta\text{-MnO}_2$) y óxidos de hierro como la magnetita (Fe_3O_4) y la maghemita (Fe_2O_3 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Se propuso en esta Tesis el empleo del dióxido de manganeso magnético, que es de preparación sencilla y se realiza mediante oxidación de iones de manganeso y su posterior contacto con partículas magnéticas¹¹⁴. Este material también poseería una gran superficie específica lo que facilitaría alcanzar equilibrios de adsorción en forma muy rápida. Sus propiedades magnéticas permitirían recuperar el material en forma simple mediante métodos de separación magnética. En un primer trabajo realizado con este material como adsorbente de especies iónicas desde soluciones acuosas preparadas en laboratorio, nos permiten plantear su empleo eficiente en solucionar problemas de contaminación de aguas residuales o naturales contaminadas con metales pesados. Incluso, su eventual aplicación a pH menores al de su potencial de carga cero produciría una primera adsorción de iones hidrógeno (H^+) generando superficies de carga positiva, lo que facilitaría en una segunda instancia la adsorción de especies metálicas oxoaniónicas tales como sulfato y molibdatos.

Esta parte del trabajo se complementó con la necesaria caracterización morfológica del adsorbente magnetizado, incluida la determinación del grado de magnetización o fuerza magnética. Para la caracterización física se requirió obtener información estructural y morfológica mediante las metodologías de microscopía de barrido electrónico (SEM), difracción de rayos X (XRD), susceptibilidad magnética y análisis de porosimetría BET.

El propósito de esta parte de la tesis fue lograr la producción de dióxidos de manganeso magnéticos en forma estable y reproducible, estudiar su comportamiento como adsorbente de especies iónicas, incluidos sus aspectos de equilibrio y cinética de adsorción. Se emplearon dos óxidos metálicos, MnO_2 y Fe_3O_4 , donde el primero posee una baja susceptibilidad magnética, pero poseería muy buenas propiedades adsorbentes. A su vez, la magnetita posee una muy baja capacidad adsorbente, pero una alta susceptibilidad magnética. En este sentido propusimos combinar un buen adsorbente como el MnO_2 , que tiene nulas propiedades magnéticas con magnetita, un óxido altamente ferromagnético y que responde bien a la aplicación de un campo magnético externo. De esta forma se logró un compuesto con ambos óxidos metálicos que aseguró una buena separación sólido-líquido del adsorbente cargado en contaminantes de la solución acuosa residual usando magnetos convencionales. MnO_2 posee una estructura en capas de baja cristalinidad y una alta área superficial específica, características que le dan una alta reactividad y mejoradas características como adsorbente.

La síntesis del dióxido de manganeso con propiedades magnéticas (mag- MnO_2) fue realizada por medio de un proceso de precipitación oxidativa utilizando como precursores MnCl_2 y KMnO_4 . El proceso se realizó en medio básico cuya metodología había sido establecida en una etapa anterior de este estudio¹¹⁵.

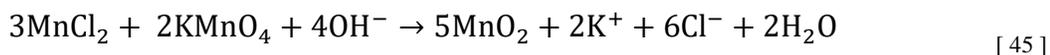
4.2 Parte experimental

4.2.1 Síntesis de dióxido de manganeso magnetizado

La síntesis del dióxido de manganeso con propiedades magnéticas (mag- MnO_2) fue realizada por medio de un proceso de precipitación oxidativa utilizando como precursores a

los reactivos MnCl_2 y KMnO_4 . El proceso se realiza en medio básico cuya metodología fue ya reportada en una etapa anterior de esta línea de investigación¹¹⁶.

La síntesis se basa en la siguiente reacción química:



La reacción [45] muestra la formación del adsorbente dióxido de manganeso. Para darle las propiedades magnéticas al adsorbente se agregan durante el proceso 2,66 g de magnetita comercial en un vaso precipitado de 2.000 mL el cual contiene 500 mL de agua destilada. La reacción se mantiene homogeneizada a 530 rpm mediante un agitador mecánico dotado de un impulsor de hélice marina de 2 aspas de teflón. Luego, se agrega lentamente con ayuda de una jeringa, 7 mL de MnCl_2 1 M a un caudal de 1,4 mL/min. Posteriormente, se adicionan 23 mL de KMnO_4 0,2 M, apreciándose inmediatamente un cambio de coloración de negro (magnetita) a un precipitado café oscuro (dióxido de manganeso). Para finalizar, se agregan 14 mL de KOH 1M dejándose agitar la mezcla de reacción durante 30 minutos a temperatura ambiente. Concluido el tiempo, se separa el sólido del líquido mediante la aplicación de un campo magnético externo utilizando un imán de neodimio de una fuerza de 3.000 Gauss, de una dimensión de 75 x 10 cm. Luego, el sólido adsorbente sintetizado es lavado 3 veces con agua destilada y se lleva a una estufa donde se deja secando a 40°C durante toda una noche. El producto final obtenido es un adsorbente seco en su estado polvo de color café oscuro con propiedades magnéticas.

Se realizaron varios *batches* o lotes de reacción, siendo homogenizados los productos resultantes de todos ellos en un molino de bolas durante 30 minutos, para posteriormente ser pesado y almacenado.

4.2.2 Caracterización química y física del dióxido de manganeso magnetizado

4.2.2.1 Análisis químico del dióxido de manganeso magnetizado

Con el fin de cuantificar la composición de manganeso y hierro presente en el adsorbente mag-MnO₂, se realizó una digestión ácida que no requirió de temperatura. En un matraz Erlenmeyer se agregó 50 mg del adsorbente y luego se adicionó 25 mL de HCl 37%. Se dejó la mezcla en reacción y reposo bajo campana hasta la completa disolución del adsorbente. Seguidamente, la solución resultante se diluyó en un matraz de aforo de 500 mL, para finalmente ser analizado por espectrofotometría de absorción atómica de llama.

4.2.2.2 Estabilidad química del adsorbente dióxido de manganeso magnetizado

Con el mismo fin con que se estudió la estabilidad para los NanoCSH y sus modificaciones, en esta parte del estudio se realizaron experimentos en los cuales se contactaron durante 24 horas 50 mg del sólido adsorbente magnetizado (mag-MnO₂) con 25 mL de soluciones acuosas en medio sulfúrico cuyos pH iniciales variaron entre 0,0 y 6,0. Los experimentos se realizaron en duplicado, y las soluciones refino resultantes fueron analizadas respecto a sus contenidos de manganeso y hierro, ambos empleados como trazadores de la estabilidad de este compuesto adsorbente.

4.2.2.3 Micrografías SEM y TEM del dióxido de manganeso magnetizado

Para la caracterización física y morfológica del adsorbente magnetizado, muestras del adsorbente sólido se sometieron a análisis mediante microscopía de barrido electrónico (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM), utilizando un equipo FEI, modelo INSPECTOR F50. Estos análisis permitieron determinar la forma y aspectos de estructura de

los compuestos obtenidos. En particular, para los análisis SEM se empleó un procedimiento habitual de recubrimiento previo con oro o carbón de las muestras antes del análisis para minimizar el efecto de carga superficial. Respecto de los análisis TEM, las muestras se suspendieron en etanol de forma de evitar la normal aglomeración de partículas que suele ocurrir. A partir de ambas metodologías analíticas, se determinó también el tamaño promedio de partículas.

4.2.2.4 Análisis de porosimetría del dióxido de manganeso magnetizado

Muestras del óxido de manganeso magnetizado sintetizado en este estudio fueron sometidas a análisis mediante porosimetría por adsorción de gas N₂ (BET), a diferentes presiones relativas, lo cual permitió calcular tamaños de poro, área superficial y fracción vacía de poro. Adicionalmente, se procedió a verificar la estabilidad del poro, es decir analizar su estructura antes y después de la adsorción. De esta forma es posible obtener una primera información respecto a la factibilidad de reciclar el adsorbente.

4.2.2.5 Difracción de rayos X

Complementariamente a los análisis antes indicados, y con el propósito de determinar el carácter cristalino o amorfo del adsorbente, se procedió a realizar análisis mediante difracción de Rayos X, empleando el equipo BRUKER D8 ADVANCE, que posee un detector lineal Linx Eye para muestras policristalinas, y que posee un software analizador de datos Diffract Plus 2005. Longitud de onda utilizada: $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, correspondiente a un nodo de Cu.

4.2.2.6 Saturación magnética del dióxido de manganeso magnetizado

Para determinar el grado de saturación magnética del adsorbente preparado, se obtuvo las curvas de magnetismo mediante un magnetómetro de muestra vibrante (VSM). Este magnetómetro aplica un campo magnético externo entre -5 y 5 kiloOersted (KOe).

4.2.3 Experimentos de adsorción desde soluciones acuosas utilizando el adsorbente dióxido de manganeso magnetizado

En estos experimentos se procedió a medir la capacidad de adsorción del dióxido de manganeso magnetizado, empleando como elemento referencial el ión Pb(II), metal altamente tóxico y de preocupación de ambiental. Los experimentos se realizaron empleando soluciones con concentraciones variables de plomo (20-100 mg/L), a diferentes pH (2-6) y utilizando diferentes masas de adsorbente. Se determinaron las respectivas capacidades de carga del metal expresadas como mg Pb(II)/g mag-MnO₂. También se realizaron experimentos para determinar la selectividad de adsorción de este adsorbente hacia Pb(II), empleando soluciones acuosas ácidas, que contenían también Cu²⁺ (50 mg/L), Zn²⁺ (40 mg/L) y Cd²⁺ (10 mg/L), cuyos contenidos iniciales en la solución tratada se indica entre paréntesis. Los experimentos se realizaron en duplicado, a temperatura ambiente, procediendo posteriormente a medir el contenido de los iones metálicos desde las soluciones acuosas refinadas resultantes mediante espectrofotometría de absorción atómica. La separación del refino del adsorbente cargado con los contaminantes removidos se realizó utilizando el imán permanente de neodimio.

4.2.4 Estudios de equilibrio y cinética de adsorción para el adsorbente dióxido de manganeso magnetizado

Análogamente a los experimentos de adsorción realizados con los otros dos adsorbentes (microcápsulas poliméricas y silicatos de calcio nanoestructurados), en esta parte de la Tesis realizamos experimentos para verificar el comportamiento en el equilibrio y en la cinética de adsorción del mag-MnO₂. Los experimentos de equilibrio de adsorción de Pb(II) se realizaron variando la concentración de este ion en la fase acuosa entre 100 y 1.000 mg/L, fase cuya acidez se ajustó en un pH 3,0, empleando 100 mg del adsorbente durante 24 horas. A su vez, los experimentos de cinética de adsorción de este ion se realizaron usando dos soluciones acuosas ácidas a pH 3,0 que contenían 100 y 500 mg Pb(II)/L empleando 100 mg de adsorbente. El resto de la metodología experimental empleada es similar a la descrita anteriormente en otras partes de este estudio.

4.2.5 Experimentos termodinámicos de adsorción con dióxido de manganeso magnetizado

Con el propósito de obtener información respecto a variables termodinámicas que rigen el proceso de adsorción, se realizaron experimentos de **equilibrio de adsorción de Pb(II)** con mag-MnO₂ a distintas temperaturas (25, 30, 40, 60 y 80 °C) y a diferentes concentraciones del metal (100, 150, 200, 250, 350, 500, 750, 1.000, 1.500 y 2.000 mg Pb(II)/L). Los experimentos se realizaron empleando 25 mL de soluciones de este metal de pH inicial 3,0 y una dosis de adsorbente de 100 mg. Los experimentos se extendieron durante 24 horas a una velocidad de agitación de 135 rpm.

Adicionalmente, se efectuaron un conjunto de experimentos de **cinética de adsorción de Pb(II) en función de las temperaturas** del proceso en el mismo rango indicado

anteriormente y en experimentos que se extendieron entre 2 minutos y 24 horas, empleando una solución fase acuosa ácida, cuya concentración de Pb(II) fue ajustada en dos valores diferentes, 100 y 500 mg/L, y cuyo pH se ajustó a un valor 3,0.

4.3 Resultados y discusión de adsorción con dióxido de manganeso magnetizado

4.3.1 Síntesis de dióxido de manganeso magnetizado

El dióxido de manganeso (MnO_2) presentaría la ventaja de remover tanto especies catiónicas como aniónicas, en función de la acidez de la solución acuosa tratada. Además, al conferirle propiedades magnéticas al preparar un compósito con magnetita (Fe_3O_4) hace que su separación, posterior a la adsorción de las aguas tratadas, mediante un magneto comercial sea muy sencilla. Su preparación resultó ser rápida y eficiente, generándose en forma cuantitativa MnO_2 , un sólido de color café oscuro. El orden de adición de los reactivos participantes es importante, agregándose sobre la magnetita, primero y en forma lenta el MnCl_2 y finalmente el KMnO_4 , obteniéndose así un compósito adsorbente en el cual las partículas de magnetita constituyen su núcleo, pero cubierto con una capa externa de MnO_2 que se va depositando sobre el óxido de hierro a medida que la síntesis avanza. La proporción utilizada de $\text{MnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 1:1 fue establecida a partir de experimentos previos, poseyendo suficiente fuerza magnética y excelentes propiedades adsorbentes^{116, 117}.

La síntesis se llevó a cabo tal como se explica en el punto (4.2.1). La cantidad de reactivos utilizados aparece en la Tabla 35, así como también la cantidad obtenida del adsorbente mag- MnO_2 . Se realizaron en total once síntesis, con resultados bastante reproducibles, observándose una baja desviación estándar ($\pm 0,189$ g y un coeficiente %C.V. = 4,6%). Las cantidades de MnCl_2 (7 mL), KMnO_4 (23 mL) y KOH (14 mL) fueron

constantes en todas las síntesis. Se obtuvieron rendimientos aparentes muy altos, cercanos al 100%, en base a la ecuación [45], que corresponde a la reacción química que rige la preparación del adsorbente, presentada en la sección 4.2.1 de esta Tesis. Existen en literatura otros métodos de síntesis del MnO₂ en medio ácido¹¹⁸, no muy recomendables dado el riesgo de disolución de parte de la magnetita y también de una parte del dióxido de manganeso, muchas veces con evolución de gas Cl₂ como subproducto, de difícil manejo.

Tabla 35 Cantidades utilizadas del reactivo Fe₃O₄ y cantidad obtenida del adsorbente mag-MnO₂.

Síntesis	Magnetita (g)	g mag-MnO ₂	Síntesis	Magnetita (g)	g mag-MnO ₂
1	2,6649	4,3153	7	2,6624	3,9902
2	2,6618	4,093	8	2,6651	4,0663
3	2,6633	4,1506	9	2,6625	3,9389
4	2,6684	4,4914	10	2,6666	4,0314
5	2,6661	3,7790	11	2,6664	4,0595
6	2,6684	4,0016			

Concluida la síntesis, se procedió a homogeneizar todo el adsorbente obtenido en un molino de bolas durante 30 minutos.

4.3.2 Caracterización química y física del adsorbente dióxido de manganeso magnetizado

4.3.2.1 Análisis químico del adsorbente dióxido de manganeso magnetizado

Con el propósito de cuantificar la cantidad de manganeso y hierro en el adsorbente sólido, es que se procedió a realizar una digestión ácida de él con HCl, tal como se indicó en la sección 4.2.2.1 del presente capítulo. Los resultados de análisis en duplicado se presentan en la Tabla 36. Estos resultados evidencian la formación del compuesto adsorbente y

coinciden con los valores estequiométricos calculados teóricamente de los reactivos utilizados durante la síntesis¹¹⁵.

Tabla 36 Contenido en porcentaje de hierro y manganeso para el adsorbente MnO₂/Fe₃O₄.

Muestra	% Fe	% Mn
MnO ₂ /Fe ₃ O ₄ (Muestra 1)	44,12	16,38
MnO ₂ /Fe ₃ O ₄ (Muestra 2)	43,37	16,29
Promedio %	43,75	16,34

4.3.2.2 Estabilidad química del adsorbente dióxido de manganeso magnetizado

El adsorbente sólido dióxido de manganeso magnetizado tiene como fin principal remover especies iónicas y metales pesados presentes en soluciones acuosas ácidas en concentraciones bajas, incluso a nivel de trazas. Por ende, se hace necesario revisar su estabilidad química y mecánica ante matrices acuosas de diferente acidez, al igual como se realizó con los NanoCSH y sus modificaciones. Teniendo esto presente, se realizaron diferentes experimentos de contacto del adsorbente mag-MnO₂ con distintas fases acuosas ácidas. En estos experimentos, como indicador de la inestabilidad del adsorbente, se midió el porcentaje de disolución de hierro y manganeso respecto a la masa inicial en estos adsorbentes. Se contactaron 50 mg de adsorbente con 25 mL de soluciones acuosas cuyo pH fue ajustado con ácido sulfúrico en el rango de pH inicial entre 0,0 y 6,0. Los resultados obtenidos se presentan en las Figura 94.

Se observa por una parte que la disolución de ambos elementos químicos es prácticamente nula por sobre pH inicial de 2,0, lo que permite emplear este adsorbente en un rango amplio de acidez. Se aprecia también que a pH muy ácidos, en el rango de pH entre 0 y 2, es clara una mayor disolución de ambos metales, quedando ambos directamente

expuestos al ataque por parte de los H^+ del medio ácido. De todas formas, una lixiviación previa de MnO_2 deja al descubierto superficies de magnetita que también sufren el efecto de la acidez del medio acuosa, efecto limitado sólo en condiciones de extrema acidez.

Se puede observar de la Figura 95 que efectivamente ocurre un aumento en el pH de equilibrio de la fase acuosa resultante, respecto al pH inicial de la misma. Este aumento es notoriamente más observable a partir de un pH inicial de 3,0 en el cual el pH de equilibrio subió a 5,5 y para un pH inicial de 6,0 en el cual aumenta a 7,6. Estos valores están indicando que ocurriría una liberación de parte de los iones hidroxilos presentes en la superficie del adsorbente hacia la solución, alcalinizándola. Este hecho explicaría posteriormente el probable mecanismo de adsorción de las especies iónicas a remover con este adsorbente.

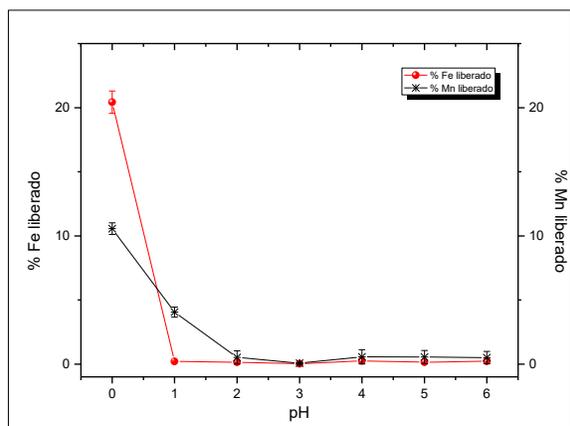


Figura 94 Estabilidad química del adsorbente magnetizado MnO_2/Fe_3O_4 1:1 en función del pH inicial de la fase acuosa.

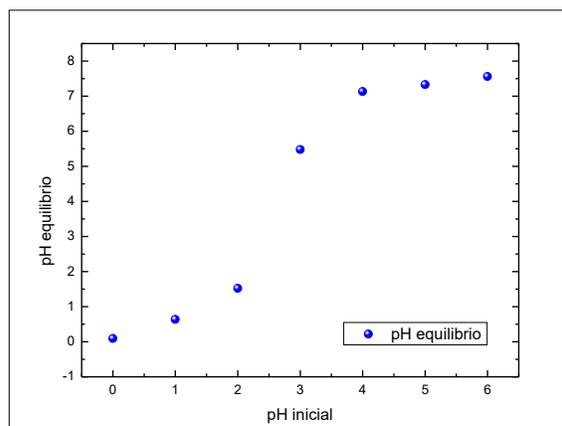


Figura 95 pH inicial versus pH de equilibrio de la fase de la solución acuosa empleada en los experimentos de adsorción.

4.3.2.3 Micrografías SEM y TEM del adsorbente dióxido de manganeso magnetizado

Al igual que en el caso de los adsorbentes anteriores, se caracterizó éste adsorbente magnetizado, $\text{MnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$, mediante microscopía electrónica de barrido. En las siguientes figuras se presentan las micrografías SEM obtenidas.

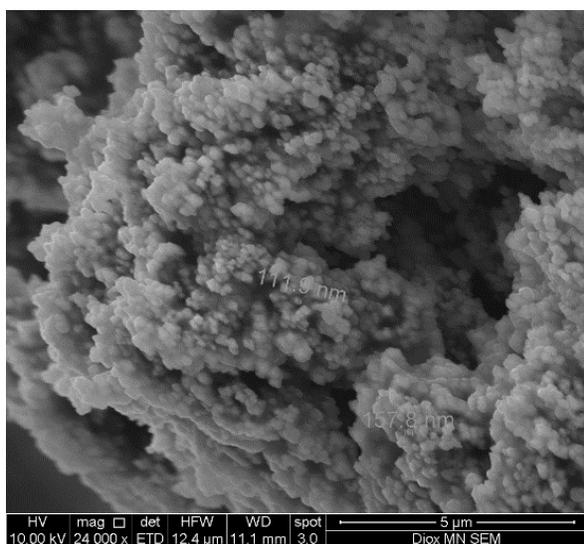


Figura 96 Micrografía SEM de $\text{MnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

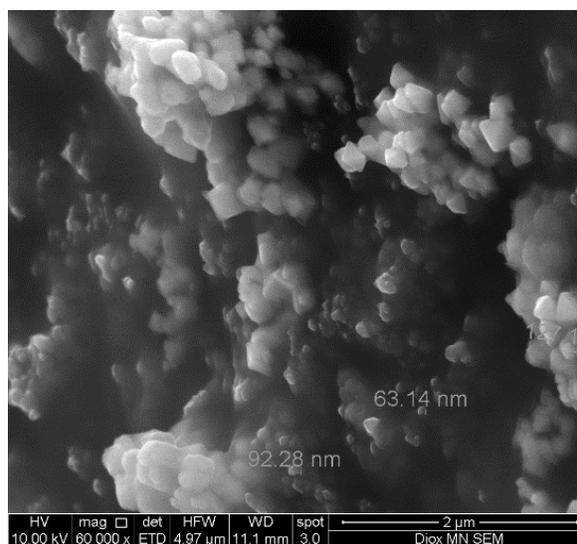


Figura 97 Micrografía SEM de $\text{MnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ con aumento.

Se aprecia en las micrografías una cierta cristalinidad de las muestras del compuesto $\text{MnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ atribuida a la presencia de la magnetita utilizada, la cual constituiría el núcleo del adsorbente, estando este recubierto por MnO_2 , el cual es de naturaleza mayoritariamente amorfa. Se observan aglomerados de partículas del orden de los micrones, pero donde algunas partículas presentan un tamaño promedio de alrededor de 100 nm. Eun-Ju Kim et al. han observado en equipos de mayor resolución que este tipo de compuesto posee una estructura similar a una flor, y que al magnificar la imagen se aprecia una estructura entrelazada de capas de nanoplatos de MnO_2 , que al observarlos en micrografías TEM de alta resolución, se evidenciaría que estos crecerían de manera perpendicular desde el núcleo de magnetita del compuesto¹¹⁹.

En la Figura 98 y en la Figura 99 se pueden observar micrografías de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de este adsorbente. Se aprecian en ellas áreas más oscuras que corresponderían al núcleo cristalino constituido por la magnetita, y en torno a ellos, una zona más clara correspondiente a capas de MnO_2 de naturaleza más amorfa. Se confirma en las micrografías TEM tamaños de partícula variables entre 70 a 180 nm (Figura 98). La variabilidad se debe al tamaño de partícula de la magnetita comercial empleada en la síntesis que, de acuerdo a la información entregada por el proveedor, oscilan entre 50 y 150 nm rango confirmado en imágenes SEM (Figura 100) y TEM (Figura 101) obtenidas para este precursor.

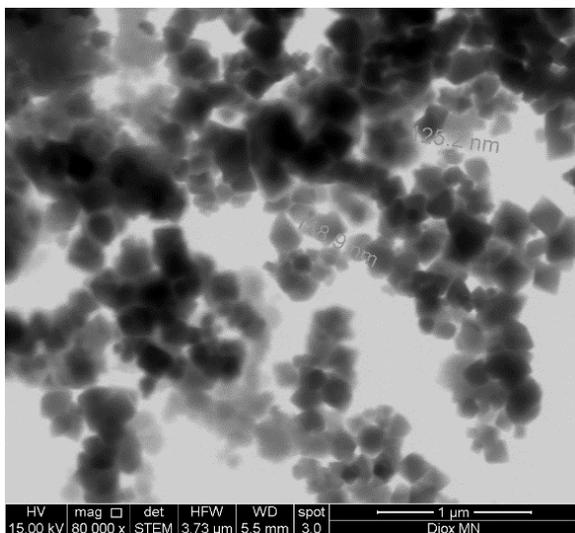


Figura 98 Micrografía TEM de $\text{MnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

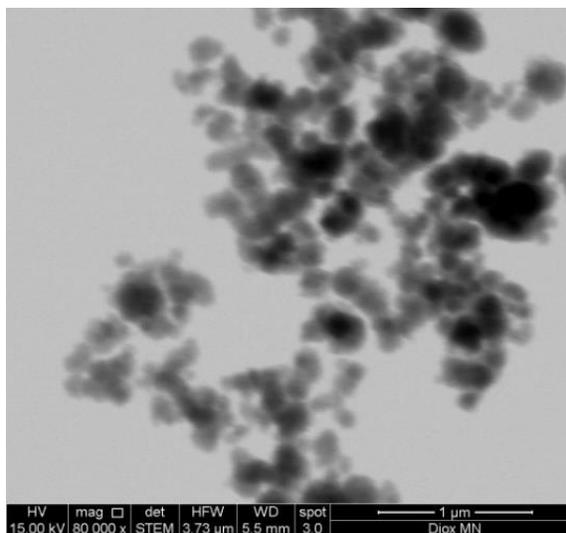


Figura 99 Micrografía TEM de $\text{MnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

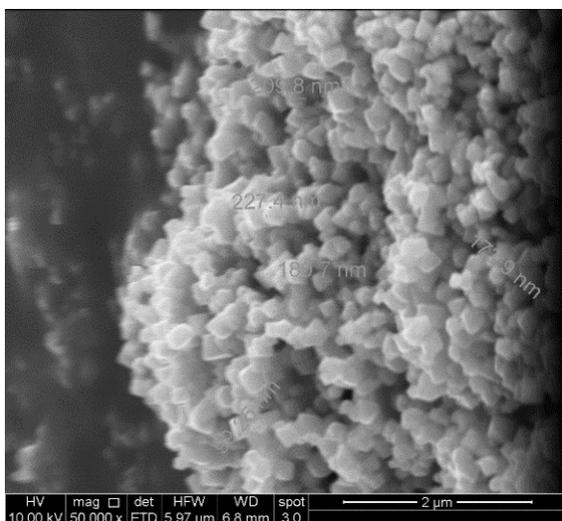


Figura 100 SEM de la magnetita comercial empleada en la preparación del compuesto.

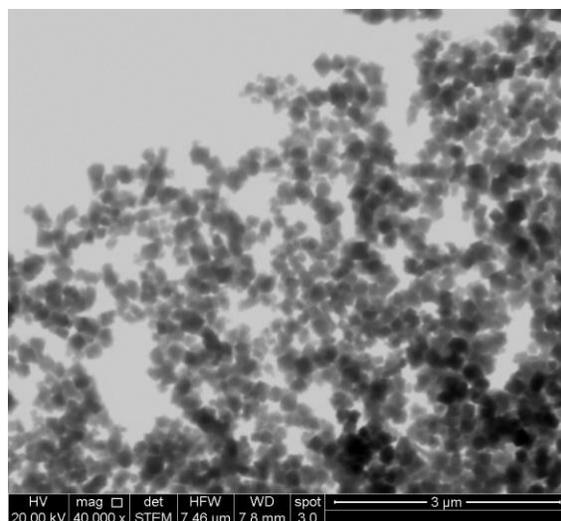


Figura 101 TEM de la magnetita comercial empleada en la preparación del compuesto.

4.3.2.4 Análisis de porosimetría

Los resultados de los análisis de porosimetría realizados para el adsorbente mag-MnO₂ y para la magnetita ocupada como precursora de él, se presentan en la Tabla 37. Los análisis se realizaron mediante sorptometría de N₂ a 77 K.

Tabla 37 Resultados de análisis de porosimetría de dióxido de manganeso magnetizado y magnetita.

Muestra	S _{BET} [m ² /g]	D _p [nm]	V _p [cm ³ /g]
MnO ₂ /Fe ₃ O ₄	67,88	6,4392	0,1182
Fe ₃ O ₄	5,562	2,188	0,024

Los adsorbentes sintetizados presentan valores de área superficial del orden de 68 m²/g, valores que, en conjunto a su estructura constituida por una gran cantidad de poros, y por consiguiente una gran cantidad de sitios activos disponibles para la adsorción, le confieren una gran capacidad de remoción de diversos adsorbatos.

Los resultados informados en la Tabla 37 muestran además que efectivamente la magnetita comercial empleada en la preparación del compuesto adsorbente presenta una

menor área superficial que el adsorbente obtenido. Igualmente se observa en la tabla que el compuesto adsorbente preparado presenta un mayor diámetro de poro y un mayor volumen de poro que la magnetita comercial empleada. Por otra parte, este resultado está indicando que efectivamente el método de síntesis utilizado conduce a sólidos de buenas propiedades superficiales y porosimétricas y, que, si se utilizara magnetita comercial, de menor tamaño de partícula (obviamente mucho más costosa) se podrían obtener adsorbentes con mejores propiedades nanométricas. De hecho, en experimentos complementarios realizados en nuestro laboratorio, preparando previamente la magnetita a partir de sales de Fe(II) y Fe(III), se han conseguido adsorbentes claramente de orden nanométrico¹²⁰. Sin embargo, esta opción desde un punto de vista industrial, que es el sentido del proyecto que incluye esta Tesis de Doctorado, es inaplicable dado los altos costos que implica. Aún más, en futuros trabajos en esta área, intentaremos emplear magnetita mineral, muy abundante en Chile asociada a minerales de cobre y/o hierro.

En la Figura 102 se presentan las isotermas de adsorción/desorción obtenidas con este adsorbente magnetizado (isotermas BET) mediante el uso de un sortómetro de N₂ a 77 K. Se observa curvas de histéresis de bajo grado, indicativo que la estructura porosa del compuesto no sería afectada por la intrusión de gas N₂, lo que permitiría su empleo en ciclos repetitivos de adsorción/desorción. Es decir, después de la adsorción con el gas, los poros se mantienen regulares y uniformes. De las curvas se evidencian nanoporos a bajas presiones relativas y microporos en el rango sobre 0,8 P/P₀.

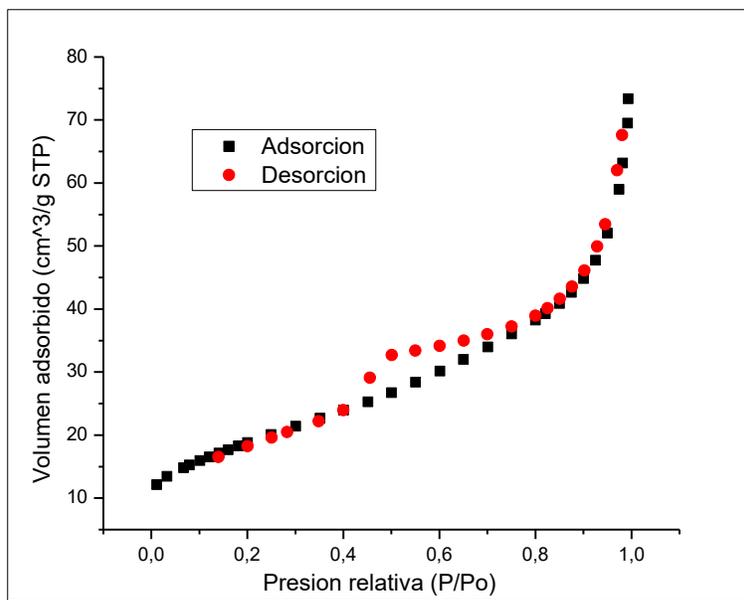


Figura 102 Isoterma de adsorción/desorción del dióxido de manganeso con propiedades magnéticas.

4.3.2.5 Difracción de rayos X

Muestras del adsorbente mag-MnO₂ fueron sometidas a análisis mediante **difracción de rayos X** (DRX). El propósito de estos análisis es verificar si el adsorbente sintetizado presenta características cristalinas o amorfas. Los resultados se observan en la Figura 103.

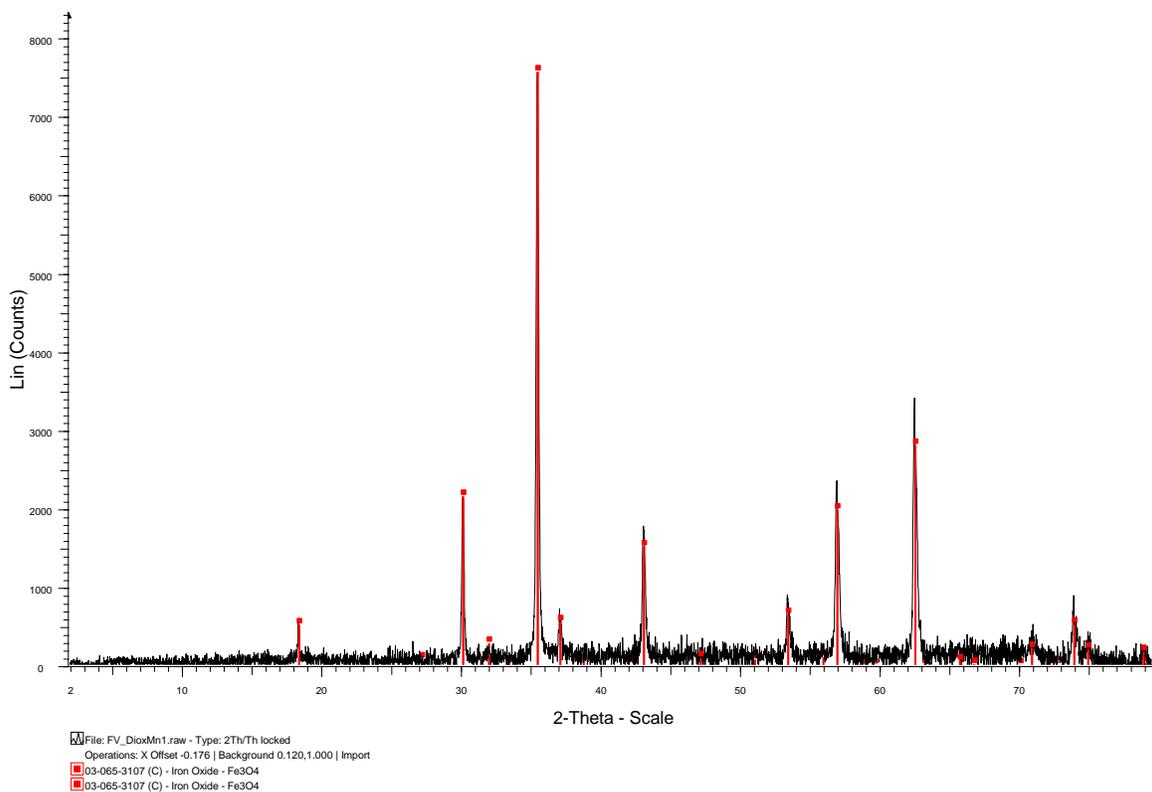


Figura 103 Difractograma del adsorbente dióxido de manganeso magnetizado. Señal roja: magnetita (Fe_3O_4).

Se pueden apreciar claramente señales demarcadas con color rojo, correspondientes a la presencia de magnetita cristalina. Estas señales se ubican a un valor de 2θ de 30° , 35° , 43° , 57° y 63° . A su vez, no se observa en el difractograma señales propias del compuesto MnO_2 , confirmando lo planteado que este compuesto es amorfo constituido por capas adheridas al núcleo de magnetita formadas durante la síntesis. Sin embargo, es posible pensar que durante la preparación del compósito adsorbente, ocurre un reemplazo parcial de los iones de Fe de la magnetita por átomos de Mn de mayor radio iónico, provocando un aumento de los lados de la estructura cristalina de la magnetita, debido a la adición de manganeso¹²¹. Otros investigadores han revelado difractogramas de MnO_2 obteniendo una señal de la especie $\alpha\text{-MnO}_2$, la cual es pequeña y no necesariamente observable al quedar “detrás” o apantallada por la de Fe_3O_4 ¹²².

4.3.2.6 Saturación magnética del adsorbente dióxido de manganeso magnetizado

Considerando las propiedades magnéticas de este adsorbente sintetizado, se procedió a medir su **susceptibilidad magnética**, las cuales fueron realizadas mediante magnetometría de muestra vibrante (VSM)¹²³, donde se obtiene una gráfica de magnetización (emu/g) v/s campo magnético (Oe). De estas curvas se pueden extraer tres valores de importancia que corresponden a la magnetización de saturación (M_S , emu/g), coercividad (H_C , Oe) y magnetización de remanencia (M_R , emu/g), tal como se presenta en la Figura 104.

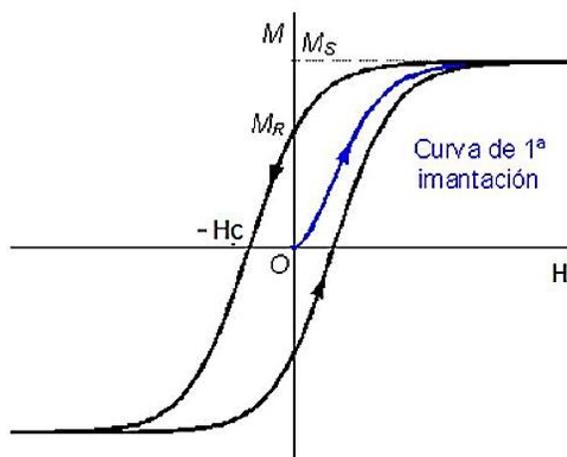


Figura 104 Curva de histéresis magnética, donde M es magnetización y H es el campo magnético externo.

Las mediciones se realizaron aplicando un barrido del campo magnético externo, donde en primer lugar, la muestra alcanza un máximo de saturación magnética, luego el campo externo se disminuye hasta 0 Oesters (Oe) y finalmente se aplica un campo magnético en el sentido inverso hasta alcanzar la máxima saturación de la muestra, obteniéndose así, las curvas de histéresis.

Los resultados del análisis magnético para las muestras Fe_3O_4/MnO_2 y Fe_3O_4 se presentan en la Figura 105. Se puede apreciar que, la magnetita posee una mayor

magnetización con respecto al compuesto adsorbente. El valor máximo de saturación (M_s) para la magnetita es de 81,85 emu/g, mientras que para el adsorbente magnetizado es de 59,35 emu/g. Estos valores son esperables, dado que al recubrirse la magnetita (ferrimagnética) el núcleo del adsorbente con capas de MnO_2 de carácter diamagnético, se produce una pérdida natural de la magnetización. En este caso, el compuesto adsorbente fue preparado en una proporción 1:1 Fe_3O_4/MnO_2 . Al aumentar la fracción de MnO_2 en el sólido, componente que no presenta propiedades magnéticas¹¹⁵ aumenta su carácter adsorbente, pero disminuye su grado de saturación magnética, pudiendo dificultarse su separación mediante el empleo del imán de neodimio. La proporción 1:1 sería la más conveniente, pues aseguró una buena adsorbilidad y permitió una óptima separación.

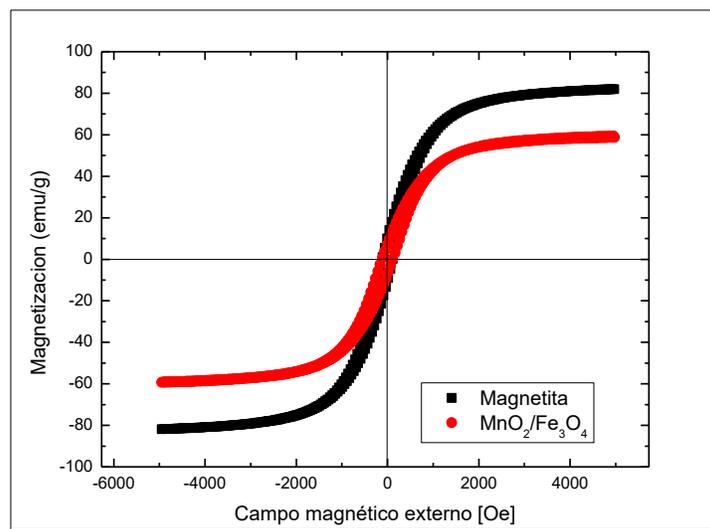


Figura 105 Curvas de magnetización para magnetita comercial y el adsorbente magnetizado (MnO_2/Fe_3O_4).

En la Tabla 38 se presentan los valores de los parámetros magnéticos determinados en estas mediciones.

Tabla 38 Valores de M_s , H_c , M_r y M_r/M_s extraídos de la curva de magnetización.

Muestra	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	M_r (emu/g)	M_r/M_s
Magnetita	81,85	128,60	11,380	0,139
MnO_2/Fe_3O_4	59,35	127,65	7,584	0,127

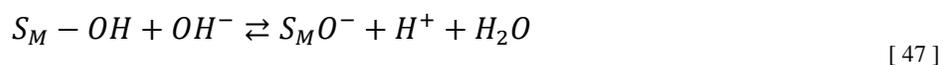
En la Tabla 38 se puede observar que los valores de H_c (Oe) no se ven afectados por la incorporación de un óxido en la superficie de la magnetita, mientras que la magnetización de remanencia disminuye en un pequeño grado, lo que nos indica una pérdida en su capacidad de retener el magnetismo que se le ha inducido. La constancia en los valores de H_c al incluir el dióxido de manganeso refleja que el adsorbente presenta propiedades de ser un buen imán que es capaz de, además, colectar los iones removidos de la solución acuosa tratada. Al compararlo con la magnetita comercial se aprecia que, la presencia en la superficie de MnO_2 no afecta la capacidad para disminuir la magnetización a 0 durante la medición. Cuando la razón M_r/M_s es inferior a 0,01¹²⁴, el comportamiento magnético se acerca a características superparamagnéticas¹²³, sin embargo, estos valores no fueron alcanzados con el adsorbente como tampoco con la magnetita comercial utilizada en la síntesis¹²⁵.

Basado en el análisis TEM anteriormente descrito y en la susceptibilidad magnética inicial obtenida de la Figura 105, es posible hacer una buena estimación del espesor de la capa del recubrimiento externo del adsorbente. Esto fue realizado estimando el diámetro magnético (D_m) de la partícula asociada al núcleo magnético del adsorbente, mediante una ecuación derivada de la función Langevin, la cual asume que las partículas magnéticas están monodispersas¹²⁶. Tal como se observa en la Figura 105, la curva del mag- MnO_2 poseería un espesor de capa de aproximadamente 5,3 nm.

4.3.3 Experimentos de adsorción desde soluciones acuosas utilizando el adsorbente dióxido de manganeso magnetizado

De acuerdo con lo planteado en la línea de investigación de la cual es parte esta Tesis, los tres adsorbentes estudiados (MCEx, NanoCSH y mag-MnO₂) se usarán en secuencia. Es decir, en la primera etapa del tratamiento del agua ácida de mina, se emplearían los extractantes microencapsulados para remover elementos de interés económico, como cobre y cinc, luego los silicatos nanoestructurados, que presentan una mayor capacidad de remover la mayor parte de los contaminantes, removerían iones tanto catiónicos como aniónicos, dejando las concentraciones bajo la norma de descarga de muchos de ellos. Sin embargo, el abatimiento de los más tóxicos (Pb, Cd, As y otros), cuyos límites de descarga a aguas superficiales son mucho menores, inferiores incluso a 1 mg/L, requeriría el uso complementario del MnO₂ magnetizado, el cual tendría una menor capacidad de carga pero que permitiría alcanzar los niveles de concentración necesarios en los refinados resultantes. En particular, en esta Tesis se incluyó el estudio de remoción de Pb(II) y algunas experiencias de selectividad respecto a Cd, Cu y Zn.

En la hipótesis de esta investigación concerniente al adsorbente mag-MnO₂, se plantea que su superficie en solución acuosa tiende a hidroxilarse dando paso a especies S_M-OH (óxido hidrato) los cuales en función del pH se protonan [46] o deprotonan [47], generándose cargas positivas o negativas en la superficie del sólido adsorbente, tal como se muestran en las siguientes reacciones:



donde S_M representa la superficie del óxido adsorbente. En base al tipo de carga eléctrica que se generaría en la superficie del adsorbente, es posible plantear diferentes mecanismos de adsorción, incluyendo el de intercambio iónico o bien mediante afinidad electroestática con la formación de pares iónicos. Es sin duda la acidez de la fase acuosa tratada la variable fundamental que afectaría el grado y el tipo de adsorción que gobernaría el proceso. Considerando que las aguas de mina se mueven en un rango de acidez variable entre pH 0 y 6, se diseñaron en primer término una serie de experimentos de adsorción de Pb^{2+} a distintos pH en los cuales su contenido inicial era de 10 mg/L valor bajo, pero sobre la norma actual de descarga a cuerpos de aguas superficiales y subterráneas¹. Los resultados logrados se presentan en la Figura 106. Se observa en ella que la adsorción de Pb(II) es favorable a partir de un pH inicial de 3,0, alcanzando grados de adsorción del 99,7%, quedando en el refino un contenido de Pb(II) de 0,03 mg/L. Estos valores representan una capacidad de carga de 5,76 mg Pb(II)/g mag-MnO₂. Este resultado puede relacionarse con el pH de carga cero (pH_{zc}) del adsorbente el cual es de alrededor de 2,44¹¹⁷. Por lo tanto, para cualquier solución acuosa cuyo pH inicial es superior a este valor, ocurriría una deprotonación de los grupos hidroxilos en la superficie del sólido adsorbente, favoreciéndose de este modo la adsorción de especies iónicas catiónicas, de acuerdo al mecanismo de intercambio iónico entre el ion metálico a adsorber y los H⁺ de los grupos hidroxilos del adsorbente, tal como se presenta en las ecuaciones [48] y [49].

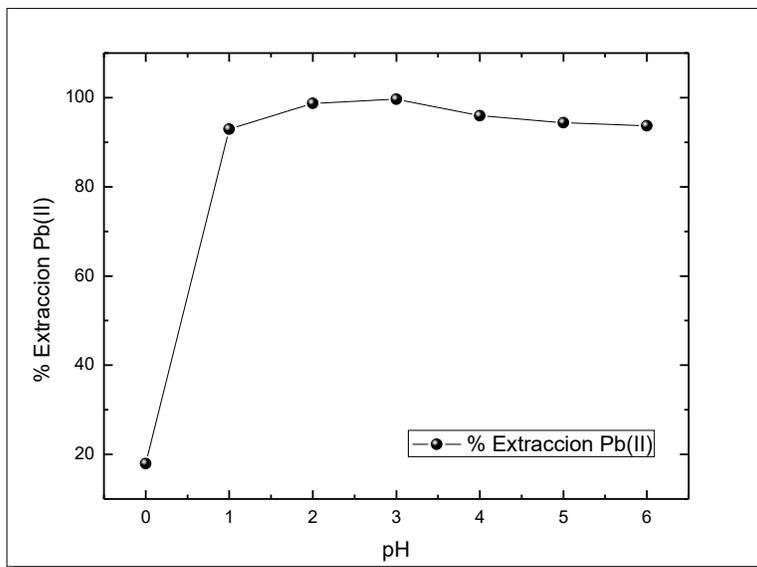
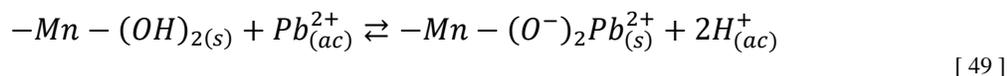
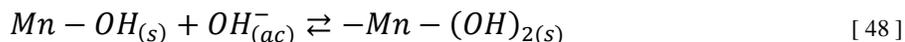


Figura 106 Dependencia de la adsorción de Pb(II) con mag-MnO₂ en función de la acidez de la fase acuosa inicial. Fase acuosa: 10 mg/L Pb(II); Masa adsorbente: 50 mg.



La ecuación [48] representa la hidroxilación de la superficie del adsorbente mag-MnO₂ en las condiciones de acidez en la cual se realiza el experimento. A su vez, la ecuación [49] representa la reacción de adsorción de Pb(II) propiamente tal, mediante intercambio catiónico, quedando este metal adsorbido en el adsorbente y liberando protones al refino resultante. A medida que aumenta el pH de la fase acuosa a tratar, aumenta la posibilidad de deprotonación de la superficie del adsorbente favoreciendo el mecanismo de quimisorción propuesto. Sin embargo, sobre cierto pH, la adsorción competiría con el fenómeno de precipitación de muchos iones metálicos, impidiendo su efectiva separación del agua tratada mediante magnetismo. La adsorción de Pb(II) da un máximo alrededor de pH 3,0, no aumentando más a mayores valores de pH, rango en el cual la deprotonación de los iones H⁺

desde la superficie del adsorbente es mínima. Se aprecia también la nula o muy baja adsorción del ion Pb(II) a pHs menores, rango en el cual ocurriría una poliprotonación del adsorbente dificultando la adsorción de especies catiónicas y favoreciendo la de especies aniónicas por formación de pares iónicos. Además, y tal como se indicó anteriormente, el adsorbente tiende a disolverse en contacto con soluciones muy ácidas. En la adsorción de estos cationes divalentes existiría una coordinación del ion metálico con el átomo de oxígeno dador de la superficie del material adsorbente produciendo, por lo tanto, la liberación de protones a la solución. Por el contrario, no habría ocurrido una adsorción importante a pH más bajos y menores al potencial zeta (2,4 - 2,5) debido a que, bajo esas condiciones, el adsorbente extraería fundamentalmente especies aniónicas por atracción electrostática, al estar su superficie poliprotonada. Sin embargo, Pb(II) y otros iones bivalentes, al menos en medio sulfúrico, no formarían a bajos pH especies aniónicas adsorbibles por MnO₂.

En forma comparativa se realizaron experimentos similares, pero sólo con Fe₃O₄, observándose en este caso adsorciones mucho menores, sobre todo a pHs más ácidos, debido no sólo a una menor capacidad adsorbente de la magnetita dada su estructura, sino también a que su pH_{zc} es cercano a 6,0 -7,0, lo que impide o limita la adsorción de iones metálicos en su superficie a pH menores a este valor¹²⁷.

En estos experimentos y en todos los otros presentados en esta Tesis, el adsorbente presentó una suficiente saturación magnética, lo que permitió una fácil separación de él de la fase acuosa refino, empleando el magneto permanente de neodimio.

Se realizaron también varias pruebas de adsorción de Pb(II) desde las soluciones acuosas ácidas (pH = 3,0) variando la masa del adsorbente utilizado en cada experimento, con el propósito de verificar la capacidad de adsorción (capacidad de carga de contaminantes) del adsorbente magnetizado. Esta variable nos indica teóricamente la cantidad de adsorbente

que se requiere para remover una determinada cantidad de iones contaminantes y sirve como indicador de comparación con otros adsorbentes. Sin embargo, esto no es sencillo, pues normalmente los experimentos nunca son completamente comparables. En la Figura 107 se presentan los resultados obtenidos en experimentos realizados con una fase acuosa inicial cuyo contenido de Pb(II) se ajustó en 10 mg/L y que poseía un pH 3,0.

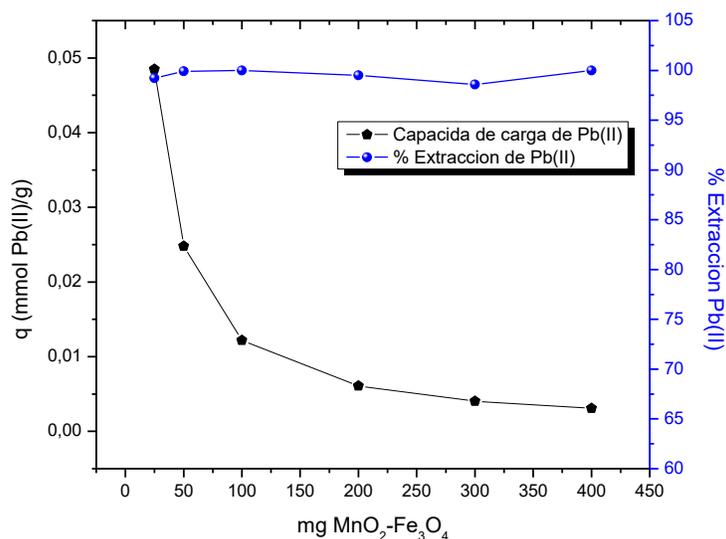


Figura 107 Variación de la capacidad de carga y el % de adsorción de Pb(II) con mag-MnO₂ en función de la masa de adsorbente. Fase acuosa: Pb(II) = 10 mg/L; pH = 3,0.

En la Figura 107 se observa que, en todo el rango de masa de adsorbente empleado, se alcanzan % de adsorción casi cuantitativos, el nivel de plomo en los refinados resultó ser bajo el límite de detección (0,45 mg/L), deduciendo por tanto que efectivamente con este adsorbente se logra cumplir con la norma ambiental de descarga. También se observa que las capacidades de carga obviamente decrecen al aumentar la masa de adsorbente, al producirse un exceso del número de sitios activos de adsorción para tan bajo nivel de metal a remover. Sin embargo, las aguas de mina son matrices complejas que contienen muchos

contaminantes, para lo cual se requiere co-adsorber la mayor parte de ellos, tal como se ilustra más adelante (además se ha observado para éste mismo tipo de experimento que al estar presente tanto Pb, Cd, Zn y Cu la remoción es cuantitativa y prácticamente constante sobre los 100 mg de mag-MnO₂)¹¹⁷. Estos valores de q representan capacidades máximas observadas en las condiciones en las cuales se efectuó el experimento de aproximadamente 10 mg Pb(II)/g adsorbente, similares a los medidos en pruebas anteriores y comparables a los determinados para otros adsorbentes^{117, 128}.

En la Figura 108 se presentan por una parte resultados de adsorción de Pb(II) con el adsorbente mag-MnO₂ en función del contenido de este ion en la fase acuosa. Estos experimentos fueron realizados como un primer acercamiento a estudiar el equilibrio de adsorción estableciendo isotermas a 30 °C. Sin embargo, se monitoreó en estas condiciones extremas de concentraciones del ion, la lixiviación o disolución del manganeso y del hierro presentes en el adsorbente.

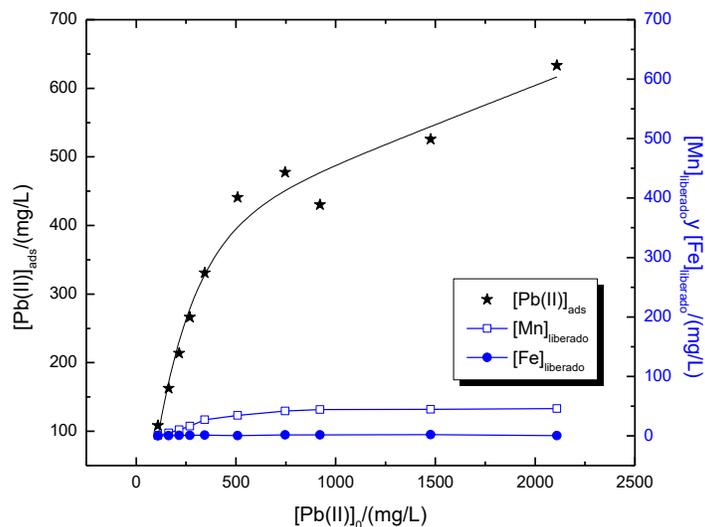


Figura 108 Isoterma de adsorción de Pb(II) a 30°C y disolución de Mn y Fe del adsorbente en función del contenido de plomo en la fase acuosa. Masa de adsorbente: 100 mg; pH fase acuosa: 3,0.

En el eje de ordenadas de la izquierda se grafica la cantidad de Pb(II) adsorbido en el compuesto magnético y en el eje de las ordenadas de la derecha se mide la concentración de Mn y Fe en mg/L detectado en el refino, una vez concluida la adsorción. Se puede apreciar en la Figura 108 que la lixiviación de Fe y Mn son bajas, particularmente la de hierro que se mantiene en torno a 1 mg/L como valor máximo, valor coherente con el determinado en los estudios de estabilidad, anteriormente mencionados. La disolución de manganeso, más expuesto al estar ocupando capas más externas del adsorbente se mantuvo del orden de 45 mg/L al emplear contenidos mayores de Pb(II) en la fase acuosa, muy superior incluso a los normales a encontrar en aguas de mina. En cambio, a bajas concentraciones iniciales del ion en la alimentación acuosa, el grado de liberación a los refinados es muy limitado. La lixiviación de ambos metales desde el adsorbente se debería básicamente a inestabilidad química, sin embargo, la mayor liberación a mayores contenidos de plomo en la solución conduciría muy probablemente a que una fracción de este catión desplazaría al manganeso desde el adsorbente, mediante un mecanismo similar al de un intercambio catiónico.

Complementariamente, y con el propósito de estudiar la eventual selectividad o colectividad del adsorbente mag-MnO₂ hacia varios iones metálicos, se midió la adsorción conjunta de Pb(II), Cd(II), Cu(II) y Zn(II). El contenido de los iones metálicos en las soluciones acuosas fue de 50 mg/L de Cu(II), 40 mg/L de Zn(II), 20 mg/L de Pb(II) y 10 mg/L de Cd(II). Estos resultados constituyen la base de resultados realizados con un agua de mina real informados más adelante. Se definen **coeficientes de distribución del ion i , D_i** , que corresponden al cociente entre la masa de metal adsorbida en el sólido dividida por la masa residual del ion en el refino, considerando la masa neta de cada ion en las soluciones acuosas de alimentación. Se definen también los **factores de selectividad $S_{A,B}$** que representa el

cociente entre dos coeficientes de distribución o de partición de dos iones metálicos, tal como se señala en la siguiente ecuación:

$$S_{A,B} = \frac{D_A}{D_B} \quad [50]$$

A continuación, en la Tabla 39, se presentan resultados de selectividad para una solución multielemental.

Tabla 39 Selectividad de adsorción de iones metálicos con mag-MnO₂. Fase Acuosa: pH = 3,0; [Cu] = 50 (mg/L), [Zn] = 40 (mg/L), [Pb] = 20 (mg/L) y [Cd] = 10 (mg/L).

A,B	D _{Cu}	D _{Zn}	D _{Pb}	D _{Cd}	S _{A,B}
Cu-Zn	8,7492	0,8567	--	--	10,2126
Pb -Cu	8,7492	--	245,414	--	28,0499
Cu-Cd	8,7492	--	--	0,8338	10,4936
Pb-Zn	--	0,8567	245,414	--	286,4610
Zn-Cd	--	0,8567	--	0,8338	1,0275
Pb-Cd	--	--	245,414	0,8338	294,3437

Se observa en la Tabla 39 una mayor adsorción hacia Pb(II) respecto a los otros iones metálicos, al menos bajo las condiciones en las cuales fueron hechos estos experimentos, seguida de una muy buena adsorbilidad hacia Cu(II). La serie de capacidad de remoción de este adsorbente sería la siguiente: Pb>> Cu > Zn ≈ Cd, sin embargo, en general, la adsorción colectiva del óxido de manganeso magnetizado es muy alta, especialmente a bajas concentraciones de estos iones en aguas de mina.

El fin de realizar este experimento era comprobar su capacidad de remover elementos contaminantes a niveles de concentración trazas, en este caso plomo, además de acompañarlo de otros elementos comúnmente encontrados en drenajes ácidos de mina.

4.3.4 Estudios de equilibrio y cinética de adsorción con dióxido de manganeso magnetizado

4.3.4.1 Equilibrio de adsorción de plomo con dióxido de manganeso magnetizado

En consonancia con lo planteado en el estudio de equilibrio de los contaminantes presentes en soluciones acuosas ácidas con los silicatos de calcio nanoestructurados, en esta sección presentamos los resultados alcanzados en los experimentos de equilibrio de adsorción de Pb(II) con el adsorbente dióxido de manganeso magnetizado (mag-MnO₂). Al contactar la fase sólida (el adsorbente) con la fase acuosa, si la adsorción es favorable ocurre un aumento de la concentración del adsorbato en la capa superficial del sólido adsorbente. Es claro que en este caso la adsorción es de naturaleza química y requiere por tanto decenas de kilocalorías por mol adsorbido e involucra la generación de un enlace químico entre la especie adsorbida y la interfase. Estos experimentos se realizaron tal como se explica en la sección 4.2.4. En la Figura 109 se presentan las isotermas de equilibrio de adsorción a 25 °C, tanto de los puntos experimentales obtenidos, como de los 4 modelos teóricos aplicados (Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Híbrido Langmuir-Freundlich). Estos modelos han sido descritos anteriormente en la sección 3.3.4.1.

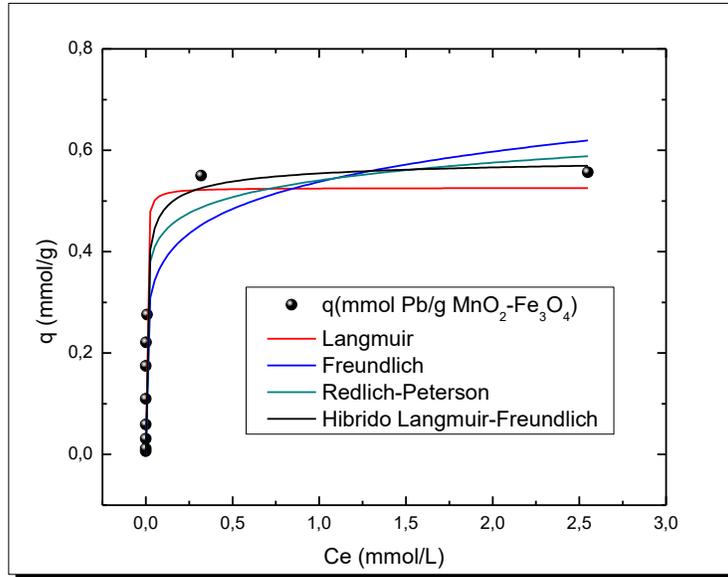


Figura 109 Equilibrio de adsorción a 25°C de Pb(II) con mag-MnO₂. pH₀ fases acuosas = 3,0; masa adsorbente 100 mg; Tiempo de contacto = 24 horas; Vel. Agitación = 135 rpm.

En la Tabla 40 se presentan los valores de los parámetros calculados por los cuatro modelos de equilibrio aplicados.

Tabla 40 Parámetros de equilibrio de adsorción de Pb(II) con mag-MnO₂ calculados con los modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson y Langmuir-Freundlich.

Modelo Langmuir					Modelo Freundlich				
q _{máx} [mmol/g]	K _L [L/mmol]	R ²	χ ²		K _F [mmol ^{1-1/n} g ⁻¹ L ^{1/n}]	n _F [-]	R ²	χ ²	
0,526 ±0,049	394,9 ±186,4	0,880	0,005		0,538 ±0,051	6,608 ±1,338	0,867	0,006	
Modelo Langmuir-Freundlich					Modelo Redlich-Peterson				
q _{máx} [mmol/g]	n _{LF} [-]	K _{LF} [L ^{1/n} mmol ^{-1/n}]	R ²	χ ²	a _{RP} [L/mmol]	K _{RP} [L/mmol]	g _{RP} [-]	R ²	χ ²
0,597 ±0,085	2,003 ±0,799	12,992 ±19,032	0,9	0,00	608,1 ±514,6	1123,9 ±964,0	0,910 ±0,041	0,915	0,00
			20	3					4

Estos valores nos indican que al igual que en el caso anterior, la adsorción de Pb(II) con el adsorbente magnetizado, estaría desde el punto de vista del equilibrio, gobernada básicamente por el modelo híbrido de Langmuir-Freundlich, con el cual se obtienen mejores valores para R² y χ². El modelo que gobierna el equilibrio de adsorción en este caso sería un

modelo mixto propio de soluciones puras (Langmuir) y el de Freundlich que normalmente explica mejor los resultados en soluciones más complejas en multicapas y donde los sitios de adsorción serían independientes unos de otros. Sin embargo, los otros modelos también explican bien los resultados experimentales obtenidos, en particular a bajas concentraciones del adsorbato en el equilibrio. Los valores calculados de capacidad de carga q_{calc} se corresponden con los valores experimentalmente observados q_{exp} , confirmando la predictibilidad del modelo de Langmuir-Freundlich, tal como se ilustra en la Tabla 41, incluso a mayores concentraciones del adsorbato en el equilibrio, determinándose en estas condiciones bajos valores de desviación estándar.

Tabla 41 Comparación de valores de q_{exp} experimentales y q_{calc} calculados por el modelo Híbrido de Langmuir-Freundlich.

Ce (mmol Pb(II)/L)	q_{calc} (mmol Pb(II)/g mag-MnO ₂)	q_{exp} (mmol Pb(II)/g mag-MnO ₂)
0,080	0,452	0,394
0,326	0,509	0,549
2,549	0,551	0,557

4.3.4.2 Cinética de adsorción de plomo con dióxido de manganeso magnetizado

Todo estudio termodinámico de equilibrio de adsorción debe complementarse necesariamente con el estudio de los mecanismos que gobiernan la cinética de adsorción. Es claro que el proceso de adsorción que rige el proceso de tratamiento de aguas ácidas de mina es un proceso complejo y que probablemente considera un fenómeno de transferencia de masa con reacción química, pudiendo cualquiera de ellos controlar el proceso. Esto es particularmente importante cuando el proceso debe ser escalado a nivel piloto o industrial. A continuación, se entregan los resultados logrados en estos experimentos de cinética de adsorción y el análisis de ellos al aplicar modelos teóricos que interpreten los resultados. Las

pruebas experimentales se realizaron considerando los resultados de experimentos de adsorción previa. Los modelos cinéticos aquí presentados corresponden a los descritos en la sección 3.3.4.1.

A continuación, se presentan los resultados experimentales de las pruebas de cinética de adsorción de Pb(II) con el adsorbente magnetizado mag-MnO₂, que se realizaron empleando soluciones acuosas de pH inicial 3,0 y con contenidos del ion metálico de 100 y 500 mg/L. Los resultados se presentan en la Figura 110. Complementariamente, en la Tabla 42 y Tabla 43 se presentan los valores calculados de los parámetros cinéticos con ambos modelos.

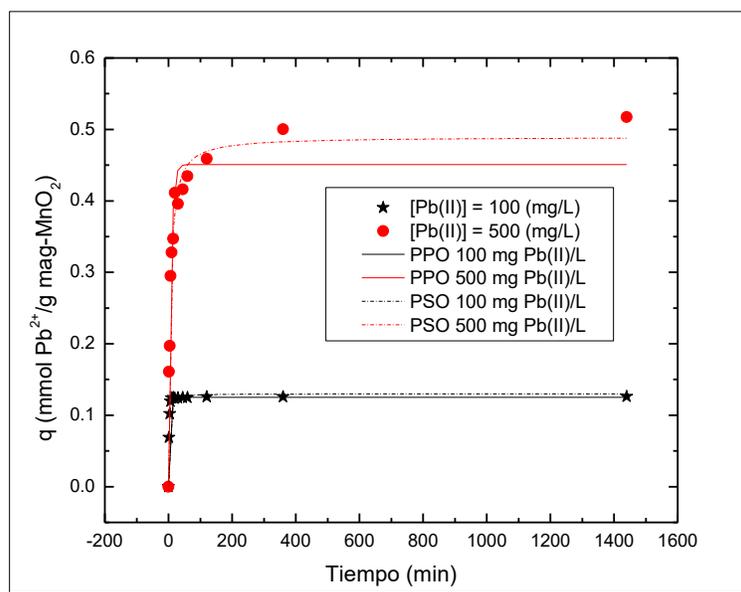


Figura 110 Cinética de adsorción de iones Pb(II) empleando mag-MnO₂. Fases acuosas: pH inicial 3,0, 100 y 500 mg/L Pb(II), 100 mg adsorbente.

Los modelos cinéticos se aplicaron directamente, sin linealizarlos, mediante cálculo por iteración y empleando como parámetro de ajuste el valor de χ^2 . En la Figura 110 las líneas continuas representan los valores calculados por el modelo de *pseudo-primer-orden*,

mientras que las líneas punteadas indican los valores calculados para el modelo de *pseudo-segundo-orden*. La adsorción es muy rápida, alcanzándose capacidades máximas de adsorción en breves minutos, indicando que, en la etapa inicial del proceso de adsorción, al existir una gran cantidad de sitios activos disponibles para la adsorción, como también de especies adsorbato, se produce un proceso muy rápido de adsorción. Es claro que es el número de sitios activos disponibles la fuerza motriz del proceso. Pero a medida que la adsorción transcurre, disminuye el número de sitios activos libres para la adsorción, disminuyendo por tanto la velocidad del proceso.

Tabla 42 Parámetros cinéticos calculados en la adsorción de Pb(II) con mag-MnO₂ empleando los modelos de *pseudo-primer-orden* y *pseudo-segundo-orden*. Fase acuosa: 100 mg/L Pb(II) a pH = 3,0

Pseudo 1° orden				Pseudo 2° orden			
q _e (mmol/g)	k (g/mmol·min)	R ²	χ ²	q _e (mmol/g)	k (g/mmol·min)	R ²	χ ²
0,125 ±3,4·10 ⁻⁴	0,413 ±0,007	0,999	1,1·10 ⁻⁶	0,130 ±0,002	6,222 ±1,059	0,97542	3,3·10 ⁻⁵

Tabla 43 Parámetros cinéticos calculados en la adsorción de Pb(II) con mag-MnO₂ empleando los modelos de *pseudo-primer-orden* y *pseudo-segundo-orden*. Fase acuosa: 500 mg/L Pb(II) a pH = 3,0

Pseudo 1° orden				Pseudo 2° orden			
q _e (mmol/g)	k (g/mmol·min)	R ²	χ ²	q _e (mmol/g)	k (g/mmol·min)	R ²	χ ²
0,451 ±0,015	0,136 ±0,019	0,934	0,001	0,490 ±0,010	0,394 ±0,046	0,982	4,0·10 ⁻⁴

De los resultados presentados en las tablas anteriores se aprecia que ambos modelos cinéticos, el de *pseudo-primer-orden* y de *pseudo-segundo-orden*, ajustaron bien los resultados experimentales, en particular a menor concentración de plomo en la fase acuosa. Al contrario, en el caso de empleo de fases acuosas con una mayor concentración de Pb(II) (500 mg/L), es con el modelo de *pseudo-segundo-orden* con el cual se obtienen mejores parámetros cinéticos (R² y χ²). Los valores calculados para q_e con el modelo de *pseudo-segundo-orden* ajustan mejor los valores obtenidos experimentalmente, respecto de los

calculados por el modelo de *pseudo-primer-orden*. Que sea el modelo de *pseudo-segundo-orden* el cual mejor explique los resultados experimentales, confirma que es la adsorción química la que controla la cinética de adsorción, en un proceso cuya velocidad depende de los sitios activos disponibles elevada a la segunda potencia. El modelo de *pseudo-primer-orden* fue capaz de explicar bien los resultados a bajos tiempos de proceso y para menores concentraciones del adsorbato en la solución acuosa. Este hecho confirma que este modelo se puede aplicar bien cuando el adsorbato está disuelto en fase acuosa y la adsorción sigue la ecuación de primer orden. Al aplicar un modelo cinético de difusión intraparticular a estos datos, es decir que sólo considera aspectos físicos, no se logra una adecuada correlación entre los valores experimentales observados y los calculados por este modelo.

Finalmente, se observa en ambas tablas que la constante cinética k ($g\ mmol^{-1}\ min^{-1}$) aumenta al disminuir el contenido del metal en la fase acuosa para una misma masa de adsorbente empleada en los experimentos. Tal como se mencionó anteriormente, el modelo calcula valores de k_2 para todos los valores experimentales descritos, incluyendo los de la fase de una menor velocidad de adsorción al agotarse los sitios activos disponibles a medida que transcurre el proceso.

4.3.5 Experimentos termodinámicos de adsorción con dióxido de manganeso magnetizado

En esta etapa del estudio se realizaron experimentos termodinámicos análogos a los efectuados al emplear como adsorbente los silicatos de calcio nanoestructurados. Los experimentos de cinética de adsorción de Pb(II) con el adsorbente mag-MnO₂ se realizaron a distintas temperaturas, tal como se indicó en el punto 4.2.5, empleando dos concentraciones

iniciales de plomo, 100 y 500 mg/L. En la Figura 111 y en la Figura 112 se presentan los resultados obtenidos.

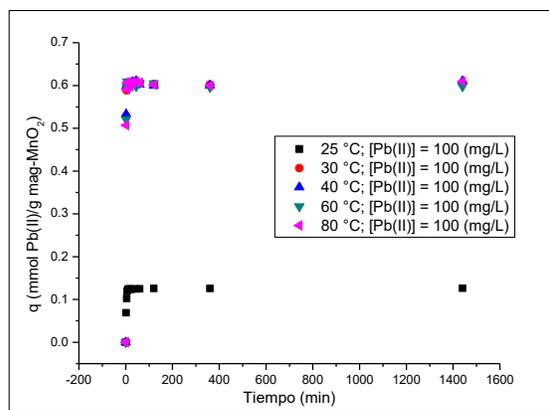


Figura 111 Dependencia de la adsorción de Pb(II) con el adsorbente mag-MnO₂ en función del tiempo de contacto y la temperatura. Fase acuosa: 100 mg/L Pb(II), pH 3,0. Masa de adsorbente 100 mg.

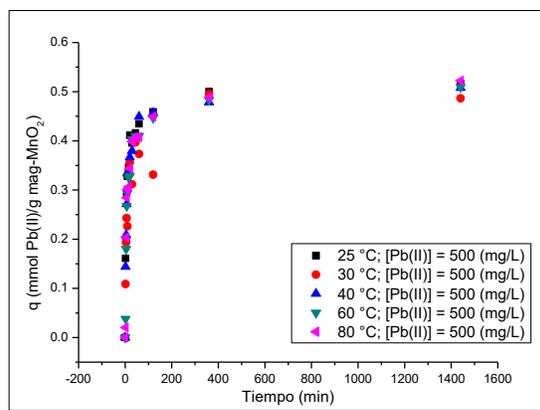


Figura 112 Dependencia de la adsorción de Pb(II) con el adsorbente mag-MnO₂ en función del tiempo de contacto y la temperatura. Fase acuosa: 500 mg/L Pb(II), pH 3,0. Masa de adsorbente 100 mg.

En ambas figuras se puede apreciar que la velocidad de adsorción es muy rápida, prácticamente en todos los casos. Sin embargo, en la Figura 111 se observa que la adsorción se beneficia a partir de 30 °C obteniéndose bajo estas condiciones capacidades de carga de alrededor de 0,6 mmol Pb(II)/g mag-MnO₂. En la Figura 112, en experimentos realizados con una concentración del metal mucho mayor en la fase acuosa, se observaron en todo el rango de temperatura capacidades de carga que promedian 0,45 mmol Pb(II)/g mag-MnO₂. Estos valores ligeramente menores se explican por la disponibilidad de una mayor concentración del metal en solución, para una misma cantidad de sitios activos del adsorbente.

En la Tabla 44 y Tabla 45 se pueden apreciar los valores de los parámetros cinéticos calculados por los modelos cinéticos de *pseudo-primer-orden* (PPO) y *pseudo-segundo-orden* (PSO).

Tabla 44 Parámetros de los modelos cinéticos de *pseudo-primer-orden* (PPO) y *pseudo-segundo-orden* (PSO) a diferentes temperaturas para la adsorción de 100 mg/L de Pb(II) con mag-MnO₂.

Temperatura (°C)	Modelo	q _e (mmol Pb(II)/g mag-MnO ₂)	k ₁ [min ⁻¹] k ₂ [g/mmol·min]	R ²	χ ²
23	PPO	0,125 ±3,4·10 ⁻⁴	0,413 ±0,00731	0,9992	1,06·10 ⁻⁶
	PSO	0,130 ±0,002	6,222 ±1,060	0,97542	3,26·10 ⁻⁵
30	PPO	0,604 ±8,415·10 ⁻⁴	1,021 ±0,018	0,99973	7,43·10 ⁻⁶
	PSO	0,611 ±0,003	6,487 ±1,034	0,99677	8,99·10 ⁻⁵
40	PPO	0,605 ±0,001	1,073 ±0,028	0,99947	1,49·10 ⁻⁵
	PSO	0,611 ±0,004	7,309 ±1,340	0,99649	9,81·10 ⁻⁵
60	PPO	0,604 ±0,002	1,001 ±0,032	0,99909	2,54·10 ⁻⁵
	PSO	0,610 ±0,005	6,544 ±1,442	0,99392	1,69·10 ⁻⁴
80	PPO	0,605 ±0,001	0,911 ±0,019	0,99952	1,35·10 ⁻⁵
	PSO	0,613 ±0,005	5,147 ±0,958	0,99372	1,76·10 ⁻⁴

Tabla 45 Parámetros de los modelos cinéticos de *pseudo-primer-orden* (PPO) y *pseudo-segundo-orden* (PSO) a diferentes temperaturas para la adsorción de 500 mg/L de Pb(II) con mag-MnO₂.

Temperatura (°C)	Modelo	q _e (mmol Pb(II)/ g mag-MnO ₂)	k ₁ [min ⁻¹] k ₂ [g/mmol·min]	R ²	χ ²
23	PPO	0,451 ± 0,015	0,136 ± 0,019	0,93397	0,00146
	PSO	0,490 ± 0,010	0,394 ± 0,046	0,98183	4,0·10 ⁻⁴
30	PPO	0,421 ± 0,025	0,102 ± 0,021	0,87573	0,0027
	PSO	0,467 ± 0,020	0,283 ± 0,060	0,94659	0,00116
40	PPO	0,442 ± 0,016	0,130 ± 0,019	0,9289	0,00151
	PSO	0,480 ± 0,009	0,382 ± 0,040	0,98561	3,1·10 ⁻⁴
60	PPO	0,446 ± 0,017	0,0970 ± 0,014	0,94122	0,0015
	PSO	0,490 ± 0,014	0,263 ± 0,040	0,97262	7,0·10 ⁻⁴
80	PPO	0,447 ± 0,021	0,101 ± 0,018	0,91372	0,00227
	PSO	0,492 ± 0,019	0,268 ± 0,054	0,95276	0,00124

Se observa en ambas tablas, que en general, es el modelo de *pseudo-segundo-orden* el que ajusta mejor los valores experimentales obtenidos, tanto al comparar los estadígrafos R²

y χ^2 . Igualmente se observa un mejor ajuste de los valores experimentales observados al emplear una menor concentración del metal en la fase acuosa. Es claro en todo caso que, si es el modelo de PSO el que mejor ajusta, es porque el proceso global de adsorción sería, desde un punto de vista cinético, controlado por la adsorción química. A partir de estos valores presentados en la Tabla 44 y en la Tabla 45, fue posible estimar energías de activación entre 3 y 7 kJ/mol, lo que estaría indicando que la etapa determinante en la cinética del proceso sería más bien de tipo difusional, hecho que de alguna manera contradice que la adsorción del metal sería más bien química que física.

Se realizaron también **experimentos de equilibrio de adsorción** de plomo en un rango variable entre 25 y 80 °C con el adsorbente mag-MnO₂. El estudio se realizó tal como se indicó en la sección 4.2.5 de esta Tesis. En la Figura 113 se pueden apreciar los resultados obtenidos graficando la capacidad de carga del ion metálico en mmol/g mag-MnO₂ versus la concentración de plomo en la fase acuosa en el equilibrio.

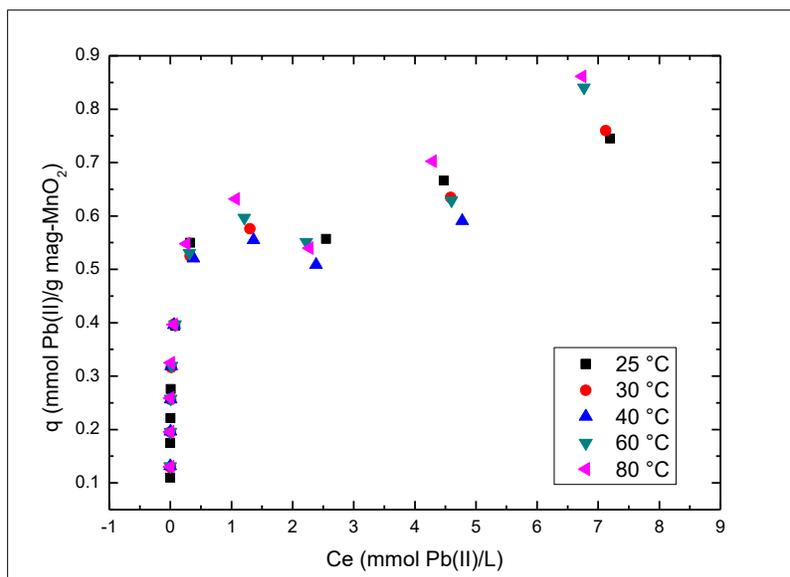


Figura 113 Equilibrio de Pb(II) a distintas temperaturas con el adsorbente mag-MnO₂. pH de 3,0; Masa adsorbente = 100 mg.

Se observa en general que, a medida que aumenta la temperatura del proceso se logran mayores capacidades de carga. Esto es esperable dado que un aumento en la temperatura produce un aumento de la difusión de las especies iónicas hacia la superficie del adsorbente, y se favorece también la reacción química que rige el proceso. A continuación, en la Tabla 46 se presentan los parámetros de equilibrio calculados al aplicar las diferentes isoterms estudiadas.

Tabla 46 Parámetros modelos de equilibrio de adsorción para Pb(II) con mg-MnO₂ a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Modelo	q _e (mmol/g)	K _L (L/mmol)		n _F (-)		χ ² (mmol/g)
			K _F (mmol ^{1-1/n} L ^{1/n} /g)	A (L/g)	g _{RP} (-)	R ²	
23	Langmuir	0,593	184,1	--	--	0,726	0,014
	Freundlich	--	0,551	--	7,403	0,934	0,003
	Redlich-Peterson	--	2715,9	1512,8	0,876	0,927	0,004
	Langmuir-Freundlich	1,416	0,666	--	5,009	0,927	0,004
30	Langmuir	0,613	78,42	--	--	0,847	0,007
	Freundlich	--	0,549	--	6,471	0,948	0,002
	Redlich-Peterson	--	269,5	154,8	0,886	0,981	8,7·10 ⁻⁴
	Langmuir-Freundlich	0,872	2,109	--	2,895	0,969	0,001
40	Langmuir	0,531	126,2	--	--	0,821	0,005
	Freundlich	--	0,507	--	8,475	0,846	0,004
	Redlich-Peterson	--	324,3	168,8	0,924	0,865	0,004
	Langmuir-Freundlich	0,609	7,047	--	2,222	0,877	0,003
60	Langmuir	0,645	53,4	--	--	0,783	0,012
	Freundlich	--	0,570	--	6,081	0,942	0,003
	Redlich-Peterson	--	564,5	329,0	0,856	0,946	0,002
	Langmuir-Freundlich	1,192	1,011	--	3,584	0,943	0,003
80	Langmuir	0,692	52,3	--	--	0,542	0,029
	Freundlich	--	0,626	--	7,324	0,702	0,019
	Redlich-Peterson	--	8,2·10 ⁶	5,1·10 ⁶	0,863	0,652	0,021
	Langmuir-Freundlich	342,0	0,0018	--	7,312	0,652	0,022

De la Tabla 46 se desprende que es el modelo híbrido de Langmuir-Freundlich el que mejor ajusta los valores experimentales de adsorción. Este resultado es similar al descrito

anteriormente en la sección 4.3.4.1. Es decir, el proceso de adsorción estaría gobernado por un mecanismo mixto, teórico-experimental. Aplicando la ecuación de Van't Hoff y en ella utilizando el valor de K_{LF} , como la más probable constante de equilibrio que gobierna el proceso se obtienen los parámetros termodinámicos indicados en la Tabla 47.

Tabla 47 Parámetros termodinámicos obtenidos para la adsorción de Pb(II) con mag-MnO₂, utilizando la ecuación de Van't Hoff.

T° (°C)	ΔS^0 (J/mol*K)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔG^0 (kJ/mol)
26	415,1	124,7	-248,8
30			-250,5
40			-254,6

Lo más importante a destacar de la información incluida en la Tabla 48 es que la adsorción del metal es espontánea en todo el rango de temperatura estudiado, lo cual es coherente con la rápida y eficiente adsorción observada en todos los casos. En la Tabla 48 se incluyeron los valores obtenidos a las más bajas temperaturas del experimento, por ser estas temperaturas a las cuales muy probablemente la adsorción ocurre en un proceso práctico. El valor positivo del cambio de entalpía estándar medido nos indica que el proceso es endotérmico y requiere adsorber una cierta cantidad de energía. Este hecho es consistente con el aumento de la constante del modelo híbrido de Langmuir-Freundlich con el aumento de la temperatura, en el rango estudiado. A su vez, el valor positivo calculado para el cambio de entropía en la adsorción de plomo con este compósito adsorbente se podría explicar, al igual que para el caso de Cu(II) con el adsorbente NanoCSH, debido a la desolvatación de la superficie del mag-MnO₂ mientras se adsorbe plomo, mecanismo similar al que se observa en micelas¹⁰¹.

Tal como se presentó en el punto 3.3.5.2, se procedió a calcular la intensidad de adsorción, empleando en este caso la constante del modelo híbrido K_{LF} . En la Figura 114 se presentan los valores calculados de intensidad de adsorción de Pb(II) con mag-MnO₂.

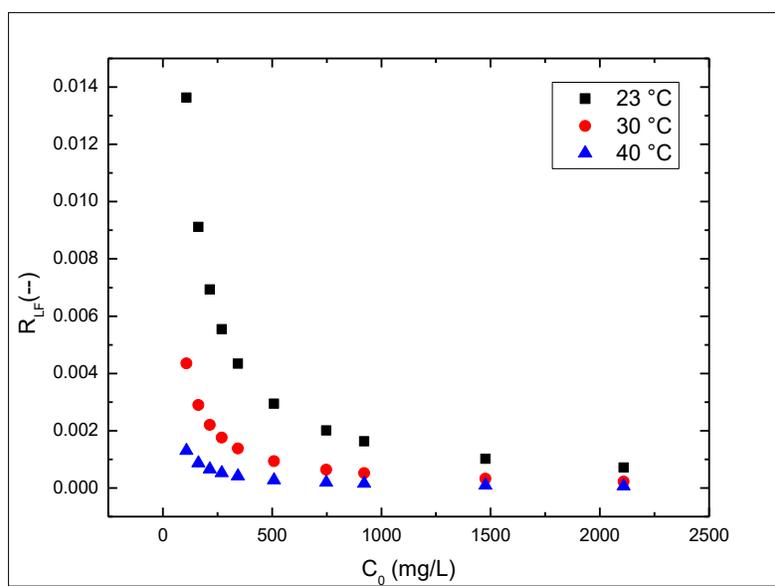


Figura 114 Intensidad de adsorción R_{LF} para Pb(II) a diferentes concentraciones iniciales y temperaturas.

Se observa en la Figura 114 que se obtienen en todos los casos valores de R_{LF} en el rango entre 0 y 1, lo que confirma que la adsorción es favorable en todo el rango de temperatura estudiado, tendiendo a una condición de irreversibilidad a concentraciones muy altas del adsorbato en la fase acuosa.

4.4 Conclusiones

- ✓ La síntesis del dióxido de manganeso magnetizado resultó ser sencilla y eficiente con un %C.V. bajo el 5%, confirmando una buena reproducibilidad y rendimiento de síntesis cercano al 100%.
- ✓ A través de la caracterización del adsorbente se pudo confirmar la presencia de manganeso y hierro, en una proporción esperada de acuerdo al protocolo de síntesis establecido para el compuesto mag-MnO₂. Se estableció que este adsorbente resultó ser muy estable químicamente en un rango de acidez por sobre pH 2,0. A menor pH se observa un grado de disolución de hierro y manganeso, lo que impediría su empleo en el tratamiento de soluciones acuosas fuertemente ácidas.
- ✓ Las micrografías SEM reflejaron una cierta cristalinidad, debido muy probablemente a la presencia de la magnetita. Esto se confirmó en las imágenes TEM, donde se aprecian áreas más oscuras hacia el interior de las partículas del adsorbente cuyo núcleo estaría constituido por Fe₃O₄. A partir de las micrografías SEM y TEM se pudo estimar tamaños de partículas para este adsorbente en un rango entre 70-180 nm. Los análisis porosimétricos mediante sorptometría BET indicaron un valor de área superficial mayor para el compuesto mag-MnO₂ en comparación al de la magnetita, confirmando que la síntesis produce un adsorbente con excelentes propiedades superficiales que benefician su capacidad de remoción de especies iónicas desde soluciones acuosas. Los análisis mediante difracción de rayos X de este adsorbente indicaron la presencia cristalina del núcleo de magnetita rodeado de capas externas amorfas de MnO₂. Los resultados de los análisis de saturación magnética indicaron que el compuesto Fe₃O₄-MnO₂ presenta una suficiente susceptibilidad

magnética que permite separarlo de la fase acuosa tratada, mediante un magneto convencional, si bien se observó una pequeña disminución de la magnetización de remanencia respecto a la presentada por la magnetita pura.

- ✓ Este adsorbente fue eficientemente probado para remover Pb(II) desde soluciones acuosas ácidas. El mecanismo de adsorción en este caso estaría regido por un mecanismo de intercambio iónico entre el ion metálico a adsorber y los protones liberados de la superficie del adsorbente, en particular en el tratamiento de soluciones acuosas cuyo pH inicial sea superior al pH de carga cero (pH_{Zc}). A medida que aumenta el pH de la fase acuosa a tratar, aumenta la posibilidad de deprotonación de la superficie del adsorbente beneficiándose la adsorción de especies iónicas positivas. La cinética de adsorción del adsorbente resultó ser rápida siendo mejor explicada por un modelo de *pseudo-segundo-orden*. A su vez, la isoterma de equilibrio de adsorción del modelo híbrido de Langmuir-Freundlich ajustó bien los resultados experimentales observados. Cálculos termodinámicos indicaron que el proceso de adsorción es espontáneo y endotérmico.

Capítulo 5: Proposición y aplicación de una planta de tratamiento integral de aguas de mina en base a los adsorbentes preparados

5.1 Introducción

En esta Tesis se estudiaron fundamentalmente la síntesis, caracterización y aplicación de tres tipos de adsorbentes con el propósito de emplearlos en el tratamiento de descontaminación de aguas ácidas de mina, incluidas la recuperación de algunos valores metálicos. En los capítulos anteriores de esta Tesis, se ha descrito en detalle la preparación y caracterización de los sólidos adsorbentes y su empleo diferenciado según el contaminante a remover o recuperar. Sin embargo, y en base a lo propuesto en el anteproyecto de tesis, el uso de estos adsorbentes debe insertarse en el diseño de una planta completa de tratamiento de aguas ácidas naturales de mina (DAM) y de aguas residuales de procesos minero-metalúrgicos.

Los cursos de aguas que bajan de la cordillera de Los Andes en Chile y que están asociados a faenas mineras reciben, por una parte, una carga de contaminantes químicos propios del yacimiento minero, incluidos una alta carga de metales pesados, elevada acidez y sulfatación debido a la formación de drenajes ácidos de mina por oxidación química y biológica de los depósitos polisulfurados existentes en torno al mineral explotado. Por otra parte, dichos cursos de agua reciben además la contaminación propia de las aguas residuales de los diversos procesos unitarios industriales (riles mineros), incluidos los propios de plantas de lixiviación de minerales, plantas de flotación y de extracción por solventes, plantas de filtros, etc. Se suma a todo esto, el conjunto de contaminantes provenientes de las actividades domésticas propias de los campamentos mineros, que incluyen el empleo de servicios higiénicos y casinos de preparación de comidas, que pueden llegar a aportar una importante

contaminación cruzada con materia orgánica (expresada como DBO) y agentes patógenos, que obligan a considerar etapas finales de desinfección

Los adsorbentes preparados en esta tesis deben formar parte de una planta global de tratamiento de aguas ácidas propias de la minería. Toda planta de tratamiento de riles mineros corresponde a la suma de operaciones unitarias propias de los denominados tratamientos primarios, secundarios y terciarios. Su denominación se debe al orden en que cada proceso aparece en el diseño de la planta. Los **tratamientos primarios** corresponden a tratamientos físicos y/o químicos, cuyo objetivo es la remoción de los contaminantes de mayor tamaño y en general de menor toxicidad. Estos tratamientos, entre otros, incluyen la equalización de todas las aguas a tratar, la aireación inicial de las aguas contaminadas, etapas de separación de sólidos por sedimentación y filtración, procesos de neutralización ácido-base y eliminación de grasas y aceites, cuando los hay en los riles, mediante flotación por aire disuelto. El agua tratada en procesos primarios, de ser necesario, debe ser conducida a **tratamientos secundarios**. Estos tienen por objeto reducir la DBO, es decir los contaminantes orgánicos biodegradables que contienen, lo cual se realiza por alguno de los diferentes tratamientos biológicos existentes: aeróbicos para las aguas propiamente tales y anaeróbicos para degradar los lodos o sólidos que se van generando. Finalmente, toda planta de tratamiento de riles mineros debe incluir un conjunto de tratamientos químicos, físicos o biológicos, con el propósito de remover contaminantes específicos, normalmente más tóxicos y más complejos de eliminar. Destacan entre estos, los tratamientos mediante coagulación para remover sólidos coloidales y mediante adsorción con carbón activado u otros adsorbentes para remover metales pesados incluso a nivel trazas y remover materia orgánica no-biodegradable. Sin embargo, los **tratamientos terciarios** son tan variados como

diferentes son los polutantes a remover de las aguas contaminadas, terminando habitualmente en procesos de desinfección de aguas para eliminación de agentes patógenos.

El uso de los adsorbentes preparados en esta Tesis, corresponden a tratamientos terciarios, y son los que se hacen cargo de la mayor parte de los contaminantes tóxicos de las aguas de mina, incluidos los metales pesados, aniones de diferente toxicidad tales como fosfatos, sulfatos, arseniatos y material sólido fino suspendido. Por tanto, se propone en este capítulo de la Tesis, un diseño de una planta de tratamiento integral de aguas ácidas de mina, en base a los resultados observados en los capítulos anteriores.

5.2 Propuesta de planta integral de tratamiento de un agua de mina

5.2.1 Descripción del agua a tratar

Como ya se ha mencionado, la propuesta de esta Tesis de Doctorado es lograr la remoción de varios contaminantes y la recuperación de elementos de interés económico. La composición del agua a tratar, y que se presenta en la Tabla 48, se corresponde en la práctica al agua de mina tratada en los capítulos anteriores de esta Tesis. Como se observa en la Tabla 48, corresponde a una solución acuosa ácida, con una cantidad importante de iones sulfatos y iones fosfatos, junto a contenidos importantes de varios metales pesados y elementos más tóxicos como arsénico, cadmio y plomo. Considerando que las aguas de mina suelen contener una fracción no menor de material sólido fino en suspensión, se incluyó también en esta composición un contenido de sólidos totales suspendidos (SST), y valores de DQO, DBO y O₂ disuelto. Esta composición descrita en la Tabla 48 representa valores promedios habituales encontrados en las aguas ácidas de mina, y corresponde al Ril a tratar una vez homogeneizado en el ecualizador.

Tabla 48 Composición promedio de la solución acuosa.

pH ₀ = 3,0	Zn(II): 200 mg/L	SO ₄ ²⁻ : 1,2 g/L	PO ₄ ³⁻ : 1 g/L	Pb(II): 100 mg/L
Cu(II): 300 mg/L	Fe[Fe(II)+Fe(III)]: 90-140 mg/L	Ca(II): 320 mg/L	Mn(II): 105 mg/L	Mg(II): 600 mg/L
A _{total} : 20-50 mg/L	Ni(II): 2,5 mg/L	Cl ⁻ : 35 mg/L	NO ₃ ⁻ : 6 mg/L	MoO ₄ ²⁻ : 1-2 mg/L
SST: 40-160 mg/L	Cd(II): 60 mg/L	DBO: 0 mg/L	DQO: 60 mg/L	O ₂ disuelto: < 10 mg/L

El propósito del proceso propuesto a continuación es poder obtener un agua producto que cumpla con las normas de emisión de contaminantes a descargar en los cuerpos de agua

superficiales continentales y marinos, límites definidos todos ellos por el Decreto Supremo 90 del Ministerio de la Secretaría General de la Presidencia¹.

5.2.2 Diagrama de flujo del proceso

A continuación, pasamos a describir el proceso completo integrado de tratamientos de aguas de mina en base a los criterios señalados anteriormente de una secuencia convencional de tratamientos primarios, secundarios y terciarios. Estos procesos han sido considerados en función de las características del agua a tratar, como también del costo de cada uno de ellos y de la disponibilidad de espacio para la planta de tratamiento. En la Figura 115 se presenta el diagrama de flujo para la planta propuesta, en la cual se propone tratar 20 m³/día.

I) Tratamientos primarios: Respecto a este tipo de tratamiento, se han considerado los siguientes procesos, que a continuación se detallan.

a) Empleo de un estanque de ecualización: esta etapa considera la homogeneización básicamente de dos tipos de agua a tratar. Por un lado, los riles mineros contienen una cierta fracción de drenajes ácidos de mina (DAM), pero también consideran soluciones acuosas residuales de procesos minero-metalúrgicos, como la lixiviación de minerales, extracción por solventes, plantas de flotación y aguas provenientes de los filtros separadores. Por tanto, en el ecualizador se logra homogeneizar tanto la composición del agua que va a entrar a la planta de tratamiento, como respecto de sus flujos. El objetivo fundamental es obtener un agua promedio tipo que se tratará en las otras etapas de la planta de tratamiento. Este ecualizador corresponde a un estanque de gran volumen provisto de un agitador mecánico de alta potencia para evitar la decantación en él de los sólidos suspendidos. En concreto, y de acuerdo con la norma recomendada para el diseño de este tipo de plantas, se propone

un ecualizador de 50 m³ de capacidad, es decir capaz de contener 2,5 veces el agua a tratar en la planta por día.

b) Etapa de aireación: Este proceso tiene como objetivo aumentar la concentración del oxígeno disuelto en el Ril a tratar. Esto ocurre habitualmente en el mismo ecualizador en el cual se logra la aireación mediante sistema de agitación mecánica que suele generar un vórtice en la parte alta del estanque. De ser necesario, cuando el Ril contiene muy poco oxígeno, se puede adicionar aire proveniente de un compresor.

c) Empleo de un decantador: Este corresponde a un tratamiento primario final, cuyo único objetivo es remover los sólidos más grandes que contiene el agua de mina, mediante sedimentación natural. De preferencia se remueven sólidos del tipo granular más que los del tipo coloidal.

De esta forma, al final de los tratamientos primarios se obtendría un agua homogeneizada, libre de sólidos granulares y con la suficiente aireación para su transporte a los procesos siguientes.

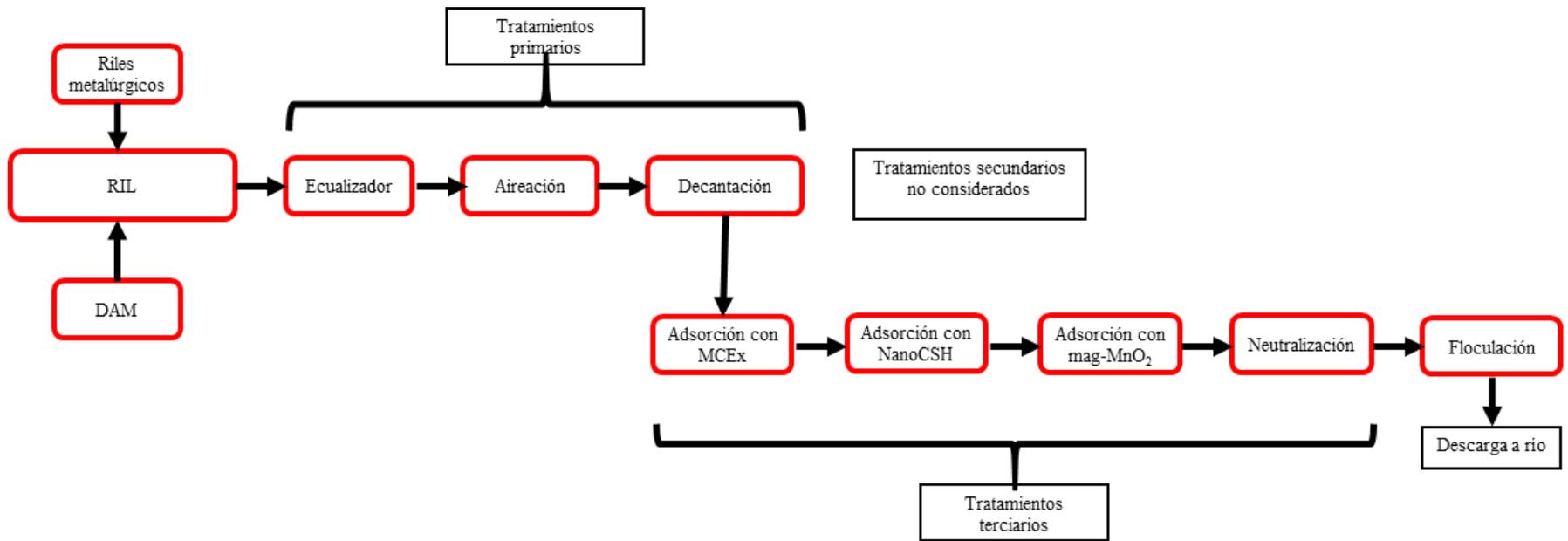


Figura 115 Diagrama de flujo de la planta propuesta para el tratamiento de aguas de mina.

II) Tratamientos secundarios biológicos: De acuerdo con lo descrito en el diagrama de flujo, en esta planta no se consideran estos tratamientos. Sólo corresponden incluirlos cuando se deba abatir una demanda biológica de oxígeno (DBO), la cual corresponde a materia orgánica biodegradable. Como es de esperar, en las aguas de mina este parámetro normalmente tiende a ser nulo o muy bajo.

III) Tratamientos terciarios: En la Figura 115 se señalan los tratamientos terciarios en el diseño de esta planta. Estos tratamientos son los finales antes de la descarga del agua tratada al río más cercano que pasa por la faena minera. En estos tratamientos ocurre efectivamente la remoción de la mayor parte de los contaminantes. Es en estos tratamientos donde se inserta el tratamiento del agua que proviene de tratamientos primarios, mediante los adsorbentes sintetizados en esta Tesis Doctoral. En la Figura 116 se describe con mayor detalle la secuencia de estos tratamientos terciarios propuestos.

d) Adsorción mediante microcápsulas poliméricas con PC-88A: En la primera parte de esta etapa se emplean columnas continuas empacadas con microcápsulas contenedoras del extractantes PC-88A. El objetivo es recuperar la mayor parte de los contenidos de Zn(II) dentro del Ril, para su posterior reinserción en los procesos productivos de este metal. El Ril entra a un pH entre 3,0 y 4,0 ingresando con una concentración inicial a las columnas de 200 mg/L. Nuestros resultados nos indicaron que es posible remover más del 90% del cinc contenido, produciéndose un refino con una concentración de este metal variable entre 20 y 30 mg/L. Igualmente el refino resultante aumenta su acidez hasta un pH cercano a 2,0.

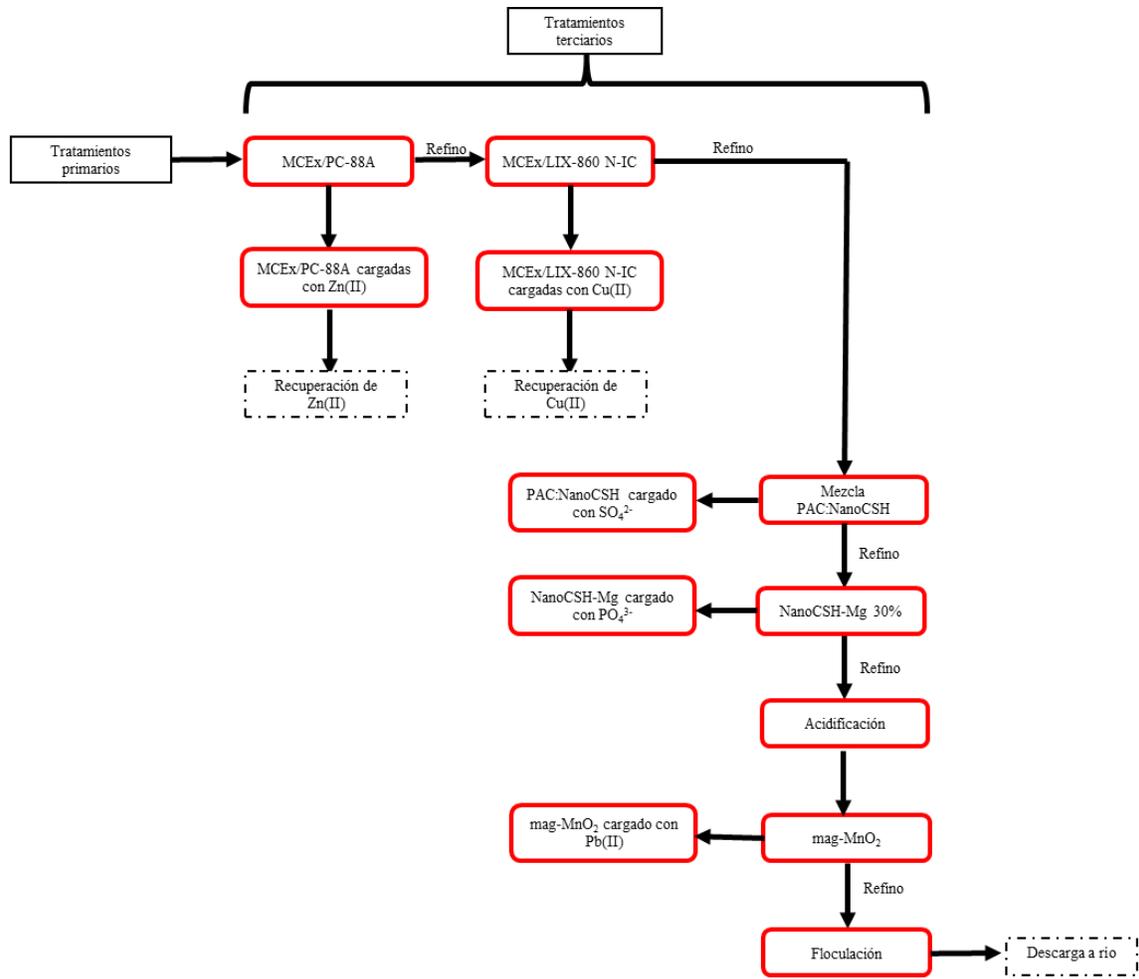


Figura 116 Esquema específico de los tratamientos terciarios mediante adsorción con los adsorbentes sintetizados.

e) Adsorción mediante microcápsulas poliméricas con LIX 860 N-IC: A esta etapa ingresa el refino resultante de la recuperación de cinc, el cual contiene los contaminantes originales presentes y la fracción de Zn(II) que quedó sin ser adsorbida en la etapa anterior. Por tanto, en este proceso se logró remover la mayor parte de los contenidos de Cu(II) presentes en este refino. Esto se debe a que las microcápsulas con las hidroxioxima LIX 860 N-IC presentan una alta selectividad hacia este ion metálico, con el cual forman compuestos del tipo quelato. De hecho, fue posible adsorber cerca del 95% del Cu(II) inicial presente, resultando un segundo refino con una concentración de cobre del orden de 15 a 30 mg/L y una acidez inferior a pH 2,0.

f) Adsorción con silicatos de calcio nanoestructurados: En esta etapa se deben tratar los refinados provenientes de la etapa de recuperación de cobre con microcápsulas. El agua por tratar en esta etapa posee una alta acidez y, además, los contenidos de los otros contaminantes señalados en la Tabla 48. Sin embargo, los niveles de Zn(II) y Cu(II) se redujeron a los valores indicados anteriormente. En efecto, los silicatos de calcio nanoestructurados fueron capaces de remover la mayor parte de los metales pesados presentes, y una fracción de sus contenidos de fosfatos y arseniatos. También permitió este tratamiento disminuir las concentraciones de iones sulfatos a valores inferiores a 1 g/L el cual constituye el límite de descarga a cuerpos de agua. Como se observa en la Figura 116 la remoción de iones sulfatos se benefició al mezclarlos con una fracción de policloruro de aluminio, lo que genera la sal etringita anteriormente explicada. De ser necesario, la planta debe incluir un tratamiento adicional con silicatos de calcio modificados con magnesio al 30% (NanoCSH-Mg 30%) de forma de remover la fracción de fosfatos aún presente después del tratamiento con NanoCSH. El agua de mina resultante de este tratamiento con NanoCSH generó una solución residual cuyo

pH se elevó a valores entre 8,0 y 10,0, una presencia entre 1 y 4 mg/L de Zn(II), rangos similares para Cu(II), y una remoción prácticamente completa de los metales pesados restantes. Igualmente, en esta etapa se logra una altísima remoción de iones sulfatos, cloruros y nitratos, parte del As(V) presente, mediante la formación de sales insolubles de calcio, magnesio y aluminio, y una casi completa remoción de los sólidos suspendidos totales. Todo esto también explica una reducción bajo la norma de la DQO presente originalmente en el Ril a tratar.

g) Adsorción con mag-MnO₂: El empleo de este adsorbente constituye una de las etapas finales del proceso propuesto. Dado que el tratamiento con silicato de calcio alcaliniza el agua de mina, se requiere re-acidificarlo hasta un rango de pH variable entre 4,0 y 6,0. El objetivo de emplear este adsorbente, tal como se señaló en los capítulos anteriores, es la de remover cantidades bajas o trazas de los contaminantes que quedaron sin ser adsorbidos en las etapas anteriores, y con el propósito de cumplir con la norma de descarga a cuerpos de aguas superficiales continentales. El agua tratada en esta etapa poseía un pH entre 4,0 y 6,0 y las siguientes concentraciones promedios: Pb(II) 1,2 mg/L, Cd(II) 0,3 mg/L, Cu(II) y Zn(II) inferiores a 0,6 mg/L y As(V) 3,2 mg/L. La norma del Decreto Supremo 90¹ señala que las cantidades máximas que se pueden verter a los cuerpos receptores son de: 0,05 mg/L de Pb(II); 0,01 mg/L de Cd(II); 1 mg/L de Cu(II); 3 mg/L de Zn(II) y 0,6 mg/L de As(V), por lo que el agua producida cumple la normativa.

h) Tratamientos finales opcionales: El agua tratada mediante los procedimientos anteriormente señalados permite obtener una fase acuosa producto o efluente suficientemente adecuado a la regulación vigente. Sin embargo, en caso de ser necesario y sólo en forma opcional, hemos incluido una etapa de neutralización final

para ajustar la acidez del agua producida a un rango de pH 5,5 y 8,0 (norma de acidez) y eventualmente, también un tratamiento previo a la descarga al río, con floculantes del tipo polielectrolitos para remover residuos de material coloidal presentes.

5.3 Conclusiones

- ✓ Es claro que el proceso propuesto cumple con los requerimientos legales ambientales para el manejo de aguas de mina. Los adsorbentes permitieron recuperar algunos iones metálicos de valor y remover prácticamente en su totalidad los diversos contaminantes que este tipo de aguas suele contener. Los tres adsorbentes sintetizados y caracterizados en esta Tesis resultaron ser muy eficientes, todos ellos de relativo bajo costo y reciclables en muchos casos. Su uso integrado permitió diseñar un proceso completo que permite la descarga del agua a los ríos u otros cuerpos de aguas superficiales. Todo esto confirma lo promisorio del empleo de los micro y nano adsorbentes en tratamientos de aguas, particularmente en aquellos magnetizados que simplifican su separación del agua tratada evitando etapas engorrosas de filtración y decantación. En esta Tesis cubrimos el estudio del empleo del MnO_2 magnetizado. Sin embargo, en otras etapas de este proyecto de investigación se han magnetizado también los silicatos de calcio nanoestructurados con gran éxito, lo que permitiría utilizar en todos los casos adsorbentes con propiedades magnéticas ^[138].

Bibliografía

1. Comisión; Nacional; Medio; Ambiente, Decreto Supremo 90: Norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales. Ministerio de Secretaria General de la Presidencia: Chile, 2002; pp 18-19.
2. Ramirez, M.; Massolo, S.; Frache, R.; Correa, J. A., Metal speciation and environmental impact on sandy beaches due to El Salvador copper mine, Chile. *Marine Pollution Bulletin* **2005**, 50 (1), 62-72.
3. Hallberg, K. B., New perspectives in acid mine drainage microbiology. *Hydrometallurgy* **2010**, 104 (3), 448-453.
4. Tutu, H.; McCarthy, T. S.; Cukrowska, E., The chemical characteristics of acid mine drainage with particular reference to sources, distribution and remediation: The Witwatersrand Basin, South Africa as a case study. *Applied Geochemistry* **2008**, 23 (12), 3666-3684.
5. Matlock, M. M.; Howerton, B. S.; Atwood, D. A., Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage. *Water Research* **2002**, 36 (19), 4757-4764.
6. Feng, D.; Aldrich, C.; Tan, H., Treatment of acid mine water by use of heavy metal precipitation and ion exchange. *Minerals Engineering* **2000**, 13 (6), 623-642.
7. Lee, I. H.; Kuan, Y.-C.; Chern, J.-M., Equilibrium and kinetics of heavy metal ion exchange. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers* **2007**, 38 (1), 71-84.
8. Dąbrowski, A.; Hubicki, Z.; Podkościelny, P.; Robens, E., Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere* **2004**, 56 (2), 91-106.

9. Lee, I. H.; Kuan, Y.-C.; Chern, J.-M., Factorial experimental design for recovering heavy metals from sludge with ion-exchange resin. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, *138* (3), 549-559.
10. Meenakshi, S.; Viswanathan, N., Identification of selective ion-exchange resin for fluoride sorption. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, *308* (2), 438-450.
11. Qi, X.; Watanabe, M.; Aida, T. M.; Smith, J. R. L., Catalytic dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural by ion-exchange resin in mixed-aqueous system by microwave heating. *Green Chemistry* **2008**, *10* (7), 799-805.
12. Pitcher, S. K.; Slade, R. C. T.; Ward, N. I., Heavy metal removal from motorway stormwater using zeolites. *Science of The Total Environment* **2004**, *334-335*, 161-166.
13. Wang, S.; Peng, Y., Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* **2010**, *156* (1), 11-24.
14. Anirudhan, T. S.; Bringle, C. D.; Radhakrishnan, P. G., Heavy metal interactions with phosphatic clay: Kinetic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *200-202*, 149-157.
15. Hua, M.; Zhang, S.; Pan, B.; Zhang, W.; Lv, L.; Zhang, Q., Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. *Journal of Hazardous Materials* **2012**, *211-212*, 317-331.
16. Wan Ngah, W. S.; Teong, L. C.; Hanafiah, M. A. K. M., Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers* **2011**, *83* (4), 1446-1456.
17. Božić, D.; Stanković, V.; Gorgievski, M.; Bogdanović, G.; Kovačević, R., Adsorption of heavy metal ions by sawdust of deciduous trees. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *171* (1), 684-692.

18. Valenzuela, F. R.; Andrade, J. P.; Sapag, J.; Tapia, C.; Basualto, C., The solvent extraction separation of molybdenum and copper from acid leach residual solution of Chilean molybdenite concentrate. *Minerals Engineering* **1995**, 8 (8), 893-904.
19. Valenzuela, F.; Basualto, C.; Tapia, C.; Sapag, J., Application of hollow-fiber supported liquid membranes technique to the selective recovery of a low content of copper from a Chilean mine water. *Journal of Membrane Science* **1999**, 155 (1), 163-168.
20. Valenzuela, F.; Vega, M. A.; Yañez, M. F.; Basualto, C., Application of a mathematical model for copper permeation from a Chilean mine water through a hollow fiber-type supported liquid membrane. *Journal of Membrane Science* **2002**, 204 (1), 385-400.
21. Valenzuela, F.; Auspont, J.; Basualto, C.; Tapia, C.; Sapag, J., Use of a Surfactant Liquid Membrane Contactor for Zinc Uptake from an Acid Aqueous Effluent. *Chemical Engineering Research and Design* **2005**, 83 (3), 247-255.
22. Basualto, C.; Poblete, M.; Marchese, J.; Ochoa, A.; Acosta, A.; Sapag, J.; Valenzuela, F., Extraction of cadmium from aqueous solutions by emulsion liquid membranes using a stirred transfer cell contactor %J *Journal of the Brazilian Chemical Society*. **2006**, 17, 1347-1354.
23. Valenzuela, F.; Araneda, C.; Vargas, F.; Basualto, C.; Sapag, J., Liquid membrane emulsion process for recovering the copper content of a mine drainage. *Chemical Engineering Research and Design* **2009**, 87 (1), 102-108.
24. D., C.; F., V.; P., V.; M., Z. Process for the removal of metals by biosorption from mining or industrial effluents. 2008.
25. D., C.; F., V.; P., V.; M., Z. Process for the removal of metals by biosorption from mining or industrial effluents. 2009.

26. Ochoa, N. A.; Illanes, C.; Marchese, J.; Basualto, C.; Valenzuela, F., Preparation and characterization of polymeric microspheres for Cr(VI) extraction. *Separation and Purification Technology* **2006**, *52* (1), 39-45.
27. Araneda, C.; Fonseca, C.; Sapag, J.; Basualto, C.; Yazdani-Pedram, M.; Kondo, K.; Kamio, E.; Valenzuela, F., Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto microcapsules prepared by copolymerization of ethylene glycol dimethacrylate with styrene. *Separation and Purification Technology* **2008**, *63* (3), 517-523.
28. Valenzuela, F. R.; Basualto, C.; Sapag, J.; Tapia, C., Membrane transport of copper with LIX-860 from acid leach waste solutions. *Minerals Engineering* **1997**, *10* (12), 1421-1427.
29. Li, N. N.; Cahn, R. P.; Naden, D.; Lai, R. W. M., Liquid membrane processes for copper extraction. *Hydrometallurgy* **1983**, *9* (3), 277-305.
30. Valdés, H.; Romero, J.; Sanchez, J.; Bocquet, S.; Rios, G. M.; Valenzuela, F., Characterization of chemical kinetics in membrane-based liquid-liquid extraction of molybdenum(VI) from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* **2009**, *151* (1), 333-341.
31. Alex, S.; Biasotto, F.; Aroca, G., Extraction of organic and inorganic compounds from aqueous solutions using hollow fibre liquidliquid contactor. *Desalination* **2009**, *241* (1), 337-341.
32. Kumbasar, R. A., Separation and concentration of cobalt from zinc plant acidic thiocyanate leach solutions containing cobalt and nickel by an emulsion liquid membrane using triisooctylamine as carrier. *Journal of Membrane Science* **2009**, *333* (1), 118-124.

33. Kumbasar, R. A., Cobalt–nickel separation from acidic thiocyanate leach solutions by emulsion liquid membranes (ELMs) using TOPO as carrier. *Separation and Purification Technology* **2009**, 68 (2), 208-215.
34. Gasser, M. S.; El-Hefny, N. E.; Daoud, J. A., Extraction of Co(II) from aqueous solution using emulsion liquid membrane. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, 151 (2), 610-615.
35. Levine, I., *Principios de Fisicoquímica*. 6 ed.; McGraw Hill: 2014.
36. Montes, G.; Valenzuela, F., Wastewater Treatment through Low Cost Adsorption Technologies. In *Physico-Chemical Wastewater Treatment and Resource Recovery*, 2017; pp 213-238.
37. Zhang, L.; Ma, J.; Yu, M., The microtopography of manganese dioxide formed in situ and its adsorptive properties for organic micropollutants. *Solid State Sciences* **2008**, 10 (2), 148-153.
38. Al-Sewailem, M. S.; Khaled, E. M.; Mashhady, A. S., Retention of copper by desert sands coated with ferric hydroxides. *Geoderma* **1999**, 89 (3), 249-258.
39. Alcázar, Á.; Carmona, M.; Borreguero, A. M.; de Lucas, A.; Rodríguez, J. F., Synthesis of microcapsules containing different extractant agents. *Journal of Microencapsulation* **2015**, 32 (7), 642-649.
40. Kamio, E.; Fujiwara, Y.; Matsumoto, M.; Valenzuela, F.; Kondo, K., Investigation on extraction rate of lanthanides with extractant-impregnated microcapsule. *Chemical Engineering Journal* **2008**, 139 (1), 93-105.
41. Shchepelina, O.; Lisunova, M. O.; Drachuk, I.; Tsukruk, V. V., Morphology and Properties of Microcapsules with Different Core Releases. *Chemistry of Materials* **2012**, 24 (7), 1245-1254.

42. Zhang, L.; Wu, D.; Zhu, B.; Yang, Y.; Wang, L., Adsorption and Selective Separation of Neodymium with Magnetic Alginate Microcapsules Containing the Extractant 2-Ethylhexyl Phosphonic Acid Mono-2-ethylhexyl Ester. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2011**, *56* (5), 2280-2289.
43. Yoshizawa, H.; Uemura, Y.; Kawano, Y.; Hatate, Y., STRIPPING RATE OF PROPIONIC ACID FROM STYRENE-DIVINYLBENZENE COPOLYMERIC MICROCAPSULES WITH TRI-N-OCTYL AMINE AS CORE MATERIAL. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **1995**, *13* (2), 333-351.
44. Jia, Q.; Tong, S.; Li, Z.; Zhou, W.; Li, H.; Meng, S., Solvent extraction of rare earth elements with mixtures of sec-octylphenoxy acetic acid and bis(2,4,4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid. *Separation and Purification Technology* **2009**, *64* (3), 345-350.
45. Nishihama, S.; Nishimura, G.; Hirai, T.; Komasa, I., Separation and Recovery of Cr(VI) from Simulated Plating Waste Using Microcapsules Containing Quaternary Ammonium Salt Extractant and Phosphoric Acid Extractant. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004**, *43* (3), 751-757.
46. Kamio, E.; Matsumoto, M.; Valenzuela, F.; Kondo, K., Sorption Behavior of Ga(III) and In(III) into a Microcapsule Containing Long-Chain Alkylphosphonic Acid Monoester. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2005**, *44* (7), 2266-2272.
47. Kondo, K.; Kamio, E., Separation of rare earth metals with a polymeric microcapsule membrane. *Desalination* **2002**, *144* (1), 249-254.
48. Yang, W. W.; Luo, G. S.; Wu, F. Y.; Chen, F.; Gong, X. C., Di-2-ethylhexyl phosphoric acid immobilization with polysulfone microcapsules. *Reactive and Functional Polymers* **2004**, *61* (1), 91-99.

49. Frère, Y.; Danicher, L.; Laguécir, A.; Loureiro, J. M.; Burgard, M., Complexing capsules—metal extraction and modeling of ion transfer. *International Journal of Pharmaceutics* **2002**, *242* (1), 393-397.
50. Laguecir, A.; Frère, Y.; Danicher, L.; Burgard, M., Size effect of complexing microcapsules on copper ion extraction. *European Polymer Journal* **2002**, *38* (5), 977-981.
51. Ji, J.; Childs, R. F.; Mehta, M., Mathematical model for encapsulation by interfacial polymerization. *Journal of Membrane Science* **2001**, *192* (1), 55-70.
52. Valenzuela, F.; Yazdani-Pedram, M.; Araneda, C.; Basualto, C.; Kamio, E.; Kono, K., Zn(II) and Cu(II) uptake from acid solutions with microcapsules containing a non-specific alkyl phosphonic extractant. *Journal of the Chilean Chemical Society* **2005**, *50*, 711-714.
53. Ide, V. Síntesis de microcápsulas poliméricas adsorbentes y silicato de calcio nanoestructurado para su aplicación integrada en la extracción de cadmio(II) y cromo (VI) desde aguas contaminadas. Universidad de Chile, Santiago, Chile, 2011.
54. Tarditi, A. M.; Marchese, J.; Campderrós, M. E., Modelling of zinc (II) transport through a PC-88A supported liquid membrane. *Desalination* **2008**, *228* (1), 226-236.
55. Valdés, A. Estudio de equilibrio y cinética de extracción de cobre, cinc y cadmio desde soluciones acuosas ácidas empleando extractantes microencapsulados. Universidad de Chile, Santiago, Chile, 2008.
56. Njikam, E.; Schiewer, S., Optimization and kinetic modeling of cadmium desorption from citrus peels: A process for biosorbent regeneration. *Journal of Hazardous Materials* **2012**, *213-214*, 242-248.

57. Chatterjee, A.; Schiewer, S., Effect of Competing Cations (Pb, Cd, Zn, and Ca) in Fixed-Bed Column Biosorption and Desorption from Citrus Peels. *Water, Air, & Soil Pollution* **2014**, *225* (2), 1854.
58. Kandpal, G.; Srivastava, P. C.; Ram, B., Kinetics of Desorption of Heavy Metals from Polluted Soils: Influence of Soil Type and Metal Source. *Water, Air, and Soil Pollution* **2005**, *161* (1), 353-363.
59. Cairns, M. J.; Borrmann, T.; Höll, W. H.; Johnston, J. H., A study of the uptake of copper ions by nanostructured calcium silicate. *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, *95* (1), 126-134.
60. Barrera, K.; Briso, A.; Ide, V.; Martorana, L.; Montes, G.; Basualto, C.; Borrmann, T.; Valenzuela, F., Treatment of acidic mine drainage in an adsorption process using calcium silicate modified with Fe(III). *Hydrometallurgy* **2017**, *172*, 19-29.
61. Southam, D. C.; Lewis, T. W.; McFarlane, A. J.; Johnston, J. H., Amorphous calcium silicate as a chemisorbent for phosphate. *Current Applied Physics* **2004**, *4* (2), 355-358.
62. Southam, D. C.; Lewis, T. W.; McFarlane, A. J.; Borrmann, T.; Johnston, J. H., Calcium–phosphorus interactions at a nano-structured silicate surface. *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, *319* (2), 489-497.
63. Mohan, D.; Pittman, C. U., Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, *142* (1), 1-53.
64. Giorgi, R.; Dei, L.; Ceccato, M.; Schettino, C.; Baglioni, P., Nanotechnologies for Conservation of Cultural Heritage: Paper and Canvas Deacidification. *Langmuir* **2002**, *18* (21), 8198-8203.

65. Cuesta, A.; Rejmak, P.; Ayuela, A.; De la Torre, A. G.; Santacruz, I.; Carrasco, L. F.; Popescu, C.; Aranda, M. A. G., Experimental and theoretical high pressure study of calcium hydroxyaluminate phases. *Cement and Concrete Research* **2017**, *97*, 1-10.
66. Zones, S. I., Synthesis of pentasil zeolites from sodium silicate solutions in the presence of quaternary imidazole compounds. *Zeolites* **1989**, *9* (6), 458-467.
67. Zhao, C.; Liu, Y.; Sun, Y.; Ma, J.; Zhu, Y.; Sun, Z., Nanomaterials for Adsorption and Heterogeneous Reaction in Water Decontamination. In *Nanotechnologies for Environmental Remediation - Applications and Implications*, Springer International Publishing AG: 2017.
68. Song, Y.; Qu, K.; Zhao, C.; Ren, J.; Qu, X., Graphene Oxide: Intrinsic Peroxidase Catalytic Activity and Its Application to Glucose Detection. **2010**, *22* (19), 2206-2210.
69. Hwang, J.; Lee, D.; Seo, Y.; Son, J.; Jo, Y.; Lee, K.; Park, C.; Choi, J., Engineered nanomaterials for their applications in theragnostics. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2018**, *66*, 20-28.
70. Borrmann, T.; Dominis, A.; McFarlane, A. J.; Johnston, J. H.; Richardson, M. J.; Kane-Maguire, L. A. P.; Wallace, G. G., Immobilisation of Fully Sulfonated Polyaniline on Nanostructured Calcium Silicate. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2007**, *7* (12), 4303-4310.
71. Johnston, J. H.; Kelly, F. M.; Burrige, K. A.; Borrmann, T., Hybrid materials of conducting polymers with natural fibres and silicates. **2009**, *6* (3-4), 312-328.
72. Krysztafkiewicz, A.; Lipska, L. K.; Ciesielczyk, F.; Jesionowski, T., Amorphous magnesium silicate — synthesis, physicochemical properties and surface morphology. *Advanced Powder Technology* **2004**, *15* (5), 549-565.

73. Abdel-Wahab, A.; Batchelor, B., Interactions Between Chloride and Sulfate or Silica Removals from Wastewater Using an Advanced Lime-Aluminum Softening Process: Equilibrium Modeling. *Water Environment Research* **2007**, *79* (5), 528-535.
74. Luis, N. Aplicación integrada de silicato de magnesio nano-estructurado y extractantes microencapsulados para el tratamiento de aguas ácidas de mina. Universidad de Chile, Santiago, Chile, 2011.
75. Narváez, N. Preparación de silicatos de calcio nano-estructurados y microcápsulas poliméricas para ser empleados como adsorbentes de especies iónicas en procesos de tratamiento de aguas residuales industriales. Universidad de Chile, Santiago, Chile, 2012.
76. Yañez, S. Adsorción de Cu(II) y Zn(II) desde soluciones acuosas ácidas mediante silicatos de calcio y magnesio nano-estructurados y microcápsulas poliméricas contenedoras de extractantes no-específicos. Universidad de Chile, Santiago, Chile, 2012.
77. Barrera, K. Síntesis de silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Al(III) y Fe(III) a emplear como adsorbentes de iones arseniatos, sulfatos, y metales pesados desde soluciones acuosas ácidas que simulan drenajes ácidos de mina (DAM). Universidad de Chile, Santiago, Chile, 2016.
78. Gupta, P.; Dillon, A. C.; Bracker, A. S.; George, S. M., FTIR studies of H₂O and D₂O decomposition on porous silicon surfaces. *Surface Science* **1991**, *245* (3), 360-372.
79. Karakassides, M. A.; Gournis, D.; Petridis, D., An infrared reflectance study of Si-O vibrations in thermally treated alkali-saturated montmorillonites. *Clay Minerals* **1999**, *34* (3), 429-438.
80. Rodríguez-Páez, J. E.; Villaquirán, C.; Cobo, J., Estudio de la formación de los complejos intermedios durante la síntesis de alumina. *Materials Research*. **2001**, *4*, 255-264.

81. Baran, A.; Bıçak, E.; Baysal, Ş. H.; Önal, S., Comparative studies on the adsorption of Cr(VI) ions on to various sorbents. *Bioresource Technology* **2007**, *98* (3), 661-665.
82. López, A. Síntesis y caracterización de silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Mg(II) y su aplicación en la remoción de fosfatos y metales pesados desde aguas ácidas contaminadas. Universidad de Chile, Santiago, Chile, 2014.
83. Luis, N. Aplicación integrada de silicato de magnesio nano-estructurado y extractantes microencapsulados para el tratamiento de aguas ácidas de mina. Universidad de Chile, Santiago, Chile, 2011.
84. Cadorin, L.; Carissimi, E.; Rubio, J., Avances en el tratamiento de aguas ácidas de minas. *Scientia et Technica; Vol. 1, Núm. 36 (2007)* DO - 10.22517/23447214.5167 **2007**.
85. Ltaief, O. O.; Siffert, S.; Fourmentin, S.; Benzina, M., Synthesis of Faujasite type zeolite from low grade Tunisian clay for the removal of heavy metals from aqueous waste by batch process: Kinetic and equilibrium study. *Comptes Rendus Chimie* **2015**, *18* (10), 1123-1133.
86. Verdugo, L. Remoción de iones sulfato y metales pesados de agua de mina usando mezcla de Cal, silicatos nano-estructurados y coagulantes de policloruro de aluminio en una Celda DAF. Universidad de Chile, Santiago, Chile, 2013.
87. Gregory, J.; Duan, J., Hydrolyzing metal salts as coagulants. *Pure and Applied Chemistry* **2001**, *73* (12), 2017-2026.
88. Valenzuela, F.; Basualto, C.; Sapag, J.; Ide, V.; Luis, N.; Narváez, N.; Yañez, S.; Borrmann, T., Adsorption of pollutant ions from residual aqueous solutions onto nano-structured calcium silicate. *Journal of the Chilean Chemical Society* **2013**, *58* (2), 1744-1749.
89. David, L., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 2005.

90. Lu, D.; Cao, Q.; Li, X.; Cao, X.; Luo, F.; Shao, W., Kinetics and equilibrium of Cu(II) adsorption onto chemically modified orange peel cellulose biosorbents. *Hydrometallurgy* **2009**, *95* (1), 145-152.
91. Ho, Y. S.; Porter, J. F.; McKay, G., Equilibrium Isotherm Studies for the Sorption of Divalent Metal Ions onto Peat: Copper, Nickel and Lead Single Component Systems. *Water, Air, and Soil Pollution* **2002**, *141* (1), 1-33.
92. Havelcová, M.; Mizera, J.; Sýkorová, I.; Pekař, M., Sorption of metal ions on lignite and the derived humic substances. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *161* (1), 559-564.
93. Janoš, P.; Sypecká, J.; Mlčkovská, P.; Kuráň, P.; Pilařová, V., Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto untreated low-rank coal (oxihumolite). *Separation and Purification Technology* **2007**, *53* (3), 322-329.
94. Ho, Y. S., Removal of Metal Ions from Sodium Arsenate Solution Using Tree Fern. *Process Safety and Environmental Protection* **2003**, *81* (5), 352-356.
95. Ho, Y.-S., Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, *136* (3), 681-689.
96. Espinosa-Paredes, G.; Vásquez, A., *Aplicaciones de programación no lineal*. Editorial Omniscience: México, 2016.
97. Özacar, M., Phosphate adsorption characteristics of alunite to be used as a cement additive. *Cement and Concrete Research* **2003**, *33* (10), 1583-1587.
98. Aksu, Z., Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ions onto *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry* **2002**, *38* (1), 89-99.
99. Kumar, K. V., Optimum sorption isotherm by linear and non-linear methods for malachite green onto lemon peel. *Dyes and Pigments* **2007**, *74* (3), 595-597.

100. Ho, Y.-S., Selection of optimum sorption isotherm. *Carbon* **2004**, 42 (10), 2115-2116.
101. Kalhapure, R. S.; Renukuntla, J., Thermo- and pH dual responsive polymeric micelles and nanoparticles. *Chemico-Biological Interactions* **2018**, 295, 20-37.
102. Nies, D. H., *Nies DH.. Microbial heavy metal resistance. Appl Microbiol Biotechnol* 51: 730-750. 1999; Vol. 51, p 730-50.
103. Mustafa, S.; Zaman, M. I.; Khan, S., pH effect on phosphate sorption by crystalline MnO₂. *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, 301 (2), 370-375.
104. Long, F.; Gong, J.-L.; Zeng, G.-M.; Chen, L.; Wang, X.-Y.; Deng, J.-H.; Niu, Q.-Y.; Zhang, H.-Y.; Zhang, X.-R., Removal of phosphate from aqueous solution by magnetic Fe–Zr binary oxide. *Chemical Engineering Journal* **2011**, 171 (2), 448-455.
105. Anbia, M.; Ghassemian, Z., Removal of Cd(II) and Cu(II) from aqueous solutions using mesoporous silicate containing zirconium and iron. *Chemical Engineering Research and Design* **2011**, 89 (12), 2770-2775.
106. Han, R.; Zou, W.; Zhang, Z.; Shi, J.; Yang, J., Removal of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand: I. Characterization and kinetic study. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, 137 (1), 384-395.
107. Mohapatra, M.; Mohapatra, L.; Durgasi, D. H.; Anand, S.; K Mishra, B., *Nano-structured Mg-doped Fe 2O₃-ferrihydrite powder - A new adsorbent for cation removal from aqueous solutions*. 2012; Vol. 33, p 1717-26.
108. Zelmanov, G.; Semiat, R., Iron (Fe⁺³) oxide/hydroxide nanoparticles-based agglomerates suspension as adsorbent for chromium (Cr⁺⁶) removal from water and recovery. *Separation and Purification Technology* **2011**, 80 (2), 330-337.

109. Delaney, P.; McManamon, C.; Hanrahan, J. P.; Copley, M. P.; Holmes, J. D.; Morris, M. A., Development of chemically engineered porous metal oxides for phosphate removal. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *185* (1), 382-391.
110. Fan, H.-J.; Anderson, P. R., Copper and cadmium removal by Mn oxide-coated granular activated carbon. *Separation and Purification Technology* **2005**, *45* (1), 61-67.
111. Han, R.; Zou, W.; Li, H.; Li, Y.; Shi, J., Copper(II) and lead(II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, *137* (2), 934-942.
112. Huang, S.-H.; Chen, D.-H., *Rapid Removal of Heavy Metal Cations and Anions from Aqueous Solutions by an Amino-Functionalized Magnetic Nano-Adsorbent*. 2009; Vol. 163, p 174-9.
113. Mergen, M. R. D.; Jefferson, B.; Parsons, S. A.; Jarvis, P., Magnetic ion-exchange resin treatment: Impact of water type and resin use. *Water Research* **2008**, *42* (8), 1977-1988.
114. Calderon Rosas, C. A.; Franzreb, M.; Valenzuela, F.; Höll, W. H., Magnetic manganese dioxide as an amphoteric adsorbent for removal of harmful inorganic contaminants from water. *Reactive and Functional Polymers* **2010**, *70* (8), 516-520.
115. Basualto, C.; González, P.; Briso, A.; Barrera, K.; Ide, V.; Araya, M.; Montes-Atenas, G.; Valenzuela, F., Synthesis and use of nanomagnetic MnO₂ adsorbent for removing Pb(II) and Cd(II) ions from acid aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment* **2017**, *70*, 175-182.
116. González, P. Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso (IV) con propiedades magnéticas y su aplicación como adsorbente en el tratamiento de drenajes ácidos de mina (DAM) en Chile. Universidad de Chile, Santiago, Chile, 2015.

117. Briso, A. Síntesis y caracterización de un dióxido de manganeso y silicatos de calcio nano-estructurados con propiedades magnéticas a emplear como adsorbentes de contaminantes inorgánicos desde soluciones acuosas que simulan aguas ácidas de mina. Universidad de Chile, Santiago, Chile, 2017.
118. Li, Z.; Ding, Y.; Xiong, Y.; Xie, Y., Rational Growth of Various α -MnO₂ Hierarchical Structures and β -MnO₂ Nanorods via a Homogeneous Catalytic Route. *Crystal Growth & Design* **2005**, *5* (5), 1953-1958.
119. Kim, E.-J.; Lee, C.-S.; Chang, Y.-Y.; Chang, Y.-S., Hierarchically Structured Manganese Oxide-Coated Magnetic Nanocomposites for the Efficient Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Systems. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, *5* (19), 9628-9634.
120. Basualto, C.; Gaete, J.; Molina, L.; Valenzuela, F.; Yañez, C.; Marco, J. F., Lanthanide sorbent based on magnetite nanoparticles functionalized with organophosphorus extractants. *Science and Technology of Advanced Materials* **2015**, *16* (3), 035010.
121. Sahai, N.; Sverjensky, D. A., Evaluation of internally consistent parameters for the triple-layer model by the systematic analysis of oxide surface titration data. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1997**, *61* (14), 2801-2826.
122. Zhao, J.; Liu, J.; Li, N.; Wang, W.; Nan, J.; Zhao, Z.; Cui, F., Highly efficient removal of bivalent heavy metals from aqueous systems by magnetic porous Fe₃O₄-MnO₂: Adsorption behavior and process study. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *304*, 737-746.
123. Morel, M. Síntesis de nanocompuestos magnéticos con polímeros conjugados: Estudio de sus propiedades magnéticas y ópticas. Universidad de Chile, Santiago, Chile, 2013.

124. Molina, L.; Gaete, J.; Alfaro, I.; Ide, V.; Valenzuela, F.; Parada, J.; Basualto, C., Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles functionalized with organophosphorus compounds and its application as an adsorbent for La (III), Nd (III) and Pr (III) ions from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids* **2019**, *275*, 178-191.
125. Yang, B.; Li, X.; Yang, X.; Yu, R., Chemical synthesis of Fe/Fe₃O₄ core-shell composites with enhanced soft magnetic performances. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2017**, *428*, 6-11.
126. Thurm, S.; Odenbach, S., Particle size distribution as key parameter for the flow behavior of ferrofluids. **2003**, *15* (6), 1658-1664.
127. Briso, A.; Quintana, G.; Ide, V.; Basualto, C.; Molina, L.; Montes, G.; Valenzuela, F., Integrated use of magnetic nanostructured calcium silicate hydrate and magnetic manganese dioxide adsorbents for remediation of an acidic mine water. *Journal of Water Process Engineering* **2018**, *25*, 247-257.
128. Veglio, F.; Beolchini, F., Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy* **1997**, *44* (3), 301-316.

Publicaciones y trabajos presentados a congresos

- **Publicaciones**

- Valenzuela F., Valdés A., Ide V., Basualto C., Sapag J., Araneda C. **“Equilibrium, kinetic and thermodynamic analysis of Cd(II) sorption from aqueous solutions using polymeric microcapsules containing an acidic organophosphonic extractant”**, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **30**, 4, 422-430 (2012).

- Valenzuela F., Basualto C., Ide V., Sapag J., Luis N., Narvaéz N., Yañez S., Borrmann T. **“Adsorption of pollutant ions from residual aqueous solutions onto nanostructured calcium silicate”**, *Journal of Chilean Chemical Society*, **58**, 2, 1744-1749 (2013).

- Basualto C., González P., Briso A., Barrera K., Ide V., Araya M., Montes-Atenas G., Valenzuela F. **“Synthesis and use of nanomagnetic MnO₂ adsorbent for removing Pb(II) and Cd(II) ions from acid aqueous solutions”**. *Desalination and water treatment*, **70**, 175-182 (2017).

- F. Valenzuela, V. Ide, N. Narvaéz, S. Yañez, N. Luis, C. Basualto, J. Sapag, C. Araneda. **“Zn(II) Sorption From Aqueous Solutions Using Polymeric Microcapsules Containing 2-Ethylhexylphosphonic Acid Mono-2-Ethylhexyl Ester”**. *Solvent Extraction Research and Development, Japan*, **21**, 21-35, (2014).

- Barrera K., Briso A, Ide V., Martorana L., Montes G., Basualto C., Borrmann T., Valenzuela F. **“Treatment of acidic mine drainage in an adsorption process using calcium silicate modified with Fe(III)”**. *Hydrometallurgy*, **172**, 19-29 (2017).

• Briso, A; Quintana, G; Ide, V; Basualto, C; Molina, L; Montes, G; Valenzuela, F. **“Integrated use of magnetic nanostructured calcium silicate hydrate and magnetic manganese dioxide adsorbents for remediation of an acidic mine water”**. *Journal of Water Process Engineering*, **25**, 247-257 (2018).

• Molina L., Gaete J., Alfaro I., Ide V., Valenzuela F., Parada J., Basualto C. **“Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles functionalized with organophosphorus compounds and its application as an adsorbent for La (III), Nd (III) and Pr (III) ions from aqueous solutions”**. *Journal of Molecular Liquids*, **275**, 178-191 (2019).

- **Congresos**

Hydroprocess 2013, 5° Seminario Internacional de Procesos Hidrometalúrgicos, 10-12 julio, Santiago, Chile.

Valenzuela F., Ide V., Sapag J., Basualto C., Verdugo L. *“Removal of some heavy metals from a sulphate-containing residual mining solution using nano-structured calcium silicates”*.

ISEC 2014 International Solvent Extraction Conference, 7-11 Septiembre. Würzburg, Alemania.

Ide V., Valdés A., Basualto C., Sapag J., Araneda C., Valenzuela F. *“Sorption behaviour of Cd(II) from aqueous solutions using polymeric microcapsules containing an acidic organophosphonic extractant”*.

XXX Jornadas Chilenas de Química 2013, 12-15 Noviembre, Pucón, Chile.

Ide V., Sapag J., Basualto C., Valenzuela F. *“Adsorción de Cr(VI) desde soluciones acuosas en columnas continuas de lecho fluidizado empacadas con microcápsulas poliméricas contenedoras de tri-(C8-C10)-alquilmetil amonio”*.

XIII Encuentro de Química Analítica y Ambiental 2016, 18-21 Octubre, Valdivia, Chile.

Valenzuela F., Barrera K., Ide V., Martorana L., Briso A., Basualto C., Montes G. *“Descontaminación de aguas de mina mediante silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Fe (III)”*.

Ide, V., Barrera K., Briso A., Miranda L., Pérez F., Valenzuela F. *“Adsorción de fosfatos desde una matriz DAM, con CaSiO₃ nano-estructurado modificado con magnesio”*.

XXXII Congreso Latinoamericano de Química y XXXI Jornadas Chilenas de Química, 19-22 Enero de 2016, Concepción, Chile.

K. Barrera, V. Ide, L. Martorana, F. Valenzuela. *“Síntesis de silicatos de calcio nanoestructurados modificados con Fe(III) y Al(III) para su aplicación en la remoción de arsénico y sulfatos desde aguas ácidas de mina”*.

Ide V., Barrera K., González P., Martorana L., Valenzuela F. *“Remoción de cinc desde un drenaje ácido de mina”*.

5th International Conference on Sustainable Development, 6-7 September 2017, Rome, Italy.

Valenzuela F., Basualto C., Montes G., Quintana G., Ide V. *“Remediation of Chilean Mining Acid Wastewaters using a Practical Adsorption Process”*.

VI Encuentro Regional de Ingeniería Química. 25-27 Octubre de 2017, Montevideo, Uruguay.

Valenzuela F., Quintana G., Ide V., Basualto C., Montes G. *“Tratamiento de aguas de mina mediante silicatos de calcio nano-estructurados magnetizados”*.

4° Seminario Internacional de Asuntos Ambientales en Minería, Enviromine 2015, Lima, Perú.

Barrera K., Valenzuela F., Ide V. *“Novel adsorbents based on calcium silicates modified with Fe and Al to remove As and sulphate from acid mining drainages”*.

Agradecimientos a Conicyt y Fondecyt

- ♣ Al Fondo Nacional de Ciencia y Tecnología (FONDECYT) a través de su proyecto N° 1100151.
- ♣ Al Fondo Nacional de Ciencia y Tecnología (FONDECYT) a través de su proyecto N° 1140331.
- ♣ Comisión Nacional de Ciencia y Tecnología (CONICYT) a través de su programa de Becas de Doctorado en Chile 2012.
- ♣ Comisión Nacional de Ciencia y Tecnología (CONICYT) a través de su programa de Becas Gastos Operacionales 2013.
- ♣ Comisión Nacional de Ciencia y Tecnología (CONICYT) a través de su programa de Becas Asistencia a Eventos y Cursos Cortos para estudiantes de Doctorado 2014.
- ♣ Comisión Nacional de Ciencia y Tecnología (CONICYT) a través de su programa de Beca Asistencia a Eventos para estudiantes de Doctorado 2016.