

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS

Laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia



“Magnetización de silicatos de calcio nano-estructurados sin modificar y modificados con Fe a utilizar como adsorbentes para la eliminación de contaminantes inorgánicos desde una matriz acuosa que simula un agua ácida de mina”

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

Geraldine Quintana Arévalo

Profesor Patrocinante

FERNANDO VALENZUELA LOZANO
Master of Chemical Engineering
Fac. Ciencias Químicas y Farmacéuticas
Lab. Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia
Universidad de Chile

Director de Memoria

PROF. GONZALO MONTES ARENAS
PhD Chemical Engineering
Fac. Ciencias Físicas y Matemáticas
Departamento Ingeniería en Minas
Universidad de Chile

SANTIAGO – CHILE
2019

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

RESUMEN

En esta Memoria de Título se sintetizan, caracterizan y emplean nuevos adsorbentes del tipo silicatos de calcio nanoestructurados sin modificar o modificados con Fe(III), magnetizados con Fe₃O₄ comercial y con Fe₃O₄ sintetizada en el laboratorio. La síntesis de la magnetita y la de todos los adsorbentes resultó ser sencilla, eficiente y reproducible. Los resultados de los análisis mediante difracción de rayos X, evidencian que los adsorbentes estarían constituido por un núcleo cristalino más obscuro correspondiente a magnetita, rodeado de capas amorfas de CaSiO₃. Micrografías SEM y TEM indicaron que se obtienen partículas variables entre 20-80 nm, al ser preparadas con la magnetita preparada en laboratorio y entre 80-190 nm para los adsorbentes preparados con la magnetita comercial. Presentan en general una forma esférica y con una tendencia a la aglomeración de ellas.

Los análisis de porosimetría BET indicaron que los compósitos preparados presentaron áreas superficiales del orden de 20-70 m²/g y diámetros de poro entre 2 y 9 nm, confirmando que corresponden a materiales silicatados nanoestructurados, obteniéndose además curvas de magnetismo con valores de saturación magnética variables entre 31,4 y 63,7 emu/g, suficientes para asegurar una completa separación de ellos de las soluciones acuosas refinadas obtenidas tras la adsorción, mediante el empleo de un magneto.

Pruebas de estabilidad química indicaron que los adsorbentes en general son estables en condiciones de acidez a pH mayor a 3,0. Se realizaron pruebas de adsorción de los iones Cu(II), Cd(II) y As(V) desde soluciones acuosas, presentando todos los adsorbentes sintetizados una adsorción cuantitativa para Cu(II) y Cd(II), independiente de la acidez de la fase acuosa contactada. Se

observó una menor adsorción de As(V), la cual fue incrementada al aumentar la masa de adsorbente al disponer de un número mayor de sitios activos disponibles para la adsorción. El mecanismo de adsorción se basaría en la formación del respectivo hidróxido con los grupos silanoles de los silicatos o vía intercambio catiónico entre el metal adsorbido con los átomos de Ca del adsorbente. La adsorción de iones arseniatos ocurriría mediante un mecanismo combinado de formación de pares iónicos e intercambio aniónico con los iones SiO_3^{-2} del adsorbente. Los experimentos de equilibrio de adsorción indicaron que en general los resultados experimentales pueden ser ajustados de mejor forma por el modelo híbrido de Langmuir-Freundlich. Los resultados experimentales de cinética de adsorción se ajustaron mejor a un modelo cinético de *pseudo-segundo-orden*.

ABSTRACT

“Magnetization of nano-structured calcium silicates unmodified and modified with Fe to be used as adsorbents for the elimination of inorganic contaminants from an aqueous matrix that simulates a mine acid water”

In this study, new adsorbents based on magnetic-nanostructured calcium silicate, unmodified or modified with Fe(III), magnetized with commercial Fe₃O₄ and with Fe₃O₄ synthesized in the laboratory are synthesized, characterized and used. The synthesis of magnetite and all adsorbents was simple, efficient and reproducible. The results of the X-ray diffraction analysis show that the adsorbents would consist of a darker crystalline nucleus corresponding to magnetite, surrounded by amorphous layers of CaSiO₃. SEM and TEM micrographs indicated that obtained particles possess a size variable between 20-80 nm, when prepared with the magnetite prepared in the laboratory and between 80-190 nm when adsorbents were prepared with the commercial magnetite. In general, particles present a spherical shape with a tendency to agglomerate.

BET porosimetry analysis indicated that the adsorbents presented surface area around 20-70 m²/g and pore diameters between 2 and 9 nm, confirming that they correspond to nanostructured materials. Furthermore, magnetism curves showed the solids have magnetic saturation values variable between 31.4 and 63.7 emu/g, sufficient to ensure a complete separation of them from the raffinate aqueous solutions by means of a common magnet.

Chemical stability tests indicated that adsorbents in general are stable at pH greater than 3.0. Cu(II), Cd(II) and As(V) ions were adsorbed from aqueous solutions, presenting all the synthesized adsorbents a quantitative adsorption for Cu(II) and Cd(II), independent of the acidity of the treated aqueous phase. Lower

adsorption of As(V) was observed, which was increased by increasing the mass of adsorbent as more active sites were available for adsorption. The adsorption mechanism would be based on the formation of the respective hydroxide with the silanol groups of the silicates or via cation-exchange between the adsorbed metal and the Ca atoms of the adsorbent. Adsorption of arsenate ions would occur by a combined mechanism of ion-pair formation and anion exchange with the SiO_3^{2-} ions of the adsorbent. The adsorption equilibrium experiments indicated that in general the experimental results can be better adjusted by the hybrid Langmuir-Freundlich model. Experimental results of adsorption kinetics were better adjusted by a pseudo-second-order-kinetic model.

Contenido

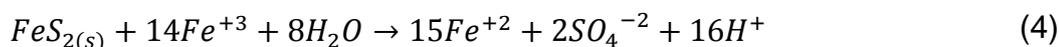
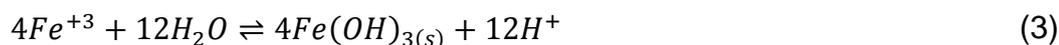
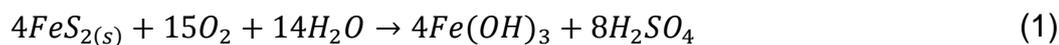
RESUMEN	iii
ABSTRACT	v
1 INTRODUCCIÓN.....	1
2 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	8
2.1 Hipótesis	8
2.2 Objetivo general.....	8
2.3 Objetivos específicos	9
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	10
3.1 Reactivos y equipos	10
3.1.1 Reactivos.....	10
3.1.2 Equipos e instrumental analítico utilizados.....	11
3.2 Síntesis de silicatos.....	12
3.2.1 Síntesis de nano silicatos de calcio nanoestructurados magnetizados con magnetita comercial (NanoCSH-MC).....	12
3.2.2 Síntesis de silicatos de calcio nanoestructurados magnetizados con magnetita sintetizada (NanoCSH-MS).....	12
3.2.3 Síntesis de silicatos de calcio nanoestructurados magnetizados con magnetita comercial y modificados con Fe(III) (FeNanoCSH-MC).....	12
3.2.4 Síntesis de silicatos de calcio nanoestructurados magnetizados con magnetita sintetizada y modificados con Fe(III) (FeNanoCSH-MS) ...	12
3.3 Caracterización de silicatos	12
3.4 Experimentos de adsorción de Cobre, Cadmio y Arsénico.....	14

4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	17
4.1	Síntesis de los adsorbentes	17
4.1.1	Síntesis de silicato de calcio nanoestructurado magnetizado ...	17
4.1.2	Síntesis de silicato de calcio nanoestructurado magnetizados modificados con hierro	21
4.2	Caracterización de los adsorbentes	23
4.2.1	Análisis mediante microscopias electrónicas SEM y TEM	23
4.2.2	Análisis de porosimetría BET	29
4.2.3	Curvas de magnetismo.....	34
4.2.4	Estudios de difracción de rayos X	37
4.2.5	Análisis químico	39
4.2.6	Estabilidad química	40
4.3	Experimentos de adsorción.....	43
4.3.1	Adsorción de Cu (II), Cd (II) y As (V) con los adsorbentes sintetizados	43
4.3.2	Cinética de adsorción de iones removidos	55
4.3.3	Equilibrio de adsorción de las especies iónicas removidas	64
5	CONCLUSIONES.....	71
	BIBLIOGRAFÍA	75

1 INTRODUCCIÓN

Chile es un país cuya economía se basa principalmente en la explotación de sus recursos mineros constituyéndose, desde hace ya muchos años, en el mayor productor de cobre a nivel mundial. Además del cobre, los otros metales que son explotados con un sentido económico son molibdeno, renio, oro, plata y hierro. Se suman a estos metales, la importante producción de la riqueza no metálica que el país posee en los salares del desierto de Atacama, incluida la del salitre sódico y potásico, del yodo y últimamente la de litio. Sin embargo, esta alta actividad productiva ha significado que la industria minera se ha venido enfrentando a diversos desafíos entre los cuales podemos destacar i) la escasez de recursos energéticos disponibles, ii) la disponibilidad limitada de los recursos hídricos, fundamental para la producción minera y iii) el impacto ambiental que generan las faenas mineras. Entre los problemas ambientales, es de particular preocupación el manejo de las aguas que entran y salen de los procesos metalúrgicos. Por un lado los múltiples procesos minero-metalúrgicos generan un impactante volumen de aguas residuales (riles mineros), los cuales pueden contener una gran variedad y cantidad de sustancias contaminantes, entre los cuales se cuentan sus contenidos de metales pesados, aniones, exceso de acidez y salinidad y partículas sólidas finas suspendidas [1, 2]. Se suma a la generación de aguas residuales industriales, la presencia de los denominados “Drenajes Ácidos de Mina” (DAM) que corresponden a aguas de origen natural, asociadas a la oxidación química y biológica de depósitos sulfurados polimetálicos presentes alrededor de yacimientos minerales [3-5]. Estos drenajes se incorporan a

corrientes y aguas subsuperficiales, causando entre otros efectos, la degradación de suelos circundantes y el vertimiento hacia los cuerpos de aguas superficiales de una gran cantidad de metales pesados e iones sulfatos que afectan la vida natural de animales, vegetales y seres humanos [6]. Por ejemplo, entre los sulfuros asociados a yacimientos mineros que se oxidan y generan DAM se encuentra la pirita de hierro (FeS_2) [7-10]. La oxidación de la pirita es llevada a cabo mediante distintas reacciones químicas y bajo distintas condiciones, tal como se muestra en el siguiente esquema.



La ecuación (1) representa la oxidación de pirita por oxígeno, la cual genera ácido sulfúrico; la reacción (2) envuelve la conversión de Fe(II) a la especie Fe(III), fuertemente oxidante. Estas dos primeras reacciones suelen ser acelerada por bacterias ferrooxidantes (por ejemplo *Acidithiobacillusferrooxidans*) habitualmente asociadas a este tipo de depósitos minerales; la reacción (3) representa la hidrólisis del ion férrico generando más iones hidrógenos y por tanto de ácidos, y la reacción (4) la oxidación de la pirita por Fe^{+3} generado en las reacciones previas. Como resultado, se obtiene soluciones acuosas ácidas con altas concentraciones de sulfatos, metales y metaloides disueltos [11-13].

Por su toxicidad y presencia asociada estructuralmente a la mayoría de los minerales que se explotan en el país, de especial preocupación es la

disolución a aguas continentales de arsénico y cadmio. Por ejemplo, es común encontrar especies mineralógicas arsenicales, como las arsenopiritas, enargita (Cu_3AsS_4) y tenantita ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) junto a minerales valiosos de cobre. El impacto del arsénico en la salud humana se ha visto reflejado en aumento de los cánceres renal, vesical y broncopulmonar, junto al aumento de los abortos espontáneos y las malformaciones congénitas [14]. El cadmio a su vez es indicado como un elemento cancerígeno y altamente persistente [15], una exposición prolongada a él en seres humanos puede provocar disfunción renal y podría causar enfermedades pulmonares obstructivas, neumonitis, defectos óseos y aumento de la presión sanguínea y disfunciones miocárdicas [16]. Sin embargo el cobre, que si bien es considerado un nutriente esencial en la dieta humana, altas concentraciones de este metal en agua potable pueden conducir a cirrosis hepática, anemia, daño hepático y renal, dolor abdominal, vómitos, jaquecas y náuseas [17, 18].

Pero no sólo la industria minera contamina de esta forma, muchas otras industrias químicas también lo hacen, incluida por ejemplo la industria textil que también contaminan con metales pesados debido a sus procesos de coloración que incluyen entre otros, el uso de cobre, níquel, cromo y plomo [19, 20].

En Chile se cuenta con una norma que regula la emisión de contaminantes asociados a las descargas de residuos industriales líquidos a aguas marinas y continentales superficiales, este es el Decreto Supremo 90/2001 del Ministerio de Secretaria General de la Presidencia. Este decreto regulariza tanto la concentración máxima de descarga desde la fuente de emisión (mg/L)

como la carga media diaria de contaminante (g/día) [21]. Estos valores varían dependiendo de la zona donde se emite la descarga, generando normas particulares para la zona litoral, cuerpos de aguas lacustres y vertimiento a ríos y esteros y, en función de la capacidad de dilución del cuerpo de agua receptor.

En los últimos años se han investigado y desarrollado diferentes metodologías para el tratamiento de estos efluentes. Métodos pasivos que involucran tratamientos biológicos con humedales artificiales, tratamientos químicos con drenaje de piedra caliza y bioreactores con bacterias reductoras de ion sulfato [22, 23]. También se han probado métodos activos que incluyen la precipitación alcalina de metales [24], el intercambio iónico [25], procesos de tecnología de membranas [26], y empleo de adsorbentes naturales y sintéticos [27, 28]. En particular, los procesos de adsorción han alcanzado mucho interés los últimos años. Estos consisten en la retención de los contaminantes desde el medio acuoso en compuestos sólidos de fácil preparación y bajo costo, mediante mecanismos químicos (quimisorción), físicos (fisorción) o ambos compartidos [29]. Los adsorbentes pueden ser selectivos para remover y recuperar un contaminante en particular o de acción colectiva, proceso en el cual remueven simultáneamente varios contaminantes a la vez. Los adsorbentes de uso industrial más comunes, se pueden clasificar en naturales o sintéticos o por su naturaleza química, en orgánicos e inorgánicos. Entre ellos podemos mencionar a los carbones activados, arcillas, zeolitas, especies vegetales, compuestos poliméricos y biopolímeros y desechos lignocelulósicos [30]. Durante los últimos años en el

Laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile se han desarrollado variados proyectos de investigación aplicada con el fin de buscar nuevos métodos para el tratamiento de aguas ácidas de mina como también para efluentes provenientes de los procesos minero-metalúrgicos e industriales en general. Dentro de estas metodologías estudiadas, podemos mencionar el desarrollo de membranas líquidas de soporte sólido [31], membranas líquidas emulsificadas o surfactantes [32, 33], la síntesis y empleo de adsorbentes sintéticos tales como microcápsulas poliméricas contenedoras de extractantes no-específicos [34, 35], adsorbentes basados en óxidos metálicos magnetizado [36, 37], y silicatos nano estructurados incluidos algunos químicamente modificados [38, 39].

Esta Memoria de Título se desarrolla bajo el marco del proyecto FONDECYT N° 1140331, cuyo objetivo general se basa en el estudio y aplicación de dos nuevos tipos de adsorbentes para el tratamiento de soluciones acuosas ácidas de mina: a) el uso de óxidos de manganeso con propiedades magnéticas (mag-MnO₂) [40, 41] y b) el empleo de silicatos de calcio nano-estructurados (NanoCSH) modificados con hierro, aluminio y magnesio, magnetizados o no [42].

En particular, en esta tesis se estudia la síntesis, caracterización y aplicación de los siguientes adsorbentes:

a) Silicato de calcio nano estructurado magnetizado con magnetita comercial (NanoCSH-MC) y con magnetita sintetizada en el laboratorio a partir de sales de Fe(II) y Fe(III) (NanoCSH-MS), los cuales serán empleados

principalmente para la descontaminación de los contenidos de cadmio y cobre presentes en aguas ácidas,

b) silicato de calcio nano estructurado modificado con hierro magnetizado con magnetita comercial (FeNanoCSH-MC) y magnetizado con magnetita sintetizada en nuestro laboratorio (FeNanoCSH-MS), ambos dirigidos a la remoción desde soluciones acuosas ácidas, de especies arsenicales y los metales antes mencionados.

Las propiedades magnéticas a impartirles a los adsorbentes permitirán resolver uno de las principales dificultades que se generan al utilizar adsorbentes sólidos de pequeño tamaño de partícula, cual es, la de separar el adsorbente cargado con los contaminantes removidos de las soluciones acuosas tratadas. Normalmente la separación a nivel industrial es engorrosa e incompleta, vía etapas de decantación gravitacional, filtración o centrifugación. El hecho de poseer el adsorbente un suficiente grado de saturación magnética, permitiría su fácil separación mediante el empleo de un magneto o imán convencional, muy usados en otras aplicaciones industriales [43].

Los silicatos de calcio nanoestructurados han sido probados con una alta eficiencia en etapas anteriores de esta línea de investigación. Poseen una elevada capacidad de carga o de remoción de contaminantes (mg contaminante removido/g adsorbente), basada en su pequeño tamaño de partícula y área superficial y en su estructura química, que les permite una adsorción simultánea de especies catiónicas y aniónicas presentes en las fases acuosas, hecho que constituye una ventaja respecto a otros

adsorbentes usados habitualmente. Esta Memoria considera, además de la síntesis y caracterización de los adsorbentes, estudiar su aplicación, incluyendo aspectos de cinética y equilibrio de adsorción. Como resultado global, se espera obtener adsorbentes eficientes y de bajo costo y de efectiva aplicación industrial.

2 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1 Hipótesis

La gran capacidad de adsorción de los compuestos magnetizados a sintetizar, silicatos de calcio nanoestructurados y silicatos de calcio nanoestructurados modificados con Fe(III), se explica por su gran área superficial dado su tamaño de partículas y a su estructura química compuesta por una columna de platos silicatados de nano-tamaño, la cual posee grupos hidroxilos, polisilanoles y átomos de calcio, que funcionan como sitios de enlace y que permiten una remoción simultánea y efectiva de especies contaminantes catiónicas (Cd^{2+} , Cu^{2+}) y aniónicas (arseniatos) desde soluciones acuosas ácidas que simulan aguas de mina.

La modificación de los silicatos de calcio nanoestructurados con hierro mejorará la adsorción específica de especies arsenicales, debido a la formación de arseniatos dobles de calcio y hierro muy insolubles y estables.

Finalmente, las propiedades magnéticas de los adsorbentes sintetizados, permitirán su fácil y eficiente separación de las soluciones acuosas tratadas (refinos), mediante la aplicación de un campo magnético externo. De esta forma se evitarán complejas etapas de filtración y/o sedimentación de difícil aplicación industrial.

2.2 Objetivo general

Preparar silicatos de calcio nanoestructurados magnetizados, modificados con Fe(III) y sin modificar, utilizando Fe_3O_4 preparada en el laboratorio y Fe_3O_4

comercial, para aplicarlos en la remoción de contaminantes inorgánicos presentes en soluciones acuosas que simulas aguas ácidas de mina.

2.3 Objetivos específicos

1. Sintetizar silicatos de calcio nanoestructurados magnetizados, modificados con Fe(III) y sin modificar, utilizando Fe_3O_4 preparada en el laboratorio y Fe_3O_4 comercial.
2. Caracterizar física, química y magnéticamente los silicatos de calcio nano-estructurado sin modificar y modificados con Fe.
3. Realizar experimentos de remoción de los iones metálicos Cd(II) y Cu(II) desde aguas ácidas de mina, mediante adsorción con los silicatos de calcio nano-estructurados magnetizados, modificados con Fe y sin modificar.
4. Realizar experimentos de adsorción de iones arseniato desde soluciones acuosas ácidas, mediante adsorción con los adsorbentes preparados.
5. Estudiar el equilibrio de adsorción de las especies iónicas indicadas, empleando silicatos de calcio nanoestructurados magnetizados, modificados con Fe y sin modificar.
6. Estudiar la cinética de adsorción de las especies iónicas señaladas, utilizando silicatos de calcio nanoestructurados magnetizados, modificados con Fe y sin modificar.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reactivos y equipos

3.1.1 Reactivos

- Silicato de Sodio: Na_2SiO_3 , reactivo acuoso cuya densidad absoluta es 1,39 g/mL a 25°C, cuya composición incluye 26,5% SiO_2 y 10,6% Na_2O .
- Hidróxido de calcio: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, sólido blanco de peso molecular 74,09 g/mol y que posee una pureza del 96%.
- Acido clorhídrico: HCl , reactivo analítico de concentración del 37% y densidad absoluta 1,19 g/mL.
- Cloruro de hierro (III) hexahidratado: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sólido de color rojizo de peso molecular 270,33 g/mol
- Etanol: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ reactivo líquido de densidad absoluta 0,79 g/mL a 20°C, peso molecular de 46,07 g/mol y concentración del 95%.
- Cloruro de hierro (II) tetrahidratado: $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sólido de color verdoso de peso molecular 198,83 g/mol
- Amoníaco: NH_4OH , reactivo líquido de densidad absoluta 0,9 g/mL y concentración del 25%
- Nitrógeno gaseoso: N_2 , gas incoloro de peso molecular 28 g/mol
- Sulfato de cobre pentahidratado: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, sólido de color azul de peso molecular 249,68 g/mol y pureza del 99%.
- Arseniato di-básico de sodio heptahidratado: $\text{HAsNa}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sólido blanco de peso molecular 312,01 g/mol y pureza del 98%.

- Cloruro de cadmio hemi-pentahidratado: $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, sólido blanco de peso molecular 228,36 g/mol y pureza del 98%.
- Óxido de hierro (II,III): Fe_3O_4 , sólido suave, de color negro que posee propiedades magnéticas, peso molecular 231,53 g/mol.

3.1.2 Equipos e instrumental analítico utilizados

- Agitador orbital tipo shaker provisto de baño termostático.
- Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer, modelo PinAAcle 900F, llama aire/acetileno.
- Medidor de pH
- Balanza Analítica RADWAG modelo AS/220/C/2
- Difractómetro de rayos-X (DRX) BRUKER D8 ADVANCE, con detector lineal LynxEye. Longitud de onda utilizada: $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, correspondiente a un nodo de Cu. Software utilizado para analizar datos: Diffract Plus versión 2005
- Sorptometría y porosimetría BET: equipo MICROMETRICS ASAP modelo 2010 con gas N_2 a 77°K.
- Magnetómetro de muestra vibrante (VSM), en el cual se realizaron los estudios de magnetismo, el cual posee un rango de campo de 5000 Oe.
- Imán de neodimio: dimensiones 13x5 mm con un campo de 3200 Gauss.
- Microscopia electrónica de barrido SEM y TEM Marca FEI, modelo INSPECTOR F50

3.2 Síntesis de silicatos

3.3 Caracterización de silicatos

Todos los adsorbentes preparados fueron sometidos a una serie de análisis tanto de tipo químico como físico y magnético. Una de las principales caracterizaciones se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM), en el equipo FEI modelo INSPECTOR F50, que permiten obtener información respecto a la forma y al tamaño de las partículas analizadas. Las muestras se suspendieron en etanol y se sonicaron alrededor de 20 minutos para evitar la aglomeración de las partículas analizadas.

Otra importante caracterización efectuada dice relación con los análisis de porosimetría BET realizada en el equipo MICROMETRICS ASAP modelo 2010 con gas N_2 a $77^\circ K$. Esta metodología permitió determinar el área superficial del adsorbente y las características de los poros, incluyendo su diámetro y volumen.

Adicionalmente, las partículas de los adsorbentes sintetizados se sometieron a análisis mediante difracción de rayos X (DRX) en el equipo BRUKER D8 ADVANCE, con el propósito de verificar si los sólidos preparados presentan características cristalinas o amorfas.

En este tipo de adsorbentes es fundamental obtener información respecto a su comportamiento magnético. Las curvas de magnetismos de ellos fueron obtenidas por medio de un magnetómetro de muestra vibrante (VSM), el cual

entrega las correspondientes curvas de histéresis. El magnetómetro aplica un campo magnético externo a las muestras que va de -5 a 5 KOe

Desde un punto de vista químico, es primordial realizar en primer término pruebas de estabilidad química de los sólidos obtenidos, en función fundamentalmente de la acidez de las soluciones acuosas a tratar. Es decir, permite conocer en que rango de acidez, los sólidos adsorbentes son estables, o sea, no sufren disolución o degradación química. Es éste el rango en el cual pueden ser utilizados para remover contaminantes presentes en soluciones acuosas ácidas. Para esto se realizaron experimentos en los cuales se dispusieron 50 mg de los sólidos obtenidos en un erlenmeyer de 250 mL y se contactaron con 25 mL de agua ácida cuyo pH fue ajustado entre pH 1 y 6. Los matraces se mantuvieron ajustados por 24 h en un agitador orbital a 25°C y 130 rpm. Una vez transcurrido este tiempo las muestras se filtraron procediéndose a cuantificar en las fases acuosas resultantes la cantidad de hierro y calcio disueltos mediante espectrofotometría de absorción atómica en el equipo Perkin Elmer PinAAcle 900F.

Respecto al análisis químico, se determinó el contenido de calcio y hierro en los adsorbentes sintetizados, mediante una digestión ácida en la cual se dispusieron 50 mg ellos en un matraz erlenmeyer y se les contactó con 20 mL de agua regia la cual fue preparada en relación 2:1 de HCl al 37% y HNO₃ 63%, es decir, ambos concentrados. Los matraces se dejaron reposar por dos días bajo campana hasta que todo el sólido se hubiese disuelto. Finalmente, y previa dilución apropiada, se determinó el contenido de estos elementos mediante espectroscopía de absorción atómica en el equipo ya señalado.

Adicionalmente se midió el contenido de silicio de los adsorbentes mediante análisis elemental por fluorescencia de rayos X.

3.4 Experimentos de adsorción de cobre, cadmio y arsénico

El fin último de esta Memoria de Título es la síntesis y caracterización de nuevos adsorbentes para ser empleados en la descontaminación de aguas residuales de procesos industriales y mineros. En este sentido, hemos incluido en este estudio, la aplicación de estos adsorbentes preparados, en la descontaminación de tres especies iónicas, Cu(II), Cd(II) y As(V), comunes de encontrar en aguas ácidas de mina, presentes habitualmente como Cu²⁺, Cd²⁺ y arseniatos y en menor grado como arsenitos. Corresponde a una de las etapas del Proyecto Fondecyt N°1140331 recién concluido, proyecto cuyo objetivo general era efectivamente el tratamiento de aguas residuales de mina, incluidos los drenajes ácidos de mina.

Se realizaron experimentos para determinar la capacidad adsorbente de los compuestos preparados, como así también experimentos de cinética y de equilibrio de adsorción. Respecto a experimentos para determinar la **capacidad adsorbente de los sólidos preparados**, se estudió básicamente el efecto del pH de la solución acuosa a tratar y se estudió también la relación masa de adsorbente/concentración en la fase acuosa del contaminante a remover.

Los experimentos de estudio de acidez de la fase acuosa se llevaron a cabo en reactores de vidrio de 100 mL donde se dispusieron 100 mg de adsorbente con 25 mL de solución cuyo pH fue ajustado con soluciones de H₂SO₄ 0,1 M

y NaOH 0,1 M. Los reactores se dispusieron en un agitador orbital a 25°C y operando a una velocidad constante de 130 rpm por 24 horas. Transcurrido este tiempo las soluciones fueron separadas con ayuda de un magneto de neodimio, procediendo a cuantificar las especies iónicas estudiadas mediante espectrofotometría de absorción atómica empleando una llama aire/acetileno.

Se estudió también el **efecto de la masa de adsorbente** sobre la adsorción de las especies iónicas, logrando así poder medir la capacidad de carga de los adsorbentes silicatados magnetizados, expresada en [*masa de adsorbato/masa de adsorbente*]. Se utilizaron soluciones acuosas que contenían 40 mg/L de As(V), 100 mg/L de Cu(II) y 50 mg/L de Cd(II). Empleando los mismos reactores de vidrio del punto anterior, se contactaron 50 mL de solución acuosa con una cantidad variable de adsorbente en un rango de 25 a 400 mg. Los experimentos se realizaron en el agitador orbital a 25°C operado a una velocidad constante de 130 rpm durante 24 h. Transcurrido este tiempo las muestras fueron separadas con ayuda del magneto de neodimio, procediendo a cuantificar los iones en el equipo de absorción atómica, empleando también una llama aire/acetileno.

Se realizaron también experimentos de **cinética de adsorción** de las especies iónicas con los silicatos nanoestructurados magnetizados. Esta información es relevante ya que permite entender el mecanismo de adsorción y, a su vez, nos entrega herramientas para poder escalarlo a nivel de un proceso piloto e industrial. En estos experimentos se estudia el avance de la adsorción de los contaminantes en los adsorbentes en función del tiempo,

siendo sus resultados experimentales analizados empleando diferentes modelos cinéticos de adsorción.

Finalmente, y con el propósito de conocer el comportamiento de **equilibrio de adsorción** de los compuestos sintetizados, información que también es muy útil para la comprensión del proceso y su eventual escalamiento, se realizaron varios experimentos de equilibrio en los cuales se varió la concentración de las especies iónicas en las soluciones de alimentación, manteniendo constante la acidez de la solución acuosa tratada y la masa de adsorbente empleada. Los resultados experimentales obtenidos fueron también analizados y ajustados a diferentes isothermas de adsorción.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Síntesis de los adsorbentes

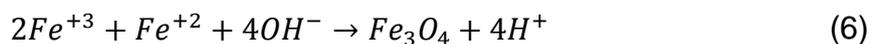
4.1.1 Síntesis de silicato de calcio nanoestructurado magnetizado

En esta parte del estudio se planteó como objetivo obtener como adsorbente un silicato de calcio nanoestructurado con propiedades magnéticas, que faciliten su separación después de la adsorción de la fase acuosa refino. Este adsorbente presentaría una gran capacidad para remover la mayor parte de altos contenidos de diversos contaminantes presentes en soluciones acuosa ácidas de mina, tanto especies catiónicas como aniónicas, lo que plantea utilizarlo como primera etapa de tratamientos terciarios de aguas contaminadas, seguida eventualmente de un segundo tratamiento terciario que asegure dejar el residuo industrial minero (ril minero) cumpliendo con las normas de descarga a cuerpos de aguas continentales. La magnetización se realizó empleando tanto magnetita comercial descrita en la sección anterior, como magnetita sintetizada en nuestro laboratorio. El objetivo era comparar la calidad de ambos adsorbentes, tanto en sus propiedades físicas como en su capacidad de adsorción. La reacción química que gobierna la síntesis del silicato de calcio nano-estructurado corresponde a la planteada en la ecuación (5) y está basada en la reacción de una solución acuosa de Na_2SiO_3 y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en medio ácido empleando una alta velocidad de agitación:



La magnetización del adsorbente propiamente tal ocurre durante la formación del silicato de calcio, mediante la adición de una cierta cantidad de magnetita, de acuerdo a como se indica en la metodología descrita en el punto 3.2.1. La reacción incluye la adición de HCl, la cual es muy importante para facilitar la disolución y dispersión del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en el medio de reacción, dada su insolubilidad en agua. Sin embargo, se debe procurar emplear un orden adecuado en la adición de los reactivos de síntesis. Considerando que un medio fuertemente ácido y condiciones oxidantes puede generar la disolución de parte de la magnetita o bien su oxidación parcial a maghemita (Fe_2O_3), especie que posee una menor susceptibilidad magnética que la magnetita (Fe_3O_4), obliga a que este reactivo debe ser agregado posterior a la adición del HCl, evitando de esta forma el contacto directo entre ambos reactivos.

Tal como se indicó anteriormente, la magnetita fue usada en dos formatos: comercial y sintetizado. En particular, la síntesis de magnetita se realizó a través de un método de coprecipitación de sales de Fe(II) y Fe(III) en medio alcalino bajo atmósfera inerte, lo que genera como resultado la especie Fe_3O_4 , es decir un óxido mixto de color negro representado por la siguiente ecuación química:



La síntesis de la magnetita empleando este método resultó ser bastante eficiente, rápida y reproducible, midiéndose rendimientos cercanos al 90%. Análisis de esta magnetita sintetizada indicaron tamaños de partículas variables en un rango entre 105 y 120 nm, en comparación a la magnetita

comercial que posee, de acuerdo a la información del fabricante un tamaño de partícula variable entre 50 y 100 nm.

Con ambos tipos de magnetita, se procedió a magnetizar el adsorbente silicatado durante la síntesis de él propiamente tal, adicionando Fe_3O_4 a continuación de la adición de la cal y el HCl, manteniendo una baja velocidad de agitación. Una vez agregada la solución de Na_2SiO_3 , se elevó la velocidad de agitación hasta un valor de 2000 rpm, manteniéndola posteriormente a 1500 rpm durante 2 h aproximadamente. La mezcla se dejó decantar durante 8 h, para proceder luego a filtrarla al vacío. Durante el secado de ambos tipos de silicatos de calcio nanoestructurados magnetizados, se debe evitar el colapso de la estructura, básicamente debido a la reacción de los átomos de calcio ubicados en la superficie con los grupos silanoles, conduciendo a una pérdida parcial del área superficial. Para evitar que esto suceda, la torta húmeda se debe lavar reiteradas veces con etanol.

Se sintetizaron dos tipos de silicatos, empleando ambos tipos de magnetita, los cuales variaban en su proporción silicato de calcio/magnetita: NanoCSH: Fe_3O_4 /1:1 y NanoCSH: Fe_3O_4 /2:1. El objetivo era comparar su respuesta a la adsorción de contaminantes en función del grado de magnetización. Se asumía que, a mayor proporción de magnetita, mejoraban las propiedades magnéticas que facilitaban su separación del agua de mina tratada, pero que podría producir una menor capacidad de adsorción.

Como resultado de la síntesis de los silicatos nanoestructurados magnetizados, podemos indicar que en todos los casos, es decir, tanto en los magnetizados con magnetita comercial y sintetizada como en ambas

proporciones $\text{CaSiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, se obtuvieron precipitados muy insolubles y amorfos, de naturaleza tixotrópica lo que se traduce en una aglomeración de partículas [47]. Los productos obtenidos presentaban un color oscuro, más bien negro, de naturaleza impalpable y tamaño uniforme. Durante la síntesis de los silicatos es esperable obtener más de un producto dado que ocurren muy probablemente reacciones en paralelo, dado que la fuente de silicatos corresponde a una solución acuosa de Na_2SiO_3 . Estas soluciones, tanto de calidad reactivo como de naturaleza industrial, contienen normalmente oligómeros de silicatos y sílice con diferentes largos de cadena junto a iones de sodio y a una variedad de especies mixtas entre sílice y silicatos. Debido a esto se torna complejo estimar un rendimiento de síntesis, por lo que nos basamos en la estequiometría de la reacción propuesta en la ecuación (5), a partir de 1 ion-gramo de Ca(II) obtendríamos 1 mol de CaSiO_3 por lo que podríamos asumir que todo el silicato usado como silicato de sodio líquido forma silicato de calcio mientras exista un exceso de Ca(II) en el medio. En términos generales, si bien no fue posible calcular un rendimiento exacto, podemos estimar que se obtienen rendimientos superiores al 65%, en un proceso que resulta ser altamente reproducible, obteniéndose un producto en estado de polvo fino de color negro fácil de manejar, con evidentes propiedades magnéticas.

Químicamente corresponde a silicatos de calcio nanoestructurados hidratados similares a la especie mineral wollastonita, CaSiO_3 , de naturaleza cristalina pero no muy abundante en Chile. Su magnetización a nivel industrial está propuesta realizarla con magnetita mineral muy abundante en los

minerales de cobre y hierro de nuestro país y en relaves mineros, fácilmente separable mediante el empleo de magnetos convencionales. En etapas anteriores de este proyecto de investigación Fondecyt N°1140331 bajo el cual se desarrolla esta Memoria de Título, hemos determinado basado en análisis espectroscópicos, una estructura para estos adsorbentes consistente en esqueleto de silicatos con platos de un espesor de alrededor de 2 a 10 nm, correspondientes a unidades repetidas de tetraedros de silicatos con iones calcio y grupos silanoles sobre su superficie, los cuales actuarían como sitios de enlace para los iones a remover o bien como sitios de nucleación [45].

4.1.2 Síntesis de silicato de calcio nanoestructurado magnetizados modificados con hierro

El propósito de preparar estos compuestos silicatados con hierro obedece a la necesidad de sintetizar un compuesto adsorbente que presente ventajas respecto a la adsorción de especies arsenicales desde aguas de mina [46]. La presencia de átomos de calcio y de hierro en presencia de arseniatos en medio ácido, conduciría a la formación de arseniatos dobles de calcio y hierro muy insolubles y estables, respecto a la sólo formación de arseniatos de calcio. De hecho, el manejo y estabilización de especies arsenicales en tranques de relaves mineros, se realiza hoy en día, mediante precipitación con cal (CaO) y sales u óxidos de hierro, con el mismo propósito, en un proceso complejo y no cuantitativo necesariamente.

Al igual que en el caso de la preparación de los silicatos de calcio magnetizados, éstos modificados con Fe(III) se sintetizaron empleando tanto

la magnetita comercial como la preparada en nuestro laboratorio, y también en dos proporciones, $\text{CaSiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 1:1 y 2:1. La síntesis de nano silicatos de calcio magnetizados modificados con hierro se realizó tal como se describe en las secciones 3.2.3 y 3.2.4 manteniendo una velocidad constante de 1500 rpm durante la mezcla de hidróxido de calcio, silicato de sodio, magnetita y la fuente de hierro. Al igual que con los silicatos no modificados, la magnetización se llevó a cabo durante el proceso de síntesis de estos, procurando que la incorporación de HCl sea previa a la de magnetita. Para esta síntesis se reemplazó un porcentaje de hidróxido de calcio por la sal de hierro FeCl_3 hexahidratada. En etapas anteriores de esta línea de investigación, se determinó que el porcentaje de reemplazo óptimo para esta síntesis es del 10% de los átomos de calcio por hierro, dado que reemplazos superiores a este valor, conducen a la obtención de un sólido duro y quebradizo que presenta una menor capacidad de adsorción [39]. Efectivamente, un exceso de Fe (III) en el medio de reacción, produce rápidamente un precipitado insoluble y amorfo de Ca y Fe. Se obtuvieron en todos los casos sólidos adsorbentes de naturaleza tixotrópica, basados en una estructura de esqueleto silicatado con unidades repetidas de tetraedros de silicatos con iones calcio, hierro y grupos silanoles en su superficie. Considerando que se emplea también en este caso Na_2SiO_3 líquido, es esperable que también durante la síntesis de los silicatos se desarrollen múltiples reacciones en paralelo debido a la naturaleza de los reactantes, lo que hace muy difícil estimar con certeza un valor de rendimiento experimental. Si además se introduce Fe(III) en la ya compleja reacción de la mezcla de

sílices y silicatos con el hidróxido de calcio, es muy probable que el silicato nano-estructurado modificado posea aún una mayor variedad de grupos funcionales, tales como átomos de hierro y calcio superficiales, grupos hidroxilos y silanoles, y en sus unidades bases y en las polimerizadas. Las reacciones más probables que ocurren son las siguientes, incluyendo la formación de sales dobles:



De acuerdo con estas reacciones se obtendría 1 mol de la respectiva sal de hierro y/o calcio a partir de 1 ion-gramo de Fe(III) y Ca(II). Es posible estimar un rendimiento aparente de síntesis relativamente alto y reproducible, obteniendo como producto un sólido fino, fácil de moler, de color negro rojizo y con evidentes propiedades magnéticas.

4.2 Caracterización de los adsorbentes

4.2.1 Análisis mediante microscopias electrónicas SEM y TEM

Una de las principales caracterizaciones morfológicas que deben realizarse a este tipo de materiales adsorbentes, son los estudios mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM). Con ellos se busca determinar la forma y el tamaño de partícula de los silicatos de calcio nanoestructurados sintetizados. En particular en el análisis mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM), se emite un haz de electrones de alta intensidad que incide en la superficie de las muestras, las cuales a su vez emiten electrones secundarios que son recogidos por distintos detectores

generando una imagen que nos proporciona información acerca del tamaño, forma y textura de las muestras. Respecto al análisis TEM, en esta técnica se actúa con un principio similar a la antes mencionada, con la diferencia de que en la microscopía electrónica TEM los electrones atraviesan la muestra proporcionando un difractograma que es transformado en imagen [48]. A continuación, se muestran las imágenes SEM y TEM de los silicatos de calcio nanoestructurados magnetizados sin modificar. Las micrografías de la Figura 1 corresponden a los adsorbentes sintetizados empleando magnetita comercial (NanoCSH-MC) en las dos proporciones indicadas. Las imágenes SEM de la Figura 2 corresponden a la de los adsorbentes preparados con la magnetita sintetizada en el laboratorio (NanoCSH-MS):

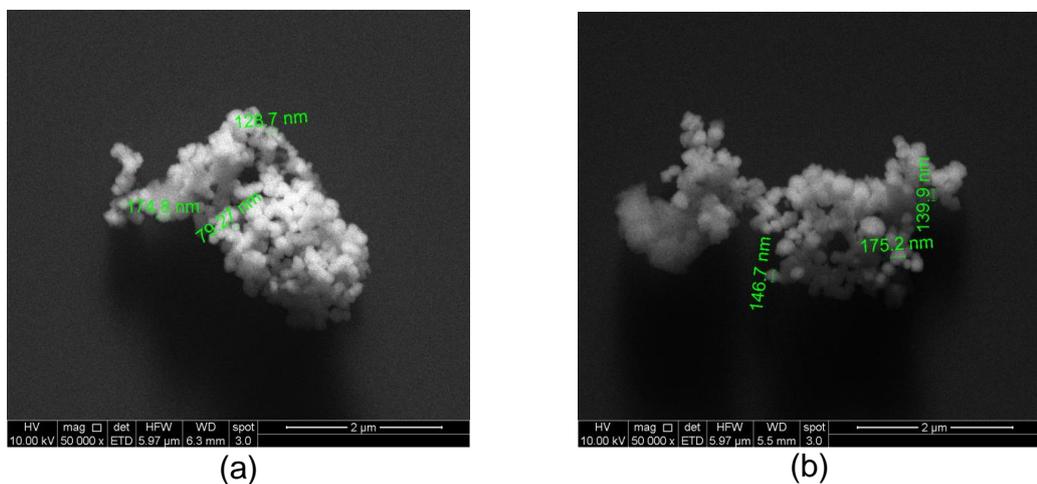


Figura 1. Microscopia SEM, NanoCSH-MC 1:1 (a), NanoCSH-MC 2:1 (b)

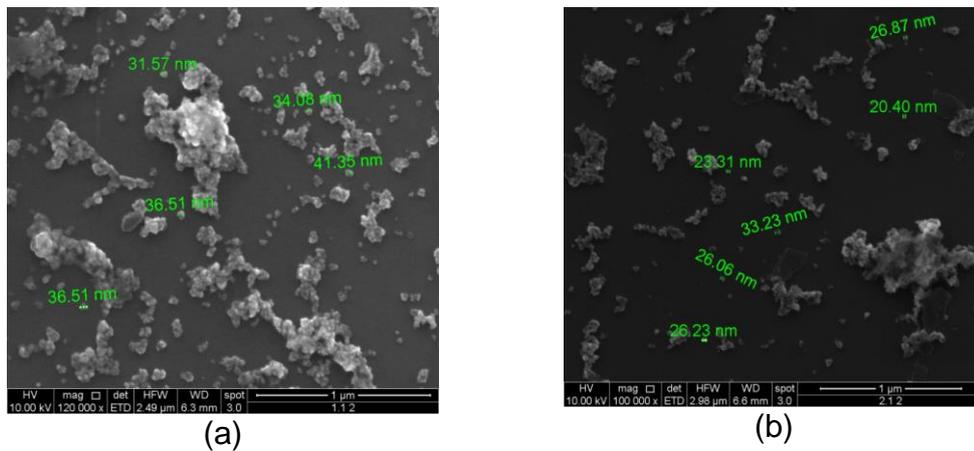
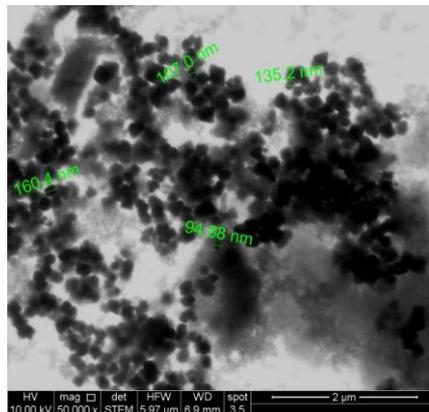


Figura 2. Microscopia SEM, NanoCSH-MS 1:1 (a), Nano CSH-MS 2:1 (b)

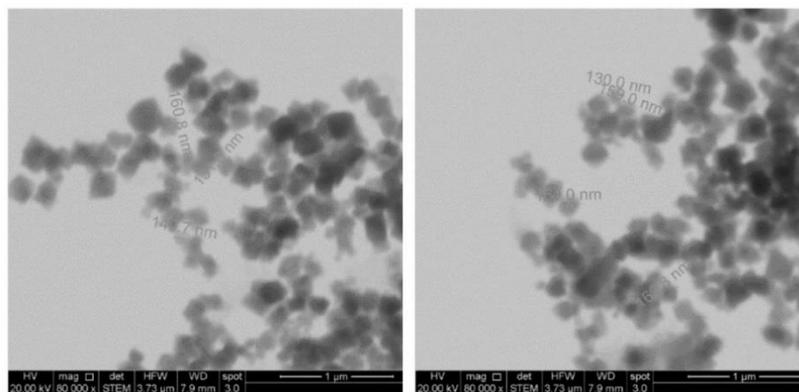
Se observa en primer lugar de las imágenes SEM, que se obtienen tamaños de partículas variables entre 20-40 nm, para los adsorbentes preparados con la magnetita sintetizada en nuestro laboratorio, es decir claramente clasificables como nanomateriales, pero de forma más imprecisa. En cambio, el tamaño de partícula medido para los adsorbentes preparados con la magnetita comercial, varía entre 80-170 nm, prácticamente en el rango superior para ser clasificada como nanomaterial, o abiertamente fuera de él, pero con una forma esférica más definida. Esta diferencia de tamaño de partícula se explicaría considerando el tamaño de partícula o diámetro de la magnetita comercial, declarada por el fabricante ente 50 y 100 nm. En cambio, es posible obtener menores tamaños de partícula, y por tanto de mayor área superficial, controlando los parámetros de la reacción química que gobierna la producción de magnetita. En ambos casos, la magnetita constituye el núcleo del compuesto adsorbente.

Se observa también en las imágenes SEM que estos compósitos adsorbentes estarían conformados por estructuras en base a partículas muy pequeñas de forma más bien esféricas y con una tendencia a aglomerarse entre ellas. En estudios anteriores, se había determinado que los silicatos de calcio nanoestructurados no magnetizados presentan una estructura absolutamente amorfa, debido al empleo como precursor de síntesis de soluciones acuosas de Na_2SiO_3 , que poseen en su composición variados oligómeros de silicatos y de sílice, generándose estructuras desordenadas de los productos obtenidos [46]. Sin embargo, las micrografías SEM indican muestran también en este caso, un cierto grado de cristalinidad otorgado muy probablemente por el núcleo de magnetita que poseen.

Complementariamente, en la Figura 3 se presentan imágenes TEM de una muestra de silicatos de calcio nanoestructurado sin modificar, magnetizado con magnetita comercial. Se observa también en ella, una tendencia a la aglomeración de partículas, confirmándose un rango de tamaño de partícula variable entre 80 y 170 nm, tal como lo revelara las micrografías SEM. Se observa en ellas un núcleo oscuro correspondiente a la magnetita rodeada de capas de silicato de calcio.



(a)



(b)

Figura 3. Microscopia TEM, NanoCSH-MC 1:1 (a), NanoCSH-MC 2:1 (b)

No fue posible obtener imágenes TEM adecuadas de los silicatos de calcio nanoestructurados preparados con magnetita sintetizada en nuestro laboratorio. Se requiere un equipo de más alta resolución, dado el menor tamaño de partícula del adsorbente obtenido.

A continuación se presentan las micrografías SEM de los silicatos de calcio nanoestructurados modificados con Fe(III) magnetizados. La Figura 4 presenta las micrografías SEM de los silicatos de calcio modificados con Fe³⁺ magnetizados con magnetita comercial. A su vez, la Figura 5 presenta las

correspondientes imágenes SEM de los adsorbentes modificados con hierro
 (III) magnetizados con la magnetita sintetizado en el laboratorio.

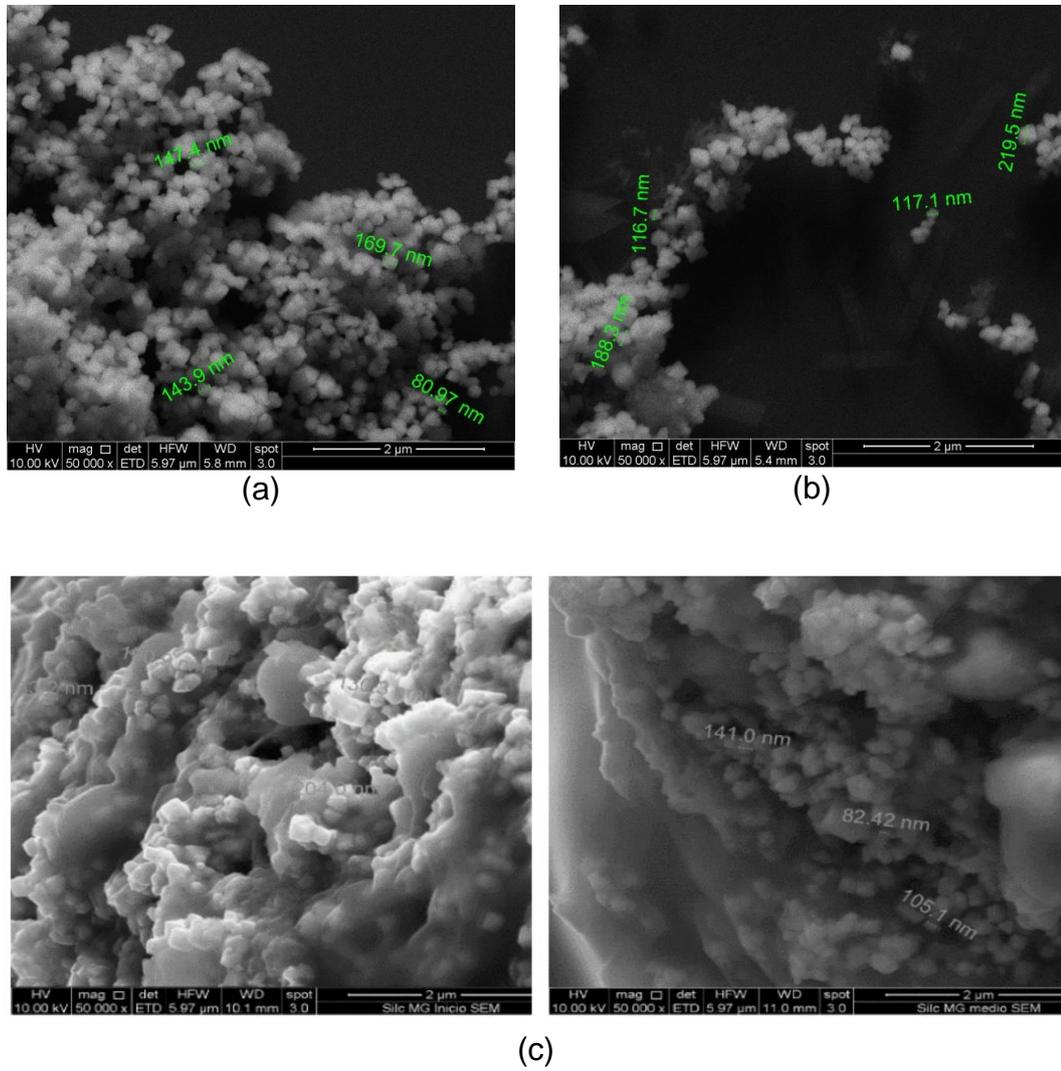


Figura 4. Microscopia SEM FeNanoCSH-MC 1:1 (a), FeNanoCSH-MC 2:1 (b), FeNanoCSH-MC 1:1 (c)

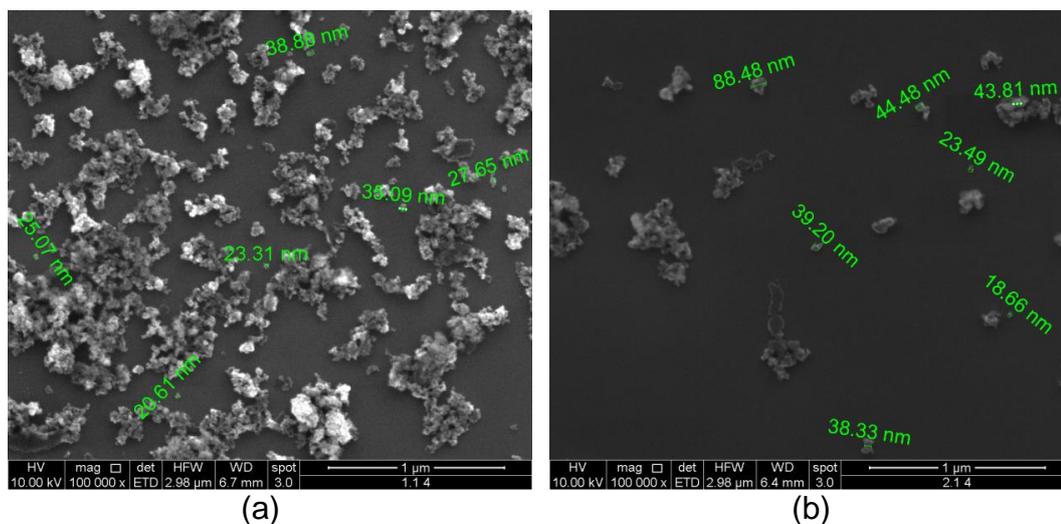


Figura 5. Microscopia SEM FeNanoCSH-MS 1:1 (a), FeNanoCSH-MS 2:1 (b)

Se observa que la modificación con Fe(III) no afectó el tamaño ni la forma de las partículas obtenidas, confirmándose que para los adsorbentes sintetizados con Fe_3O_4 comercial, se obtienen partículas de mayor tamaño, dentro de un mismo rango que el de los silicatos sin modificar (80-190 nm) y entre 20 y 90 nm para los preparados con magnetita sintetizada.

4.2.2 Análisis de porosimetría BET

Tal como se indicó anteriormente, este análisis mediante intrusión de nitrógeno en la estructura porosa de los adsorbentes se realizó con el propósito de obtener información sobre el área superficial y el volumen total de poro de los adsorbentes preparados. El análisis de porosimetría se logra mediante la información recabadas de las isotermas BET, las cuales fueron obtenidas en el equipo de sorptometría de N_2 a 77 K, empleando para ello muestras aproximadas de 0,2 g secadas previamente a 60°C. Los resultados se presentan en la Tabla 5

Tabla 5. Análisis de porosimetría de materiales adsorbentes y de las magnetitas empleadas en el estudio

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	Diámetro de poro (nm)	V total de poro (cm^3/g)
Magnetita comercial	5,56	1,7	0,02
Magnetita Sintetizada	58,36	8,6	0,23
NanoCSH-MC 1:1	20,85	2,8	0,13
NanoCSH-MS 1:1	61,02	9,4	0,24
NanoCSH-MS 2:1	62,73	5,5	0,26
FeNanoCSH-MC 2:1	51,93	5,6	0,28
FeNanoCSH-MS 1:1	63,92	6,3	0,28
FeNanoCSH-MS 2:1	73,32	5,5	0,38

De la Tabla 5, es posible observar los siguientes hechos: a) La magnetita comercial posee una superficie BET (S_{BET}) mucho menor a la sintetizada en el laboratorio, b) Todos los compósitos preparados, tanto mediante magnetización con magnetita sintetizada o la comercial, modificados o no con Fe(III) presentaron áreas superficiales similares, en torno a 20-70 m^2/g , volúmenes de poro en torno a 0,13-0,38 cm^3/g y diámetros de poro entre 2 y 9 nm, constituyéndose así en adsorbentes mesoporosos pero nanoestructurados [49]. Las áreas superficiales obtenidas resultaron ser suficientemente grandes para permitir un buen grado de adsorción. En todos los casos, las superficies calculadas corresponden a la de los adsorbentes preparados en base a un núcleo de magnetita rodeado de capas de silicatos de calcio. Es claro que es posible aumentar aún más el área superficial del sólido a obtener, controlando y aumentando la velocidad de agitación de la mezcla durante la síntesis. Por tanto, es posible señalar que todos los adsorbentes preparados en esta Memoria poseen un gran número de sitios de adsorción, tanto en su superficie externa como también en la superficie

interna accesible generada entre las partículas aglomeradas de estos compuestos. Estos resultados motivaron a obtener las isothermas de adsorción/desorción de N₂ para los adsorbentes preparados, las cuales se presentan a continuación. Las Figuras 6 y 7 muestran las isothermas de adsorción/desorción de los silicatos de calcio nanoestructurados sin modificar, magnetizados con Fe₃O₄ comercial y sintetizada, respectivamente.

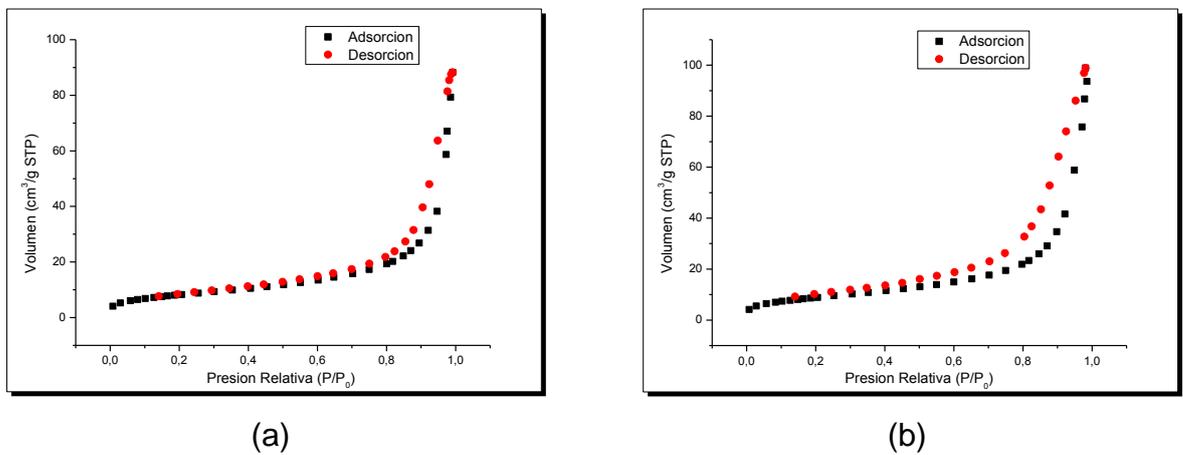


Figura 6. Isothermas de adsorción/desorción de N₂ para (a) NanoCSH-MC 1:1 y (b) NanoCSH-MC 2:1

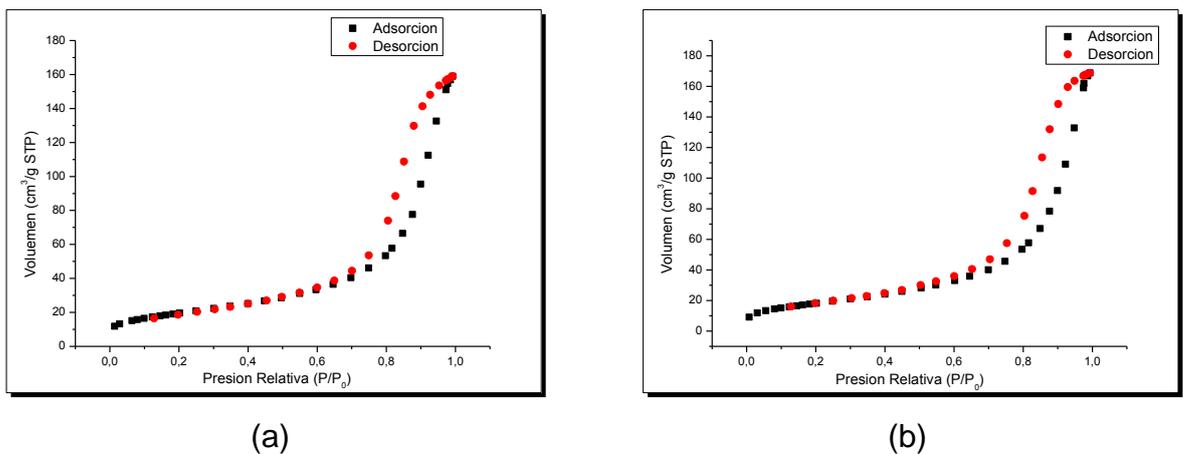


Figura 7. Isothermas de adsorción/desorción de N₂ para (a) NanoCSH-MS 1:1 y (b) NanoCSH-MS 2:1

Lo primero que se observa es coherente con los resultados de análisis de porosimetría. En efecto, el volumen de intrusión de N₂ es mayor en el caso de los adsorbentes preparados con magnetita sintetizada, la cual da origen a adsorbentes con mayor volumen de poro, respecto a los compósitos preparados con magnetita comercial. El mismo hecho se observa en las curvas de adsorción/desorción para los silicatos modificados con Fe(III), presentadas en las Figuras 8 y 9.

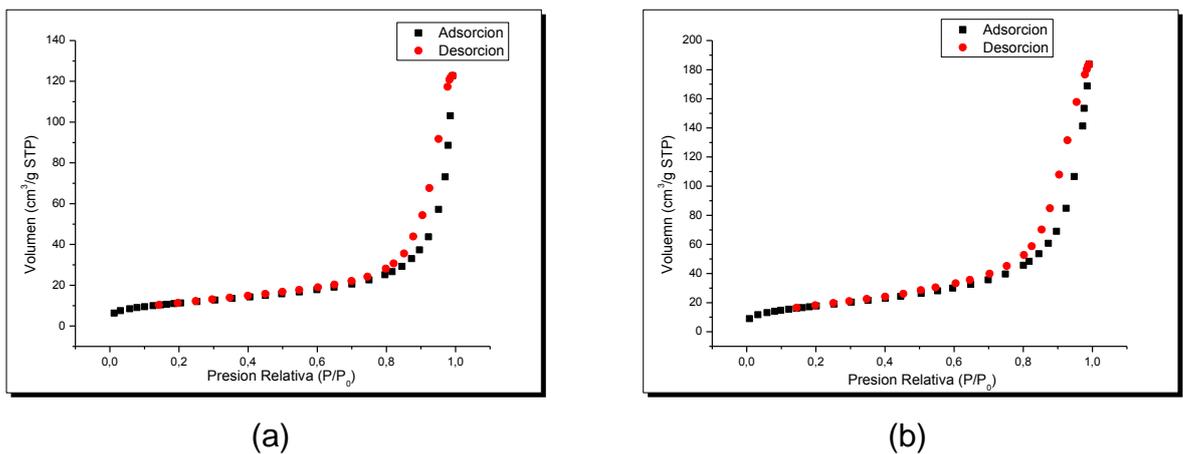


Figura 8. Isothermas de adsorción/desorción de N₂ para (a) FeNanoCSH-MC 1:1 y (b) FeNanoCSH-MC 2:1

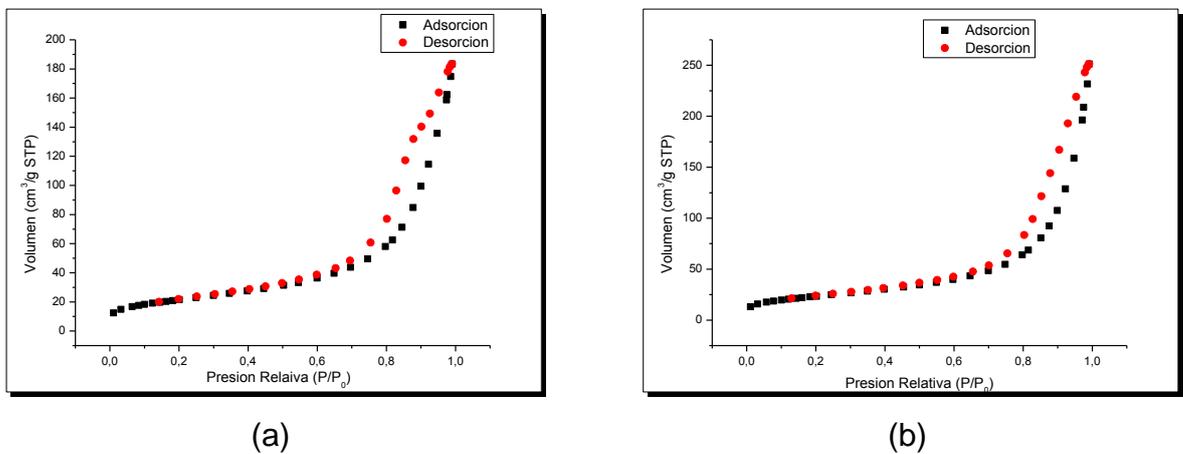


Figura 9. Isothermas de adsorción/desorción de N₂ para (a) FeNanoCSH-MS 1:1 y (b) FeNanoCSH-MS 2:1

En todos los casos se observan isothermas que representan curvas de histéresis, las cuales, según la IUPAC, corresponderían a la clasificación IV que es característica de los adsorbentes mesoporosos, coherentemente con los resultados de diámetro y volumen de poro. Las curvas de desorción coinciden prácticamente con las de adsorción, indicando que la intrusión del gas no altera la estructura porosa del adsorbente, lo que permitiría usar estos compuestos en ciclos repetitivos de adsorción/desorción. Sin embargo, pequeñas diferencias observadas en ambos tipos de curvas se explican en que la desorción del gas es algo más lenta que la de su condensación en los poros durante la adsorción [50]. Este ciclo de histéresis del tipo “estrecho” nos indica que el adsorbente posee poros regulares y uniformes [51] lo que le brinda buenas características como tal. Se observa también en todas las curvas de histéresis el llenado de los microporos de los adsorbentes a bajas presiones relativas y de los mesoporos a presiones relativas variables entre 0,1 a 0,8 (P/P_0). A presiones relativas más altas ($>0,8$) el llenado con el gas correspondería a los macroporos formados alrededor de la aglomeración o agregación de partículas, todos los cuales están asociados con la estructura interna de los silicatos. Los poros estarían formados abiertos hacia el exterior, que es lo que permite la intrusión del gas en ellos, aunque no queda claro si los poros están homogéneamente dispersos a través de las partículas o están distribuidos en áreas locales específicas.

4.2.3 Curvas de magnetismo

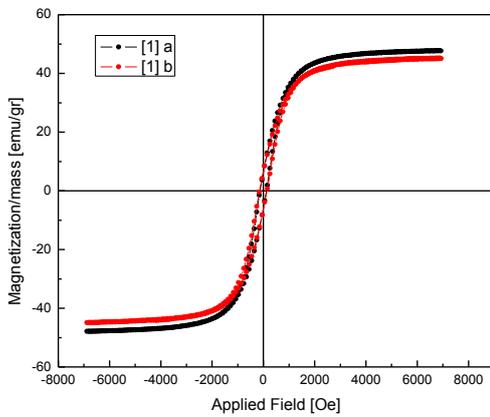
Como se mencionó anteriormente, una de las características innovadoras de estos silicatos de calcio nanoestructurados, son sus propiedades magnéticas las cuales facilitan la separación de ellos desde el medio acuoso tratado. Es el núcleo de magnetita de los adsorbentes el que otorgaría estas propiedades. Se realizaron análisis de magnetismo mediante un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) el cual mide el momento magnético de una muestra cuando ésta vibra en presencia de un campo magnético estático, a partir del cual se puede determinar la magnetización y la susceptibilidad magnética [52]. Las curvas de magnetismo permiten medir una serie de propiedades magnéticas, incluyendo el grado de saturación magnética máxima. Las curvas se obtienen a través de un barrido gradual de un campo magnético externo el cual conduce a la muestra hasta un punto límite conocido como saturación magnética (M_s), una vez alcanzado este punto el campo magnético disminuye hasta cero Oe, entregándonos un valor de remanencia magnética (M_r). Finalmente se aplica un campo magnético en el sentido inverso hasta alcanzar la máxima saturación de la muestra, obteniéndose así, las curvas de histéresis. En la Tabla 6 se presentan los resultados de saturación magnética medidos para cada uno de los adsorbentes preparados.

Tabla 6. Valores de saturación magnética de las muestras

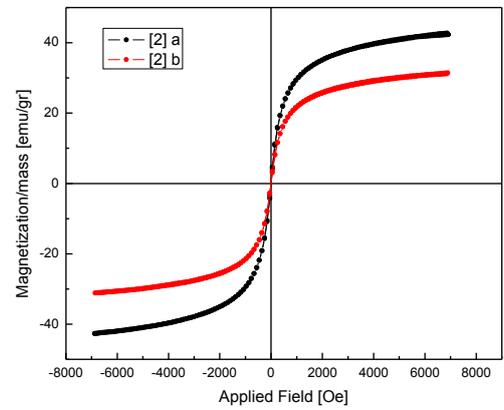
Muestra	Ms (emu/g)
Fe ₃ O ₄ (comercial)	91,5
Fe ₃ O ₄ (sintética)	60,6
NanoCSH-MC 1:1	47,6
NanoCSH-MC 2:1	45,0
NanoCSH-MS 1:1	42,3
NanoCSH-MS 2:1	31,4
FeNanoCSH-MC 1:1	63,7
FeNanoCSH-MC 2:1	45,1
FeNanoCSH-MS 1:1	43,0
FeNanoCSH-MS 2:1	33,5

Se observa en la Tabla 6 que todos los compósitos estudiados corresponden a materiales con propiedades magnéticas, incluyendo las muestras de magnetita comercial, que es la que posee el mayor valor de magnetización con 91,5 emu/g similar a valores de literatura [53]. Obviamente, los adsorbentes sintetizados van perdiendo propiedades magnéticas a medida que aumenta la fracción de silicatos en ellos. En la Figura 10 se presentan las curvas de magnetismo obtenidos.

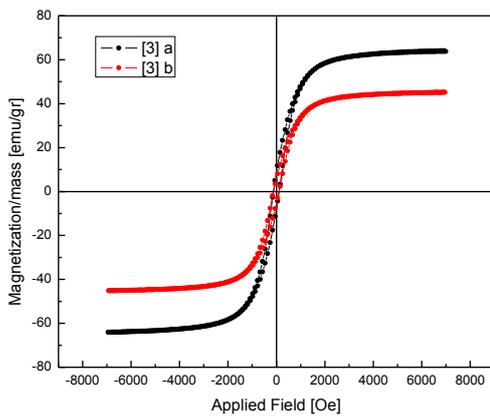
Se observa también que los valores de saturación magnética de los adsorbentes silicatados magnetizados con magnetita comercial varían entre 45,0 y 63,7 emu/g, siendo estos también superiores a los adsorbentes magnetizados con magnetita sintetizada en nuestro laboratorio, los cuales fluctúan entre 31,4 y 43,0 emu/g. Este resultado podría atribuirse a que durante la síntesis de la magnetita y/o la síntesis del adsorbente, ocurriría una oxidación parcial de la magnetita (Fe₃O₄) a maghemita (Fe₂O₃).



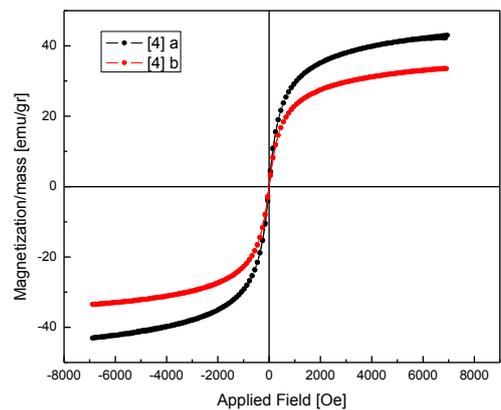
[1]



[2]



[3]



[4]

Figura 10. Curvas de magnetización de NanoCSH-MC [1]; NanoCSH-MS [2]; FeNanoCSH-MC [3] y FeNanoCSH-MS [4].

Se observa también en este análisis de magnetismo que la forma de la curva de magnetismo de los adsorbentes presentada en la Figura 10 nos están indicando que los valores de coercitividad y remanencia magnética son muy cercanos a cero, es decir se deduce de ellas que estamos en presencia de materiales más bien superparamagnéticos propio de las nanopartículas, los cuales se caracterizan por poseer un solo dominio magnético. Esto es

coherente con el tamaño de partícula medido para los adsorbentes, variables entre 20 y 200 nm, según el tipo de magnetita empleada en la síntesis. A menor tamaño de partícula (nanopartícula) mayor comportamiento superparamagnético. Es este comportamiento superparamagnético el que permitiría que las partículas separadas mediante un magneto sería fácilmente redispersadas mediante una suave agitación en la fase acuosa, lo que facilitaría su reutilización en otros ciclos de adsorción/desorción. Muestras de los silicatos de calcio nanoestructurados no han presentado respuesta magnética, es decir, por si solos, estos compuestos no son separables mediante la acción de un magneto convencional. Por contraparte, las propiedades adsorbentes de la magnetita son muy reducida, pudiendo establecerse que es el compuesto silicato/magnetita el adsorbente adecuado.

4.2.4 Estudios de difracción de rayos X

Con el propósito de verificar si la estructura de los sólidos adsorbentes sintetizados son cristalinos o amorfos, se sometieron muestras de ellos a análisis mediante difracción de rayos X (DRX) de acuerdo a las condiciones señaladas en la sección.3.3. de esta Memoria. En la Figura 11 se muestra el difractograma para el silicato de calcio nano-estructurado magnetizado con magnetita comercial en relación 1:1 (NanoSCH/Fe₃O₄). Las señales 30°, 35°, 43°, 57° y 63° a 2θ marcadas en color rojo muestra la presencia de la estructura cristalina de la magnetita. Las señales marcadas en color azul 29°, 39°, 47° y 48° a 2θ, se pueden atribuir a la estructura de la calcita (CaCO₃), cuya presencia se debería a impurezas en la cal y/o en el silicato de sodio o

bien debido a la carbonatación durante la preparación del silicato de calcio por absorción de CO_2 desde el aire. Se determinó también la presencia de silicato de calcio, atribuyéndole las señales marcadas en verde a 32° , 36° y 47° a 2θ . Su tan baja intensidad confirma la condición amorfa que presenta el silicato de calcio, confirmando lo observado en los análisis SEM y TEM estudiados en el punto 4.2.1. Es decir, el adsorbente estaría constituido por el núcleo cristalino correspondiente a magnetita, rodeado de capas amorfas de CaSiO_3 . Este aspecto es esperable, dada la variedad de especies poliméricas u oligoméricas de silicatos y sílices presentes en la solución líquida de Na_2SiO_3 utilizada en la síntesis. La síntesis mediante precipitación desde soluciones acuosas generaría sólidos coloidales de estructura desordenada. Sin embargo, el núcleo de magnetita es de carácter cristalino. Los difractogramas de los otros adsorbente sintetizados, tanto en otras proporciones magnetita/silicato de calcio, como aquellos preparados con magnetita sintetizada en este estudio, son prácticamente similares, reflejando el mismo tipo de señales, por tanto, se omiten en este documento.

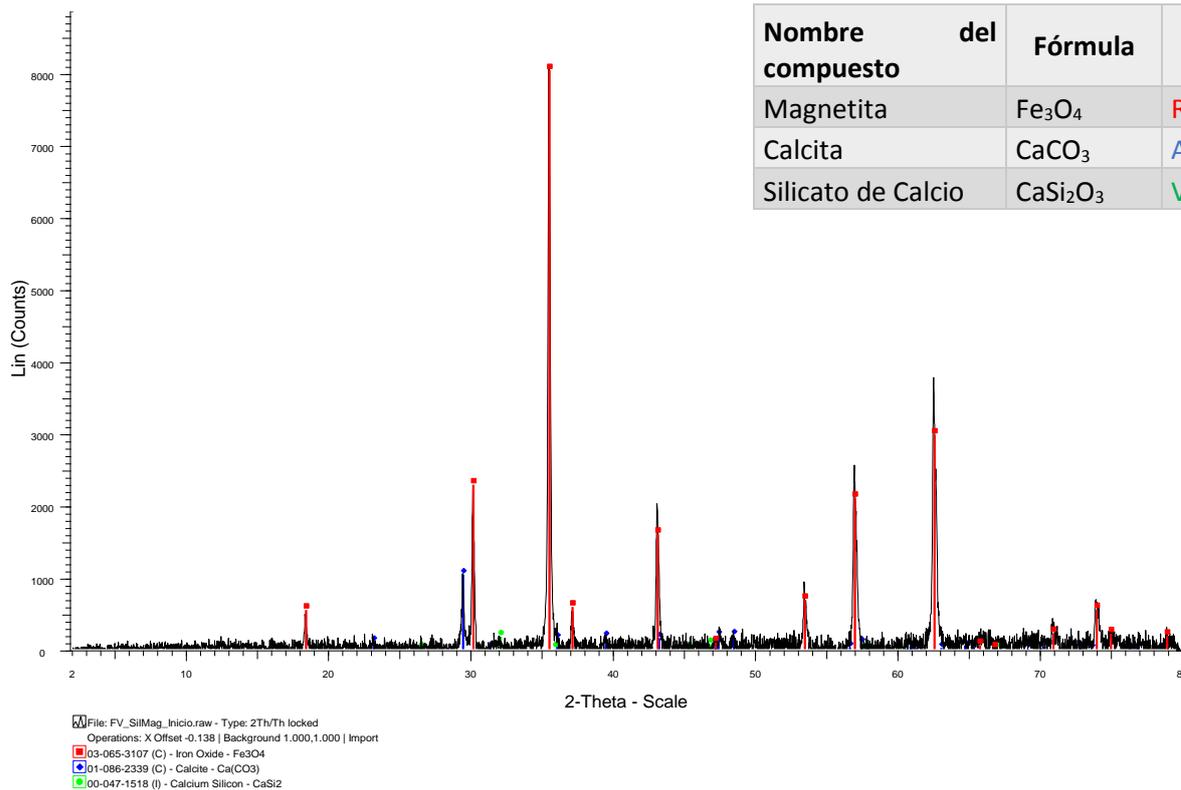


Figura 11. Difractograma del silicato de calcio nano-estructurado magnetizado NanoCSH-MC 1:1

4.2.5 Análisis químico

Con el fin de determinar la composición química de los adsorbentes respecto a su contenido en calcio y hierro, muestras de ellos fueron sometidas a una digestión ácida convencional a temperatura ambiente, para luego determinar sus componentes por medio de espectrofotometría de absorción atómica. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 7. Composición en Ca y Fe de los adsorbentes magnetizados preparados

	% Ca	% Fe
Nano CSH-MC 1:1	6,44	51,34
Nano CSH-MC 2:1	9,20	41,91
Nano CSH-MS 1:1	7,33	56,11
Nano CSH-MS 2:1	13,48	41,71
Fe nano CSH-MC 1:1	6,49	57,54
Fe nano CSH-MC 2:1	11,77	42,91
Fe nano CSH-MS 1:1	6,04	52,24
Fe nano CSH-MS 2:1	12,23	40,00

De la Tabla 7 se observa las composiciones estimadas de Ca y Fe, valores que son referenciales, pues los adsorbentes corresponden a silicatos de calcio nanoestructurados del tipo hidratos, donde su composición en moléculas de agua es alta y variable. Se observa en esta tabla que a medida que aumenta la proporción silicato/magnetita, aumenta el % de calcio y disminuye el contenido de hierro. Adicionalmente, los contenidos de silicio se determinaron mediante análisis elemental por fluorescencia de rayos X, midiéndose contenido variables entre 4,13 y 8,09 % de este elemento, variable también según la proporción silicato/magnetita.

4.2.6 Estabilidad química

Como se ha mencionado anteriormente, el objetivo de preparar estos adsorbentes es emplearlos en la descontaminación de metales pesados y especies aniónicas desde aguas ácidas de mina. Esto obliga a estudiar su estabilidad química frente a soluciones ácidas de distintos pH. Con este propósito se realizaron una serie de experimentos en los cuales se

contactaron en *batch* 50 mg de adsorbente con 50 mL de solución ácida a distintos pH, manteniendo las soluciones agitadas a 130 rpm a 25°C y durante 24 h. Los resultados de lixiviación (disolución) de sus contenidos de Fe y Ca se presentan en las siguientes figuras.

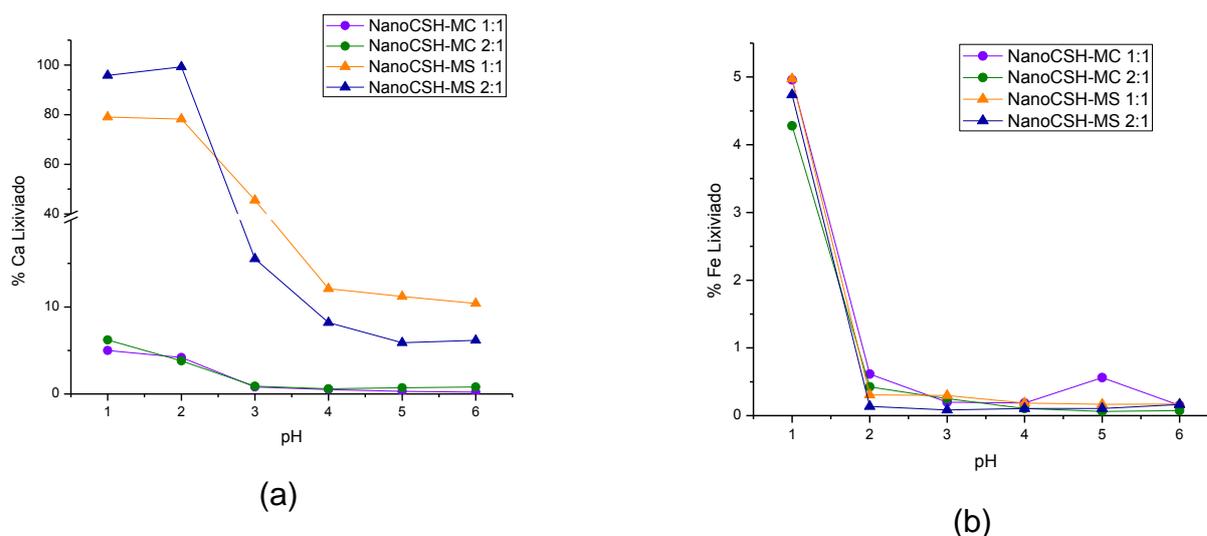


Figura 12. Porcentaje (%) de Ca (a) y Fe (b) disuelto en silicatos magnetizados sin modificaren función del pH inicial de la solución acuosa

Se observa en la Figura 12 que la disolución de hierro es prácticamente nula en un rango de acidez por sobre pH de 2, inferiores incluso al 1%. La baja lixiviación de hierro se debería al menos, a que al ser el hierro constitutivo del núcleo de magnetita del adsorbente, estaría protegido de la acción de los iones hidrógenos, por el recubrimiento de las capas externas de silicato de calcio nanoestructurado, las cuales le brindan una protección a la magnetita impidiendo la fácil disolución de hierro. Sin embargo, la disolución de calcio es un tanto mayor incluso por sobre pH 2,0, debido a su solubilidad y a estar más expuesto los átomos de calcio en las capas exteriores del adsorbente. Sin embargo, estos valores no impidieron el empleo del adsorbente por sobre pH 3,0, adsorbente cuyo mecanismo de adsorción más importante es la de

intercambio catiónico de estos átomos de calcio por los metales pesados a remover, tal como lo informamos más adelante.

Del mismo modo, en la Figura 13 se presentan los resultados de la disolución de Fe y Ca desde los silicatos de calcio nanoestructurados modificados con hierro magnetizados frente a soluciones acuosas de diversa acidez.

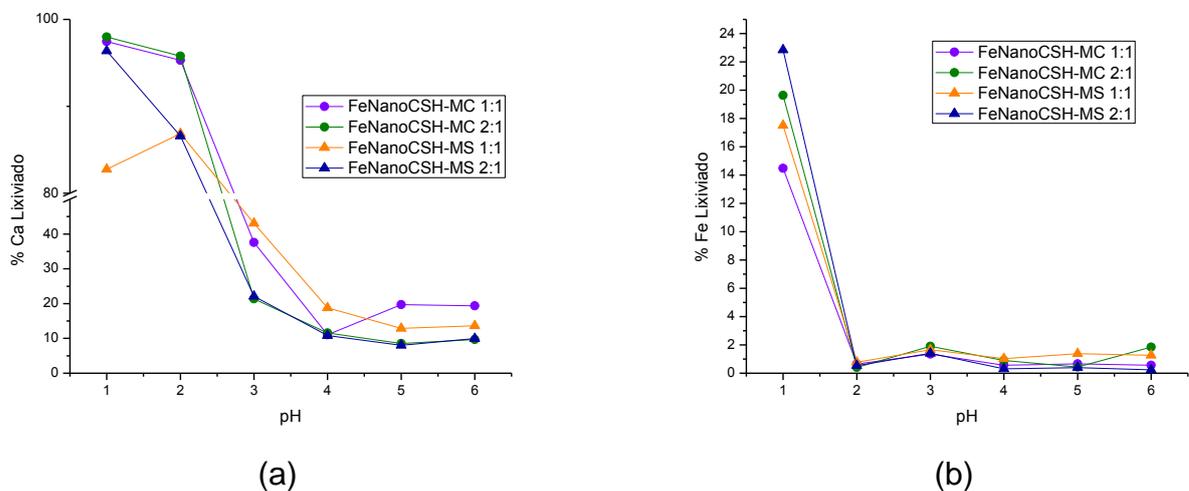


Figura 13. Porcentaje (%) de Ca (a) y Fe (b) disuelto en silicatos magnetizados modificados con Fe(III) en función del pH inicial de la solución acuosa

Se observa en las Figura 13 que el comportamiento de estos adsorbentes modificados con Fe(III) es bastante similar al de los no modificados, debido probablemente también a causas similares que las planteadas para dichos compósitos adsorbentes no modificados. La lixiviación de sus contenidos de hierro sobre pH 2,0 es también muy baja, siendo nuevamente un poco más alta para la disolución de átomos de calcio, y ésta considerable a pH fuertemente ácidos, lo que limita su empleo como adsorbente bajo esas condiciones

4.3 Experimentos de adsorción

4.3.1 Adsorción de Cu (II), Cd (II) y As (V) con los adsorbentes sintetizados

Las concentraciones de estos tres contaminantes inorgánicos en aguas ácidas de mina o en aguas residuales de las plantas minero-metalúrgicas pueden llegar a ser muy elevados, obligando a disponer en muchos casos de sistemas de descontaminación que consideran al menos una serie de tratamientos primarios y terciarios. En el proyecto de investigación Fondecyt N°1140331 se propuso utilizar silicatos de calcio nano-estructurados sin modificar y modificados con Fe(III), pero magnetizados de forma de poder simplificar la engorrosa separación del adsorbente cargado en los contaminantes removidos del refino resultante. Las propiedades magnéticas del adsorbente permiten colectarlo en forma simple y cuantitativa empleando un magneto industrial, evitando así etapas de decantación o filtración, normalmente complejas.

En esta parte del estudio, se procedió a realizar múltiples experimentos de adsorción de Cu(II), Cd(II) y As(V) desde aguas ácidas, empleando los adsorbentes sintetizados. En particular se estudió el comportamiento en la adsorción de estos iones variando el pH de la solución acuosa a tratar y variando la masa de adsorbente. Los experimentos se efectuaron mediante pruebas en *batch*, en las condiciones indicadas en la sección 3.4 de esta Memoria. En la Figura 14 se presentan los resultados obtenidos empleando el adsorbente NanoCSH-MC, es decir, el sintetizado con magnetita comercial,

informando los porcentajes de adsorción o remoción desde la solución acuosa tratada, en función de su pH inicial.

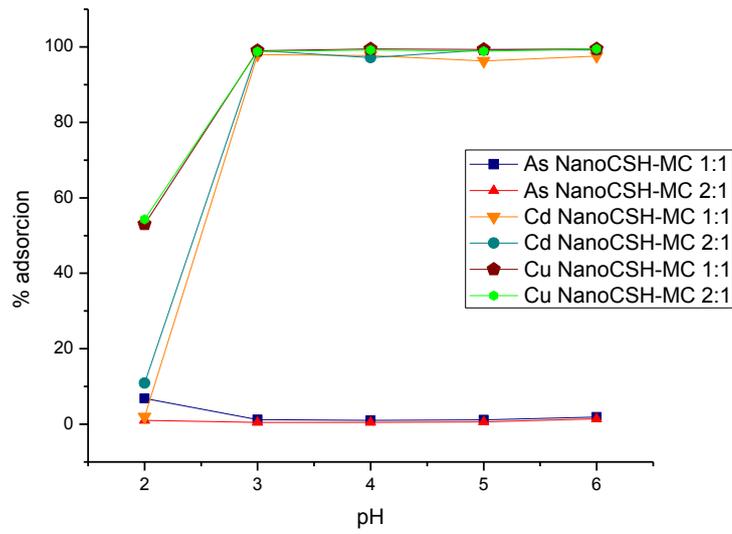


Figura 14. Adsorción de Cu(II), Cd(II) y As(V) con NanoCSH-MC en función del pH inicial de la solución acuosa tratada

A su vez, en la Figura 15 se presentan los resultados alcanzados en la adsorción de los mismos contaminantes inorgánicos, pero empleando el adsorbente preparado con la magnetita sintetizada en nuestro laboratorio NanoCSH-MS.

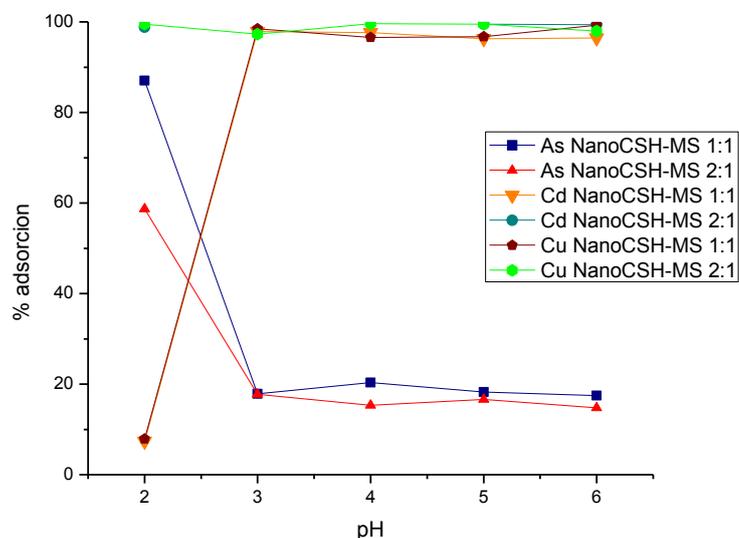


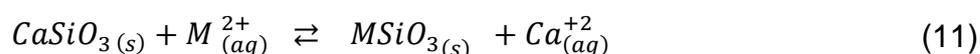
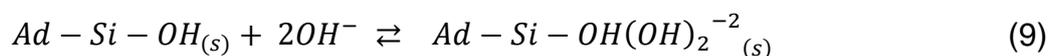
Figura 15. Adsorción de Cu(II), Cd(II) y As(V) con NanoCSH-MS en función del pH inicial de la solución acuosa tratada

De los resultados presentados en las figuras anteriores, se puede observar lo siguiente:

a) La adsorbilidad de los diferentes iones resultó ser bastante similar al emplear los adsorbentes sintetizados con la magnetita comercial como con la sintetizada en el laboratorio. Se observa en el rango de pH estudiado una adsorción prácticamente cuantitativa de Cu(II) y Cd(II), independiente de la acidez de la fase acuosa contactada. Esto se debería fundamentalmente a que los silicatos de calcio alcalinizan muy rápidamente el medio, cualquiera sea la acidez inicial de la solución acuosa, generando en todos los casos sólidos precipitados muy estables y de una estructura entre granular y coloidal. Es decir, los silicatos actuarían como un *buffer* manteniendo siempre en la solución resultante pH superiores a 8,0, impidiendo la redisolución de los

precipitados obtenidos, lo que constituye una ventaja respecto a precipitación de metales pesados con CaO o NaOH. Todos los sólidos formados fueron separados muy fácilmente de la solución refino resultante con el magneto de neodimio, no siendo necesario una etapa adicional de decantación natural o de filtración a presión.

b) La adsorción para ambos iones metálicos resultó ser igualmente eficiente al emplear ambos tipos de adsorbentes, es decir los magnetizados con Fe₃O₄ comercial y sintetizada, pero en las proporciones NanoCSH-MC 1:1 y 2:1 y NanoCSH-MS 1:1 y 2:1, obteniéndose también en todos los casos adsorciones cercanas al 100 %, lo que indica que ambas proporciones silicato/magnetita aseguran una buena adsorción y con suficiente fuerza magnética para separarlos de la fase acuosa resultante. Cu(II) y Cd(II) serían adsorbidos mediante mecanismos combinados, es decir i) mediante la formación del respectivo hidróxido o hidróxidos mixtos con los grupos silanoles de los silicatos o ii) vía intercambio catiónico entre el metal adsorbido que pasa a formar parte de la estructura del silicato, con los átomos de Ca del adsorbente, los cuales son liberados a la solución refino, tal como se propone en las ecuaciones (9) a la (11).



En estas ecuaciones, *Ad* representa el adsorbente enlazado a un grupo silanol y *M* representa a ambos metales adsorbidos, los cuales se encuentran en el rango de pH estudiado formando las especies catiónicas Cu^{2+} y Cd^{2+} . En la Figura 16 se presenta la estructura de los silicatos de calcio sintetizados no modificados, la que corresponde a un esqueleto de platos superficiales, consistentes en silicatos tetraédricos con iones calcio (II) y grupos hidroxilos y silanoles presentes como potenciales sitios de enlace con los diferentes iones a remover [54].

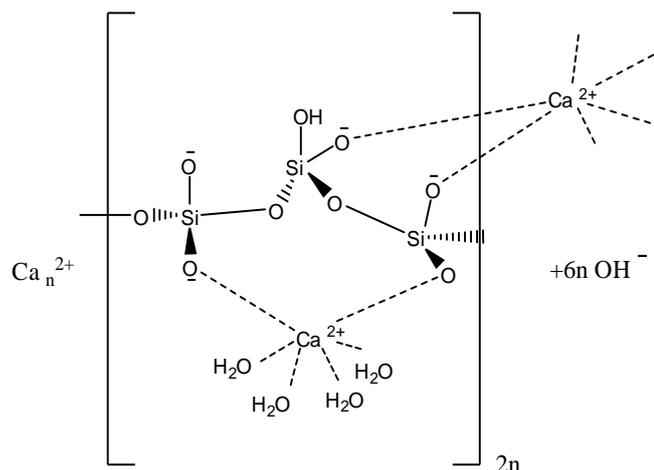


Figura 16 Estructura del adsorbente silicato de calcio nano-estructurado

Los grupos polisilanoles liberan iones OH^- en la solución acuosa tratada, enlazándose así a los iones metálicos y/o promover la formación de los hidróxidos respectivos al generar suficiente alcalinidad para su precipitación. Los grupos silanoles posibilitarían también la formación de enlaces tipo puentes de hidrógeno, generando así también los compuestos generados durante la adsorción. Hemos comprobado también que los hidróxidos se formarían sobre la superficie de los adsorbentes silicatados, y no necesariamente como partículas discretas de hidróxidos en solución,

generando especies sólidas complejas removidas también de la solución mediante el magneto. Se observó la formación de intenso color azul propia de los hidróxidos de Cu(II) sobre la superficie de los silicatos filtrados.

c) Se observa también en las Figuras 14 y 15 una menor adsorción de As(V), resultados que indicarían una preferente adsorción de Cu(II) y Cd(II) por los silicatos de calcio nanoestructurados, en particular al emplear una cantidad limitada de adsorbente en cada experimento. De hecho en los experimentos de la Figura 14 se empleó sólo la mitad de masa de adsorbente respecto a la utilizada en los experimentos informados en la Figura 15, hecho que posibilitó una mayor adsorción de As(V) en este último caso. Se presenta un poco más adelante que la adsorción de As(V), presente en soluciones acuosas ácidas fundamentalmente con iones arseniatos, AsO_4^{3-} , y en menor grado como arsenitos AsO_3^{3-} , se incrementa junto con el aumento de la masa de adsorbente empleada en el experimento.

A continuación, se realizaron experimentos de adsorción de los mismos iones, pero utilizando el silicato de calcio magnetizado pero modificado con hierro, FeNanoCSH. En la Figura 17 se presentan los resultados alcanzados en la remoción de Cu(II), Cd(II) y As(V), empleando los silicatos de calcio nanoestructurado modificados con Fe(III) y magnetizados tanto con Fe_3O_4 comercial como con la sintetizada en este estudio.

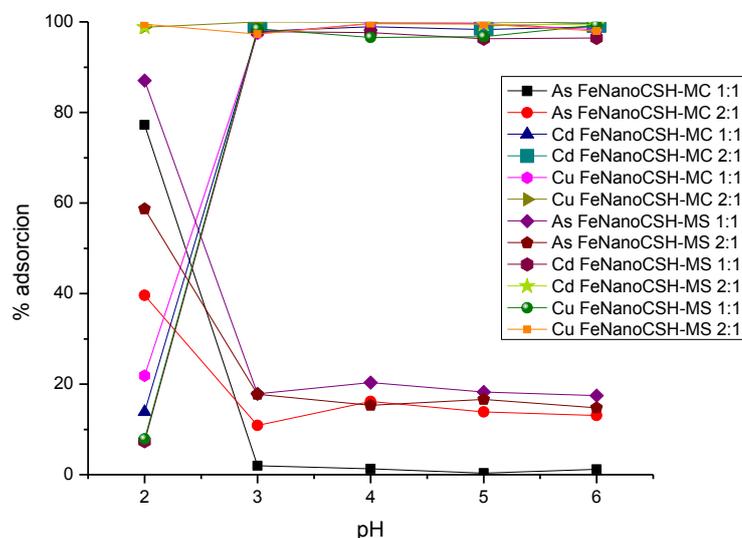


Figura 17. Adsorción de Cu(II), Cd(II) y As(V) con FeNanoCSH-MS y FeNanoCSH-MS en función del pH inicial de la solución acuosa tratada

Se desprende de la Figura 17, que en general, i) la modificación con Fe(III) no afecta la excelente remoción de Cu(II) y Cd(II) en todo el rango de pH estudiado, probablemente explicando su adsorción mediante la formación de los hidróxidos respectivos y/o mediante intercambio catiónico con los iones Ca o Fe del adsorbente silicatado. ii) Por otra parte, si se observa una poco mayor remoción de iones arseniatos al emplear estos adsorbentes modificados con hierro, en particular cuando se empleó el FeNanoCSH-MS o FeNanoCSH-MS 2:1, es decir cuando el adsorbente poseía una mayor proporción de silicato respecto a magnetita. iii) A pesar de lo anterior, todos los adsorbentes presentaron suficiente magnetización (entre 30 y 63 emu/g), lo que permitió su separación empleando el imán de neodimio. iv) No se observaron

diferencias notables en los adsorbentes magnetizados con ambos tipos de magnetita.

v) Sin embargo, más que una mayor adsorbilidad hacia estos iones, los FeNanoCSH-MC(S) presentaron una mayor insolubilidad del producto adsorbido, mediante la formación de sales dobles de Ca y Fe e hidróxidos dobles de Cu y/o Cd con Fe, lo que facilita su separación incluso no magnética.

Se efectuaron además un conjunto de experimentos de adsorción en *batch* variando la masa de adsorbente. Para ello se utilizaron 25 mL de soluciones acuosas cuyo pH inicial variaba entre 2,0 y 3,0. En los experimentos realizados con NanoCSH-MC y NanoCSH-MS se emplearon soluciones acuosas iniciales que contenían una concentración 106 mg/L para Cu^{+2} , 53 mg/L de Cd^{+2} , y de 40 mg/l de As(V), durante 2 h en el agitador orbital a 125 rpm. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 18.

A su vez, en la Figura 19 se presentan los resultados obtenidos al variar la masa de los adsorbentes modificados con Fe(III), y magnetizados tanto con la magnetita comercial como con la sintetizada, FeNanoCSH-MC y FeNanoCSH-MS.

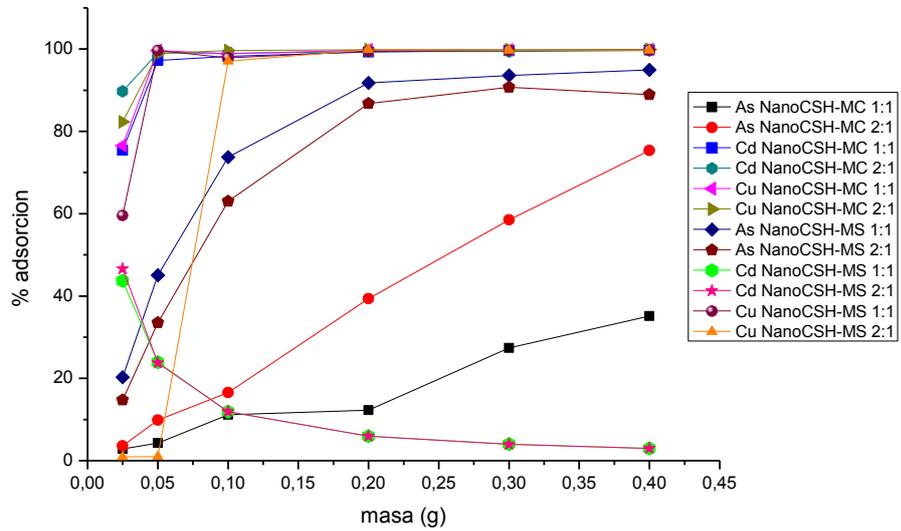


Figura 18. Adsorción de Cu(II), Cd(II) y As(V) con NanoCSH-MC y NanoCSH-MS en función de la masa de adsorbente

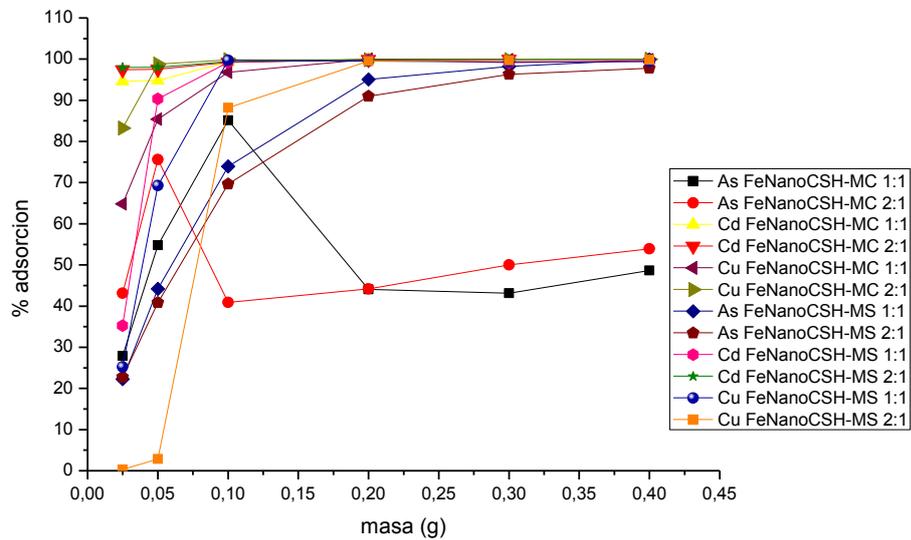


Figura 19. Adsorción de Cu(II), Cd(II) y As(V) con FeNanoCSH-MC y FeNanoCSH-MS en función de la masa de adsorbente

Se aprecia en ambas figuras que en general la adsorción de los diversos iones aumenta a medida que aumenta la cantidad de adsorbente disponible, hecho coherente con una mayor disponibilidad de sitios activos de adsorción. Se mantiene al igual que en los experimentos anteriores, que la adsorción de Cu(II) y Cd(II) es muy alta, incluso cuando se utilizaron cantidades menores de los adsorbentes. Respecto a la adsorción de iones arseniatos, efectivamente su adsorción aumentó al incrementar la masa de adsorbente y los sitios de adsorción disponibles, alcanzándose bajo ciertas condiciones rendimientos de adsorción por sobre el 70 %. En este sentido, se observa en ambas figuras también lo siguiente:

- a) Se lograron mejores resultados al utilizar los adsorbentes magnetizados con Fe_3O_4 sintetizada en el laboratorio respecto a la magnetita comercial, hecho coherente con la un tanto mayor área superficial (BET) determinada con el producto sintetizado.
- b) Se observa también una adsorción de As(V) levemente mayor al emplear el adsorbente modificado con Fe(III) respecto a los no modificados, confirmando que esta modificación beneficia la remoción de especies arsenicales, al formarse sales dobles del tipo arseniatos de Ca y Fe, muy insolubles, tal como se intenta hacer al disponer en tranques de relaves iones arseniatos y arsenitos con cal (CaO) y óxidos de hierro.
- c) Se observan también en ambas figuras, en particular para la adsorción de AsO_4^{3-} , que al emplear los adsorbentes NanoCSH-MC(S) 2:1, es decir, con una mayor fracción de silicato respecto a magnetita, se obtuvieron grados de adsorción mayores, al disponer de una mayor cantidad de adsorbente

con mayores sitios activos de adsorción, sin perder un grado de magnetización suficiente para asegurar una buena separación del adsorbente cargado en iones metálicos de las fases acuosas resultantes.

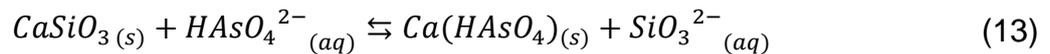
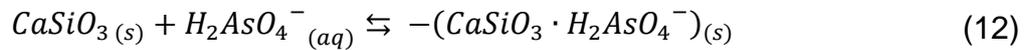
Estos experimentos, en los cuales se varía la masa de adsorbente en el tratamiento de soluciones acuosas que contienen determinadas concentraciones de los iones a remover, permiten determinar la “capacidad de carga de adsorción”, q , que representa un valor comparativo entre diferentes adsorbentes o compara la adsorción de un adsorbente hacia diferentes especies iónicas a remover. Normalmente este valor se expresa en *mg especie removida/g adsorbente*, aunque también se puede expresar en *mmol de especie adsorbida/ g de adsorbente* utilizado. Analizando los resultados expuestos en las Figuras 18 y 19, se puede determinar las máximas capacidades de adsorción en las condiciones de acidez en que se realizaron los experimentos. Para Cu(II) se determinaron capacidades de carga variables entre 65 y 80 mg Cu(II)/g para los adsorbentes NanoCSH-MS(C) y FeNanoCSH-MS(C). En el caso de Cd(II) se obtuvieron valores de q variables entre 35 y 45 mg Cd(II)/g de los adsorbente NanoCSH-MS(C) y FeNanoCSH-MS(C) y entre 4 y 17 mg/As(V)/g de los mismos adsorbentes. Es claro una mayor selectividad de estos adsorbentes hacia los cationes Cu(II) y Cd(II) respecto a los iones arseniatos, debido muy probablemente a una mucha mayor posibilidad de adsorber las especies catiónicas mediante intercambio catiónico con los átomos de calcio o hierro o mediante la formación de los sólidos hidroxilados a partir de los numerosos grupos oxidrilos del adsorbente, tanto de los OH⁻ enlazados a los átomos de Ca o Fe

o a los de los grupos polisilanoles del adsorbente, tal como se observa en la Figura 16. Estas capacidades de carga de Cu(II) y Cd(II) son bastante altas y comparables a las obtenidas en trabajos anteriores.

En el rango de acidez en que fueron realizados los experimentos, por sobre pH 2,0 para evitar la disolución del adsorbente, la adsorción de iones arseniatos fueron claramente menores. A pesar de que por sobre pH 2 la especies predominantes de As(V) son H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} , la adsorción de iones metálicos es preferente. Sin embargo, los resultados de adsorción de As(V) son mejorables, particularmente al aumentar la presencia de Fe(III) en el medio o con silicatos de calcio modificados con una mayor fracción de Fe(III), en los cuales hemos llegado a determinar en condiciones óptimas, valores de q cercanos a 55 mg As(V)/g adsorbente [46]. En un medio medianamente oxidante, predominan las formas oxidadas del arsénico, As (V), presentándose mayoritariamente como especies aniónicas. Sin embargo, a medida que aumenta el pH de la fase acuosa, estas especies se van hidroxilando y formando especies básicas, por lo que su adsorción también se reduce.

La adsorción de los iones arseniatos en estos adsorbentes ocurriría en un proceso de varias etapas: a) una primera etapa de difusión de las especies aniónicas en solución hacia la superficie del adsorbente, b) una segunda etapa de adsorción en el silicato de los arseniatos mediante atracción electrostática, c) liberando finalmente iones del tipo SiO_3^{2-} a la solución mediante intercambio aniónico. En las ecuaciones 12 y 13 se ilustra el intercambio aniónico de arseniatos. La ecuación 12 representa la adsorción

de los iones arseniatos en la superficie del adsorbente y la ecuación 13 la del intercambio aniónico con los iones silicatos propiamente tal.



Es decir, serían los átomos de calcio los que actuarían como sitios de enlace para la remoción de los iones arseniatos. Los adsorbentes silicatados actuarían generando un efecto buffer (tampón), manteniendo el pH estabilizado en una zona básica generando precipitados muy estables e insolubles, los cuales serían más fáciles de separar y aglomerar en torno a los magnetos, comparados con la dificultad de separar precipitados generados con CaO, NaOH o Na₂CO₃. Ca₃(AsO₄)₂, y arseniatos de calcio y hierro, (Ca)₃(Fe)(AsO₄)₃ poseen valores de constantes de productos de solubilidad (Kps) a 25°C de 6,8.10⁻¹⁹ y 5,8.10⁻²¹ respectivamente [55], hecho que comprueba su alta insolubilidad, particularmente la sal doble de calcio y hierro. Mientras más insoluble es la sal de calcio del anión adsorbido, más estable es, propiciando una mayor adsorción y una menor redisolución en el refino resultante.

4.3.2 Cinética de adsorción de iones removidos

El propósito práctico de esta Memoria reside en la aplicación de los adsorbentes sintetizados y caracterizados en el tratamiento de aguas ácidas de mina o en aguas residuales industriales (riles) contaminadas. El mecanismo de adsorción que rige el proceso de tratamiento de aguas ácidas

de mina es un proceso complejo e involucra necesariamente 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. Una vez realizados los experimentos exploratorios de cinética de adsorción, se procedió a analizar los resultados experimentales obtenidos relativos al avance de la adsorción de las diferentes especies iónicas con los adsorbentes en función del tiempo, mediante los modelos de *pseudo-primer-orden* y *pseudo-segundo-orden*. Estos modelos permiten determinar parámetros como constantes de velocidad de adsorción y capacidades de carga máxima de los adsorbentes. El prefijo *pseudo* diferencia este tipo de modelos, respecto de los modelos convencionales de cinéticas químicas, y relacionan la desaparición de los sitios activos disponibles 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)*** corresponde a un modelo desarrollado por Lagergren en 1898 [56], el cual está basado en la capacidad del sólido y considera la velocidad de saturación en función de la cantidad de sitios activos desocupados en el adsorbente, quedando representado por la siguiente ecuación:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (14)$$

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

$$q_t = q_e(1 - e^{(-k_1 \cdot t)}) \quad (15)$$

A su vez, el modelo de **pseudo-segundo-orden (PSO)**, establece que la velocidad de adsorción depende del número de sitios activos disponibles para la adsorción elevado a la segunda potencia, tal como queda expresado mediante la siguiente ecuación:

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

Integrando y reordenando la ecuación anterior entre los límites $t = 0$; $q_t = 0$ y a $t=t$; $q_t = q_e$, se obtiene la ecuación siguiente:

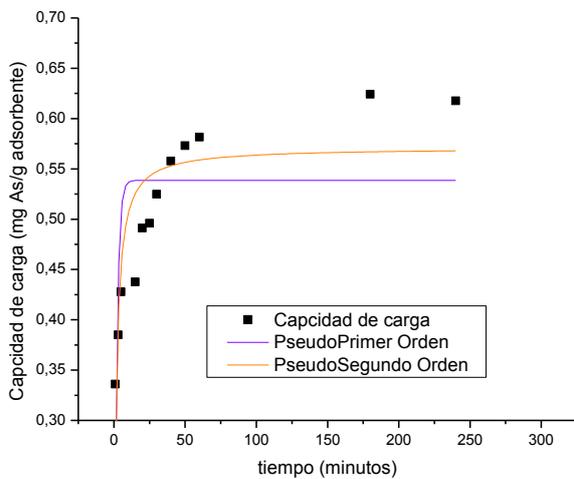
$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k \cdot t}{1 + q_e \cdot k \cdot t} \quad (17)$$

Donde q_t en [mmol/g] es la cantidad molar del metal adsorbido por gramo de adsorbente a un tiempo cualquiera t (min), q_e en [mmol/g] es la cantidad molar de los iones metálicos adsorbidos en condiciones de equilibrio y k representa la constante cinética de adsorción del modelo expresada en [g adsorbente/mmol].

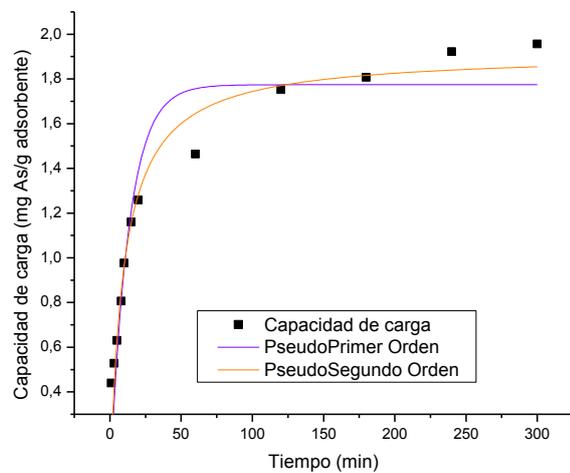
Ambos modelos cinéticos de **pseudo-orden** dependen no sólo de la estequiometría de la reacción, sino también dependen del tamaño de partícula y la dosis del adsorbente, la velocidad de agitación en el proceso y de la concentración del adsorbato y la difusión del adsorbato hacia el adsorbente [57].

Considerando las tres especies consideradas en este estudio (Cu(II), Cd(II), As(V)) y la diversidad de adsorbentes sintetizados en este estudio, es decir, los magnetizados con Fe₃O₄ comercial o sintética, los modificados con Fe(III) o no, y en todos los casos anteriores, los preparados en proporciones silicato/magnetita 1:1 o 2:1, pasamos sólo a describir los resultados más generales y representativos de todos ellos. Se observa en general que en todos los casos la cinética de adsorción es muy rápida, lográndose valores de capacidades de carga q_{max} en breves minutos, mayor obviamente cuando mayor es el contenido del ion a remover en la solución acuosa, hecho que permite una mayor ocupación de los sitios activos de adsorción que ofrece una misma masa del adsorbente.

A modo de ejemplo, en la Figura 20 se presentan las curvas de cinética de adsorción de As(V) con NanoCSH-MC y en la Figura 21 la cinética de adsorción de Cu(II) empleando el adsorbente NanoCSH-MC, es decir ambos con los adsorbentes no modificados y magnetizados con magnetita comercial. En ambas figuras se presentan los resultados obtenidos, graficando en la ordenada la capacidad de carga q del ion expresada en $mg\ ion/g\ adsorbente$ y en la abscisa el tiempo del proceso. Es decir, los modelos cinéticos se aplicaron directamente, sin linealizarlos, sino mediante cálculo por iteración y empleando como parámetro de ajuste el valor de χ^2 . En las figuras las líneas continuas representan los valores calculados de q de acuerdo a los modelos utilizados en el ajuste de los valores experimentales.

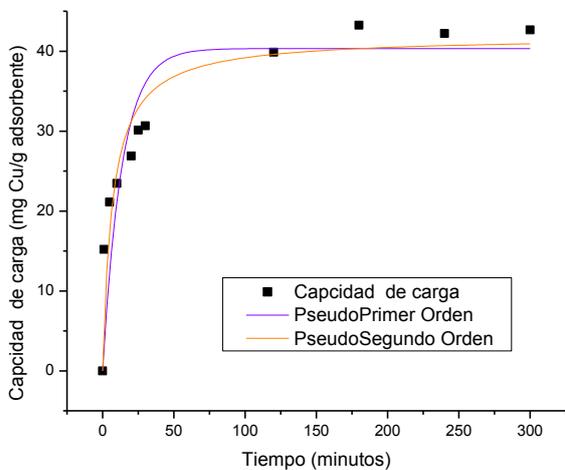


(a)

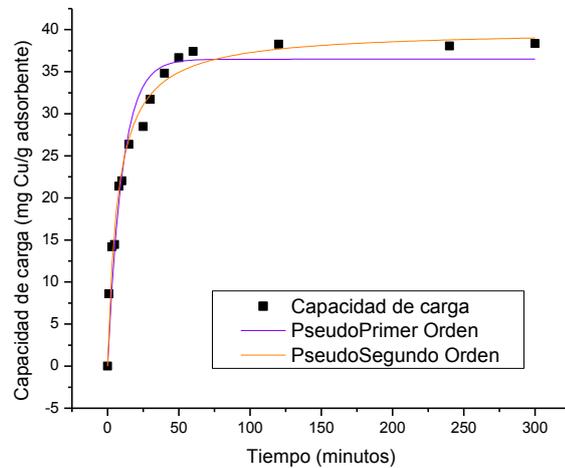


(b)

Figura 20. Cinética de adsorción de As(V) con (a) NanoCSH-MC 1:1 y (b) NanoCSH-MC 2:1



(a)



(b)

Figura 21. Cinética de adsorción de Cu(II) con (a) NanoCSH-MC 1:1 y (b) NanoCSH-MC 2:1

Se aprecia en ambas figuras 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, disminuyendo por tanto la velocidad del proceso [58]. En la Tabla 8 se presentan los parámetros calculados por el modelo en ambos casos incluido el error experimental χ^2 que representa la diferencia o desviación entre el valor de q experimental medido y el calculado por el modelo. A menor valor de este estadígrafo mayor es el ajuste del modelo.

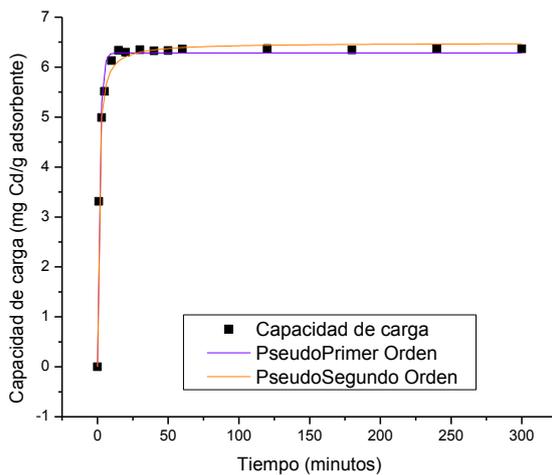
Tabla 8. Parámetros del modelo cinético de pseudo primer y pseudo segundo orden aplicado a NanoCSH-MC

Pseudo-primero orden	Analito	Adsorbente (mg)	k (min ⁻¹)	q _{calc}	χ^2
NanoCSH-MC 1:1	As	400	0,555 ± 0,171	0,54	0,005
	Cu	50	0,074 ± 0,020	40,33	34,512
NanoCSH-MC 2:1	As	400	0,077 ± 0,011	1,77	0,029
	Cu	50	0,097 ± 0,012	36,49	7,675
Pseudo-segundo orden	Analito	Adsorbente (mg)	k (min ⁻¹)	q _{calc}	χ^2
NanoCSH-MC 1:1	As	400	1,345 ± 0,412	0,57	0,002
	Cu	50	0,003 ± 0,001	41,86	1,810
NanoCSH-MC 2:1	As	400	0,053 ± 0,009	1,92	0,013
	Cu	50	0,004 ± 0,0004	39,94	3,110

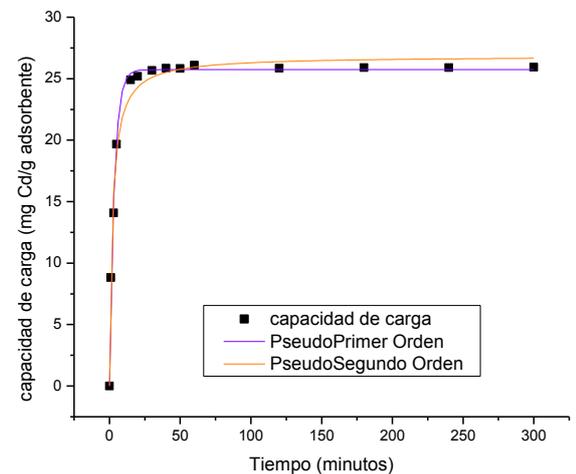
De las Figuras 20 y 21 y de los valores de la Tabla 8 se observa que es el modelo de pseudo-segundo-orden el que mejor explicó los resultados experimentales obtenidos. En ambos casos se obtuvieron menores valores de χ^2 constatando un bajo error entre los valores experimentales y los calculados por este modelo. Si bien se observan bajos valores calculados de las constantes cinéticas para todo el proceso, 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

En vista práctica, 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 la Figura 22 se presenta la cinética de adsorción de Cd(II) con NanoCSH-MS y la Figura 23 la cinética de adsorción As(V) con el adsorbente preparado con la magnetita sintetizada en el laboratorio, NanoCSH-MS. Se confirma un poco mejor ajuste con el modelo de pseudo-segundo-orden, no observándose mayores diferencias respecto a estos modelos con los adsorbentes preparados con magnetita comercial. En la Tabla 9 se presentan los parámetros calculados por los modelos cinéticos.



(a)



(b)

Figura 22. Cinética de adsorción de Cd(II) con (a) NanoCSH-MS 1:1 y (b) NanoCSH-MS 2:1

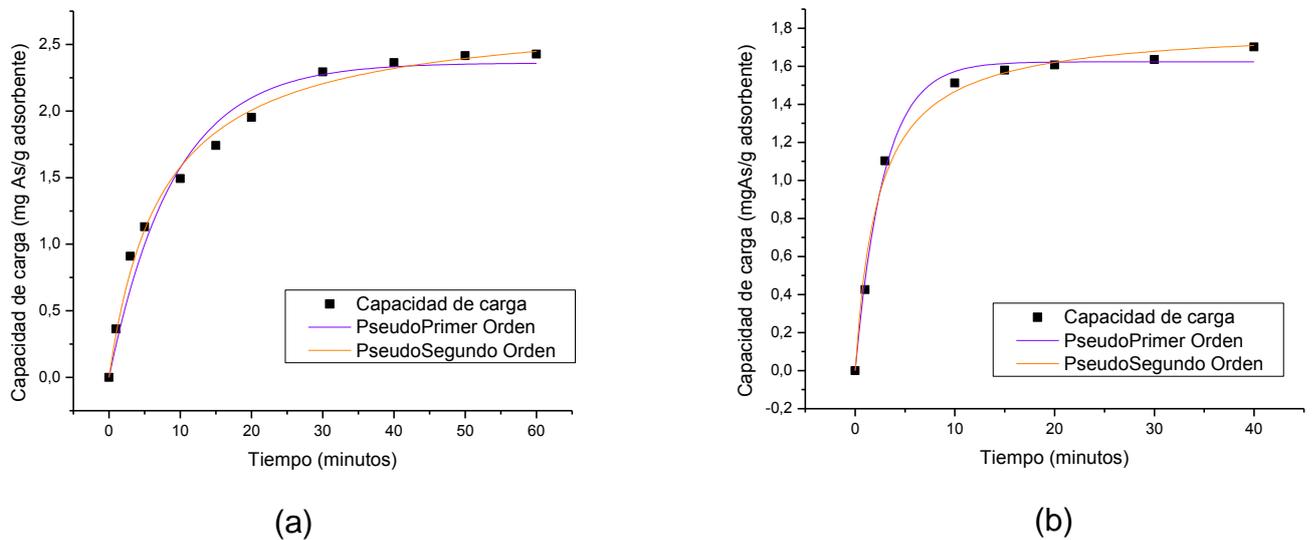
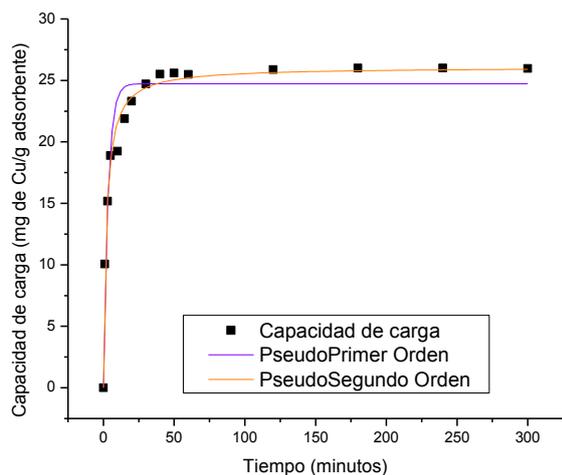


Figura 23. Cinética de adsorción de As(V) con (a) nano CSH-MS 1:1 y (b) nano CSH-MS 2:1

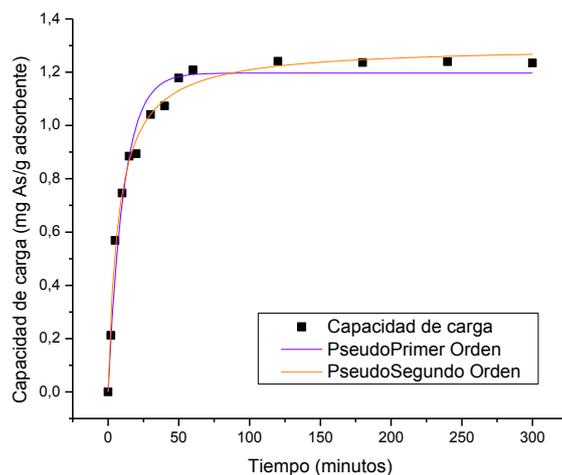
Tabla 9. Parámetros del modelo cinético de pseudo-primer y pseudo-segundo-orden aplicado a NanoCSH-MS

Pseudo-primer orden	Analito	Adsorbente (mg)	k (min ⁻¹)	q _{calc}	χ ²
NanoCSH-MS 1:1	As	200	0,110 ± 0,012	2,26	0,02
	Cd	200	0,610 ± 0,003	6,29	0,04
NanoCSH-MS 2:1	As	300	0,347 ± 0,027	1,62	0,003
	Cd	200	0,389 ± 0,045	25,7	0,60
Pseudo-segundo orden	Analito	Adsorbente (mg)	k (min ⁻¹)	q _{calc}	χ ²
NanoCSH-MS 1:1	As	200	0,049 ± 0,005	2,75	0,005
	Cd	200	0,170 ± 0,001	6,49	0,02
NanoCSH-MS 2:1	As	300	0,238 ± 0,037	1,81	0,004
	Cd	200	0,019 ± 0,009	26,84	0,69

Finalmente en las siguientes figuras se presentan curvas de cinética de adsorción obtenidas empleando los adsorbentes modificados con Fe(III) y magnetizados con Fe₃O₄ sintetizada en el laboratorio. La Figura 24 muestra la cinética de adsorción de Cu(II) con FeNanoCSH-MS 1:1 y la cinética de



(a)



(b)

Figura 24. Cinética de adsorción (a) de Cu(II) con FeNanoCSH-MS 1:1 y (b) de As(V) con FeNano CSH-MS 1:1

adsorción de As(V) con FeNanoCSH-MS 1:1. En la Tabla 10 se presentan complementariamente los parámetros calculados por los modelos cinéticos.

Tabla 10. Parámetros del modelo cinético de pseudo-primer y pseudo-segundo-orden aplicado a FeNanoCSH-MS

Pseudo-primer orden	Analito	Adsorbente (mg)	k (min ⁻¹)	q _{calc}	χ ²
FeNanoCSH-MS 1:1	As	400	0,090 ± 0,008	1,20	0,004
	Cu	100	0,305 ± 0,046	24,7	3,72
Pseudo-segundo orden	Analito	Adsorbente (mg)	k (min ⁻¹)	q _{calc}	χ ₂
FeNanoCSH-MS 1:1	As	400	0,104 ± 0,009	1,30	0,001
	Cu	100	0,019 ± 0,002	26,1	0,82

Al igual que en los casos anteriores, se observa en todos los casos un mejor ajuste de los datos experimentales obtenidos con el modelo de pseudo-segundo-orden, respecto al de pseudo-primer-orden, empleando como parámetro de comparación el valor de χ^2 , válido para ajustar ecuaciones no-lineales como son las de los modelos cinéticos. Igualmente, se observa en todos ellos una muy rápida cinética de adsorción, alcanzándose en breves minutos los valores de capacidad máxima de carga de adsorción, coincidiendo

los valores máximos de q_e experimentales medidos con los calculados por el modelo de pseudo-segundo-orden. Dado que es el modelo de *pseudo-segundo-orden* el cual mejor explica los resultados experimentales, confirmaría 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.

4.3.3 Equilibrio de adsorción de las especies iónicas removidas

Toda investigación relacionada con la síntesis de nuevos materiales adsorbentes de aplicación industrial, requiere necesariamente además de su preparación y caracterización y la realización de experimentos preliminares de adsorción, de realizar experimentos exploratorios de equilibrio de adsorción. El objetivo es por un lado poder acercarse a interpretar el mecanismo de adsorción, pero además poder recabar información fundamental para poder escalar el proceso a escala piloto e industrial.

Estos experimentos de equilibrio de adsorción se realizaron de acuerdo a lo descrito en la sección 3.4 de esta Memoria. Sus resultados se analizaron empleando diferentes modelos de isothermas de adsorción, incluyendo los modelos clásicos de Langmuir, Freundlich, y los modelos híbridos de Redlich-Peterson y el modelo Híbrido Langmuir-Freundlich.

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 en una monocapa.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (18)$$

donde q representa la concentración de la especie adsorbida expresada en [mmol/g adsorbente], K_L el coeficiente de afinidad expresado en [L/mmol] constante que en la práctica aumenta con el aumento de la interacción de las moléculas. A su vez $q_{m\acute{a}x}$ representa la máxima capacidad de adsorción de la monocapa en [mmol/g adsorbente] y C_{eq} la 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, 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, representado por la siguiente ecuación:

$$q_e = K_F \cdot C_{eq}^{\frac{1}{n_F}} \quad (19)$$

donde q_e representa la concentración de la especie adsorbida en el adsorbente en [mmol/g], K_F es el coeficiente de Freundlich expresado en [mmol^{1-1/n} g⁻¹ L^{1/n}], n_F el coeficiente exponencial de Freundlich [-], C_{eq} la concentración del analito en el refino y K_F y n son constantes que dependen de la temperatura, del adsorbente empleado y de la sustancia a adsorber.

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:

$$q_e = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + \alpha_{RP} \cdot C_e^{g_{RF}}} \quad (20)$$

donde K_{RP} representa la constante del modelo Redlich-Peterson en [L/mmol], C_e la concentración residual de la especie a adsorber en el refino [mmol/L], q_e la concentración en el equilibrio [mmol/g], α_{RP} otra constante expresada en [L/mmol] y 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 Henry [59].

Por último, el **modelo híbrido de Langmuir-Freundlich** corresponde a un modelo semi empírico que incorpora características de ambas isotermas, este se presenta de la siguiente forma:

$$q_e = \frac{q \cdot K_{LF} \cdot C_e^{\frac{1}{n}}}{1 + K_{LF} \cdot C_e^{\frac{1}{n}}} \quad (21)$$

Donde q_e es la cantidad adsorbida en el equilibrio y q es la adsorción máxima [mmol/g], K_{LF} es la constante de Langmuir-Freundlich [(L/mmol)^{1/n}], C_e la concentración en equilibrio [mmol/L] y n corresponde a un parámetro de homogeneidad [60]. En caso de una superficie homogénea (n=1) el modelo responde a Langmuir, mientras que a concentraciones bajas predomina el modelo de Freundlich [61].

El análisis de los resultados experimentales obtenidos y su correspondiente ajuste a las diferentes isotermas de equilibrio en esta sección presentada,

permiten indicar que en general en la mayoría de los casos, fueron los modelos híbridos de adsorción, los que mejor explicaron los datos experimentales observados. En particular el modelo híbrido de Langmuir-Freundlich, pero también el modelo de Redlich-Peterson, tal como se observa a modo de ejemplo en las Figuras 25, 26 y 27. En la Figura 25 se presenta la isoterma de adsorción de Cu(II) con el adsorbente preparado con la magnetita sintetizada, NanoCSH-MS 1:1. En la Tabla 11 se presentan los parámetros obtenidos de las diferentes isotermas de equilibrio en estos experimentos.

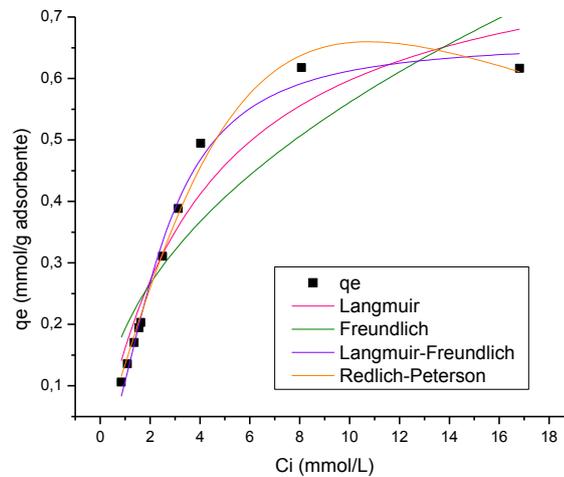


Figura 25 Isotherma de equilibrio de adsorción para Cu(II) con NanoCSH-MS 1:1

Tabla 11 Parámetros de las isotermas de equilibrio de adsorción de Cu(II) para NanoCSH-MS 1:1

Adsorbente	Modelo	q_m (mmol/g)	K_L (L/mmol) K_F (mmol/L) K_{RP} (L/mmol) K_{LF} (L ^{1/n} /mmol ^{1/n})	g	α_{RP}	χ^2
				n		
nano CSH-MS 1.1	Langmuir	0,85	0,23	-	-	2,6E-03
	Freundlich	-	0,19	2,15	-	7,1E-03
	Redlich-Peterson	-	0,017	1,81	0,14	3,7E-04
	Langmuir-Freundlich	0,66	0,19	0,55	-	4,9E-04

A su vez, en la Figura 26 y en la Tabla 12 se presentan los resultados obtenidos en el estudio del equilibrio de adsorción de Cd(II) con NanoCSH-MC 1:1

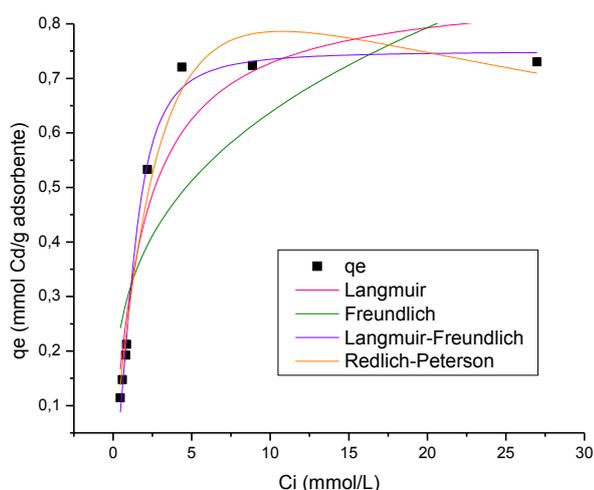


Figura 26 Isoterma de equilibrio de adsorción para Cd(II) con NanoCSH-MC 1:1

Tabla 12 Parámetros de las isotermas de equilibrio de adsorción de Cd(II) con NanoCSH-MC

Adsorbente	Modelo	q_m (mmol/g)	K_L (L/mmol) K_F (mmol/L) K_{RP} (L/mmol) K_{LF} (L ^{1/n} /mmol ^{1/n})	g	A_{RP}	χ^2
			n			
nano CSH-MC 1.1	Langmuir	0,87	0,50	-	-	6,0E-03
	Freundlich	-	0,308	3,169	-	2,0E-02
	Redlich-Peterson	-	0,147	1,306	0,312	2,0E-03
	Langmuir-Freundlich	0,749	0,586	0,518	-	6,5E-04

Finalmente, en la Figura 27 y la Tabla 13 se presentan los resultados de equilibrio de adsorción de Cd(II) pero empleando ahora el adsorbente magnetizado modificado con Fe(III), FeNanoCSH 2:1

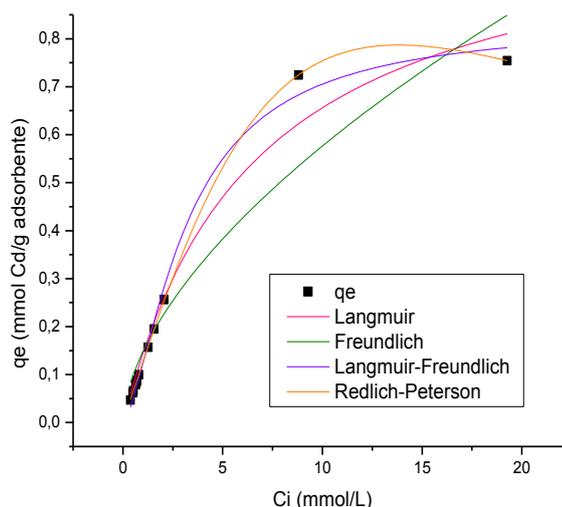


Figura 27 Isoterma de equilibrio de adsorción para Cd(II) con FeNanoCSH-MC 2:1

Tabla 13 Parámetros de las isotermas de equilibrio de adsorción de Cd(II) usando FeNanoCSH-MC

Adsorbente	Modelo	q_m (mmol/g)	K_L (L/mmol) K_F (mmol/L) K_{RP} (L/mmol) K_{LF} (L ^{1/n} /mmol ^{1/n})	g n	A_{RP}	χ^2
Fe nano CSH-MC 2.1	Langmuir	1,08	0,15	-	-	1,6E-03
	Freundlich	-	0,15	1,69	-	5,4E-03
	Redlich-Peterson	-	0,01	1,81	0,13	3,9E-06
	Langmuir-Freundlich	0,84	0,17	0,67	-	4,9E-04

En las tres figuras, las líneas continuas representan los valores calculados por los respectivos modelos de equilibrio de adsorción. Se observa en ellas que efectivamente, son los modelos híbridos, en particular el de Langmuir-Freundlich el que mejor ajusta los valores experimentales obtenidos. Esto se manifiesta a) por el menor valor obtenido para χ^2 que representa la diferencia

entre el dato experimental y el calculado por el modelo respectivo. A su vez, b) se observa que los valores calculados por el modelo Langmuir-Freundlich para q_{\max} son muy cercanos a los valores experimentales obtenidos, respecto a los estimados por el modelo teórico de Langmuir. Es decir, desde un punto de vista termodinámico, el equilibrio de adsorción de los iones estudiados podría ser explicado por un mecanismo combinado que considera un modelo teórico (Langmuir) y un modelo empírico (Freundlich), en base a una adsorción no necesariamente en una monocapa de moléculas adsorbidas y a que no todos los sitios de adsorción poseen calores de adsorción iguales. Mientras más ideal es la solución acuosa tratada, más debiera acercarse a un modelo de Langmuir, a su vez, mientras más compleja es la fase acuosa contactada, propia de soluciones reales, más debiera acercarse a un modelo de Freundlich. No se obtuvieron resultados de equilibrio de adsorción de As(V) explicables mediante los modelos indicados, estudio que será desarrollado con detención en un próximo estudio.

5 CONCLUSIONES

De la información obtenida en esta memoria de Título, se puede concluir que en general tanto la hipótesis planteada como el objetivo general y los objetivos específicos propuestos se cumplieron.

- 1) Se logró sintetizar eficientemente los siguientes adsorbentes: silicato de calcio nanoestructurado sin modificar, magnetizado con magnetita comercial (NanoCSH-MC) y con magnetita sintetizada en este estudio (NanoCSH-MS), ambos preparados a su vez en las proporciones silicato:magnetita 1:1 y 2:1. Además se sintetizaron los siguientes compósitos: silicato de calcio nanoestructurado modificado con Fe(III), magnetizado con magnetita comercial (FeNanoCSH-MC) y con magnetita sintetizada en este estudio (FeNanoCSH-MS), ambos también preparados a su vez en las proporciones silicato:magnetita 1:1 y 2:1.
- 2) La preparación de todos los adsorbentes resultó ser sencilla, eficiente y reproducible. La síntesis de la magnetita preparada en el laboratorio presentó un rendimiento superior al 90% y en la síntesis de los distintos adsorbentes, es posible estimar rendimientos superiores al 65 %.
- 3) Los resultados de los análisis mediante difracción de rayos X, evidenciaron que los adsorbentes estaría constituido por un núcleo cristalino más oscuro correspondiente a magnetita, rodeado de capas amorfas de CaSiO_3 . Micrográficas SEM y TEM indicaron que se obtienen partículas variables entre 20-80 nm, claramente clasificables como nanomateriales al ser preparados con la magnetita preparada en laboratorio , y de un tamaño de partícula variable entre 80-190 nm para

los adsorbentes preparados con la magnetita comercial, es decir en el rango superior para ser clasificada como nanomaterial, o abiertamente fuera de él, pero con una forma esférica más definida y con una clara tendencia a la aglomeración de ellas.

- 4) Los análisis mediante porosimetría BET indicaron que la magnetita comercial posee una superficie BET mucho menor a la sintetizada en el laboratorio, y que todos los compósitos adsorbentes preparados, y magnetizados con ambos tipos de Fe_3O_4 , modificados o no con Fe(III) , presentaron áreas superficiales del orden de 20-70 m^2/g , volúmenes de poro en torno a 0,13-0,38 cm^3/g y diámetros de poro entre 2 y 9 nm, confirmando que corresponden a materiales silicatados nanoestructurados. De las isotermas de adsorción/desorción obtenidas mediante intrusión de N_2 para todos los adsorbentes preparados, se observa que las curvas de desorción coinciden con las de adsorción, indicando que la intrusión del gas no altera la estructura porosa del adsorbente, lo que permitiría usar estos compuestos en ciclos repetitivos de adsorción/desorción. Las curvas de magnetismo indicaron que todos los adsorbentes preparados corresponden a materiales con propiedades magnéticas, midiéndose valores de saturación magnética variables entre 31,4 y 63,7 emu/g , suficientes para asegurar una completa separación de ellos de las soluciones acuosas refinadas obtenidas tras la adsorción. Los adsorbentes sintetizados van perdiendo propiedades magnéticas a medida que aumenta la fracción de silicatos en ellos y disminuye la de magnetita.

- 5) La caracterización química de los adsorbentes permitió evidenciar la incorporación de hierro en los silicatos modificados con este metal. Pruebas de estabilidad química indicaron que los adsorbentes en general son estables en condiciones de acidez de pH mayor a 3,0.
- 6) Los resultados de los experimentos de adsorción indicaron que la adsorbilidad de los diferentes iones resultó ser bastante similar al emplear los adsorbentes sintetizados con la magnetita comercial como con la sintetizada en el laboratorio, modificados o no con Fe(III). Se observa en el rango de pH estudiado, una adsorción prácticamente cuantitativa de Cu(II) y Cd(II), independiente de la acidez de la fase acuosa contactada. Todos los sólidos formados fueron separados muy fácilmente de la solución refino resultante con el magneto de neodimio. El mecanismo de adsorción se basaría en la formación del respectivo hidróxido con los grupos silanoles de los silicatos o vía intercambio catiónico entre el metal adsorbido con los átomos de Ca del adsorbente. Se observó una menor adsorción de As(V) respecto a Cu y Cd, la cual fue incrementada al efectuar pruebas con una cantidad suficiente de adsorbente que contienen un número mayor de sitios activos disponibles para la adsorción. La adsorción de iones arseniatos ocurriría mediante un mecanismo combinado de formación de pares iónicos e intercambio aniónicos con los iones SiO_3^{2-} del adsorbente. El adsorbente modificado con Fe(III) beneficia la remoción de especies arsenicales, al formarse sales dobles del tipo arseniatos de Ca y Fe, muy insolubles y estables de disponer en tranques de relaves.

- 7) Los estudios de equilibrio de adsorción indicaron que en general los resultados experimentales pueden ser ajustados de mejor forma por el modelo híbrido de Langmuir-Freundlich y en menor grado por el híbrido de Redlich-Peterson. Los resultados experimentales de cinética de adsorción se ajustaron mejor a un modelo cinético de *pseudo-segundo-orden*.

BIBLIOGRAFÍA

1. D. G. Sfakianakis, E. Renieri, M. Kentouri, A. M. Tsatsakis, Effect of heavy metals on fish larvae deformities: A review. *Environmental Research* **137**, 246-255 (2015).
2. M. S. Schorr, J. C. Backer, Localized Effects of Coal Mine Drainage on Fish Assemblages in a Cumberland Plateau Stream in Tennessee. *Journal of Freshwater Ecology* **21**, 17-24 (2006).
3. A. Akcil, S. Koldas, Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production* **14**, 1139-1145 (2006).
4. S. Tripathy, S. Equeenuddin, Hydrogeochemical characteristics of acid mine drainage and water pollution at Makum Coalfield, India. *Journal of Geochemical Exploration*, **105**, 75-82 (2010).
5. E. Macingova, A. Luptakova, Recovery of Metals from Acid Mine Drainage. *Chemical Engineering Transactions* **28**, 110-114 (2012).
6. K. B. Hallberg, New perspectives in acid mine drainage microbiology. *Hydrometallurgy* **104**, 448-453 (2010).
7. C. Blodau, A review of acidity generation and consumption in acidic coal mine lakes and their watersheds. *Science of The Total Environment* **369**, 307-332 (2006).
8. Y. T. Chen *et al.*, Biogeochemical processes governing natural pyrite oxidation and release of acid metalliferous drainage. *Environmental Science Technology* **48**, 5537-5545. (2014).
9. Y. Han, S. Youm, C. Oh, Y. Cho, J. S. Ahn, Geochemical and ecotoxicological characteristics of stream water and its sediments affected by acid mine drainage. *Catena* **148**, 52-59 (2017).
10. A.-M. Pierre Louis *et al.*, Effect of phospholipid on pyrite oxidation and microbial communities under simulated acid mine drainage (AMD) conditions. *Environmental Science Technology* **49**, 7701-7708. (2015).
11. Y. Ouyang, Y. Liu, R. Zhu, F. Ge, Pyrite oxidation inhibition by organosilane coatings for acid mine drainage control. *Minerals Engineering* **72**, 57-64 (2015).
12. H. M. Anawar, Sustainable rehabilitation of mining waste and acid mine drainage using geochemistry, mine type, mineralogy, texture, ore extraction and climate knowledge. *Journal of Environmental Management* **158**, 111-121 (2015).
13. S. Modabberi, A. Alizadegan, Prediction of AMD generation potential in mining waste piles, in the sarcheshmeh porphyry copper deposit. *Environmental Monitoring and Assessment* **185**, 9077-9087 (2013).
14. S. Castillo, A. C., A. R., O. C., Estudio de elementos traza en embarazadas controladas en Hospital R.H. Glover, Chuquicamata: Relaciones con pérdida reproductiva y aparición de malformaciones congénitas. *Revista del Hospital Clínico Universidad de Chile* **6**, (1995).
15. X. Lin, R. Burns, G. Lawrance, Heavy metals in wastewater: the effect of electrolyte composition on the precipitation of cadmium (II) using lime and magnesia. *Water, Air an Soil Pollution* **165**, 131-152 (2005).

16. J. Duruibe, M. Ogwuegb, J. Egwurugwu, Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences*. **2**, 112-118 (2007).
17. S. Bent, K. Bohm, Copper induced liver cirrhosis in a 13-month-old boy. *Gesundheitswesen* **57**, 667-669 (1995).
18. H. Salem, E. Eweida, A. Farag, in *The international Conference for Environmental Hazaurdous Mitigation*. (Cairo University, Egipto, 2000), pp. 542-556.
19. B. Oghenerobor, G. Onolunose, D. Tomilola, Heavy metal pollutants in wastewater effluents: Sources, effects and remediation. *Advances in Bioscience and Bioengineering* **2**, 37-43 (2014).
20. Z. Aksu, Ü. Açikel, E. Kabasakal, S. Tezer, Equilibrium modelling of individual and simultaneous biosorption of chromium(VI) and nickel(II) onto dried activated sludge. *Water Research* **36**, 3063-3073 (2002).
21. "Decreto 90/2000, Norma de Emisión para la Regulación de Contaminantes Asociados a las Descargas de Residuos Líquidos a Aguas Marinas y Continentales Superficiales, Disposiciones Generales," Comision nacional del medio ambiente, ministerio general de la presidencia de la Republica de Chile (2000).
22. E.-T. Tolonen, A. Sarpola, T. Hu, J. Rämö, U. Lassi, Acid mine drainage treatment using by-products from quicklime manufacturing as neutralization chemicals. *Chemosphere* **117**, 419-424 (2014).
23. C. Zipper, J. Skousen, Passive Treatment of Acid Mine Drainage. *Virginia Cooperative Extension* **55**, (2018).
24. R. Gaikwad, R. Sapkal, S. V., Removal of Copper Ions from Acid Mine Drainage Wastewaters Using Ion Exchanges Technique: Factorial Design Analysis. *Journal of Water Resource and Protection* **2**, 984-989 (2010).
25. B. C. Ricci, C. D. Ferreira, A. O. Aguiar, M. C. S. Amaral, Integration of nanofiltration and reverse osmosis for metal separation and sulfuric acid recovery from gold mining effluent. *Separation and Purification Technology* **154**, 11-21 (2015).
26. A. Alkudhiri, N. Darwish, N. Hilal, Membrane distillation: A comprehensive review. *Desalination* **287**, 2-18 (2012).
27. F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management* **92**, 407-418 (2011).
28. T. Motsi, N. A. Rowson, M. J. H. Simmons, Kinetic studies of the removal of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing* **101**, 42-49 (2011).
29. D. De Agreda, F. López, F. Alguacil, Tecnología de membranas líquidas soportadas en la eliminación de metales de efluentes líquidos. *Revista de Metalurgia* **47**, 146-168 (2011).
30. W. S. Wan Ngah, L. C. Teong, M. A. K. M. Hanafiah, Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers* **83**, 1446-1456 (2011).

31. J. Marchese, F. Valenzuela, C. Basualto, A. Acosta, Transport of molybdenum with Alamine 336 using supported liquid membrane. *Hydrometallurgy* **72**, 309-317 (2004).
32. F. Valenzuela C. Fonseca; C. Basualto; O. Correa; C. Tapia; J. Sapag, Removal of copper ions from a waste mine water by a liquid emulsion membrane method. *Minerals Engineering* **18**, 33-40 (2005).
33. F. Valenzuela, C. Basualto; M. Poblete; J. Marchese; A. Ochoa; A. Acosta; J. Sapag, Extraction of Cadmium from Aqueous Solutions by Emulsion Liquid Membranes using a Stirred Transfer Cell Contactor. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **17**, 1347-1354 (2006).
34. V. Ide, Memoria de Título, "Síntesis de microcápsulas poliméricas adsorbentes y silicato de calcio nano-estructurado para su aplicación integrada en la extracción de cadmio(II) y cromo (VI) desde aguas contaminadas", Universidad de Chile, (2011).
35. S. Yañez, Memoria de Título, "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, (2012).
36. C. Basualto, P. Gonzales, A. Briso, K. Barrera, V. Ide, M. Araya, G. Montes-Atenas, F. Valenzuela., 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).
37. A. Briso, Tesis Magister, "Síntesis y caracterización de dióxidos 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, (2017).
38. L. Martorana, Memoria de Título, "Síntesis y caracterización de silicatos de calcio nano-estructurados modificados con Mg(II) y Fe(III) para su aplicación en la remoción de fosfatos y arseniatos desde aguas ácidas", Universidad de Chile, (2015).
39. K. Barrera, Tesis Magister, "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, (2016).
40. M. Michel, A study of application of chalsedonite as a manganese dioxide carrier. *Annals of Warsaw University of Life Sciences* **44**, 63-73 (2012).
41. C. A. Calderon Rosas, M. Franzreb, F. Valenzuela, W. H. Höll, Magnetic manganese dioxide as an amphoteric adsorbent for removal of harmful inorganic contaminants from water. *Reactive and Functional Polymers* **70**, 516-520 (2010).
42. A. Lopez, Memoria de Título, "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, (2014).

43. M. J. Cairns, T. Borrmann, W. H. Höll, J. H. Johnston, A study of the uptake of copper ions by nanostructured calcium silicate. *Microporous and Mesoporous Materials* **95**, 126-134 (2006).
44. A. Briso, G. Quintana, V. Ide, C. Basualto, L. Molina, G. Montes, F. Valenzuela, 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).
45. P. Gonzalez, Memoria de Títulos, " Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso IV con propiedades magnéticas y su aplicación como adsorbente en el tratamiento de drenajes ácidos de mina en Chile", Universidad de Chile, (2015).
46. K. Barrera, A. Briso, V. Ide, L. Martorana, G. Montes, C. Basualto, T. Borrmann, F. Valenzuela., Treatment of acidic mine drainage in an adsorption process using calcium silicate modified with Fe(III). *Hydrometallurgy* **172**, 19-29 (2017).
47. H. Boehm, The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry. *Angewandte Chemie* **92**, 896 (1979).
48. A. Naik, Fundamentos del microscopía electrónico y su aplicación en la investigación textil. *Boletín del Instituto de Investigación Textil y de Cooperación Industrial* **64**, 39-50 (1975).
49. R. Masciarelli, S. Stancich, F. Stopanni. "Distribución de macro y micro poros," 05 de Julio, 2018; https://www.frro.utn.edu.ar/repositorio/catedras/quimica/4_anio/ingenieria_reacciones/parte_2.pdf.
50. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, in *Adsorption by Powders and Porous Solids*. (Academic Press, London, 1999), pp. 93-115.
51. F. Rodríguez, Problemas más habituales en el uso de adsorción física como técnica de caracterización de sólidos mesoporosos. *Revista del grupo especializado de adsorción de la RSEQ* **0**, 5-16 (2010).
52. A. Rivera, J. Restrepo, M. Sanin, O. Patiño, Desarrollo de un magnetómetro de muestra vibrante. *Revista Colombiana de Física* **38**, 77-80 (2006).
53. D. Caruntu, G. Caruntu, C. O'Connor, Magnetic properties of variable-sized Fe₃O₄ nanoparticles synthesized from non-aqueous homogeneous solutions of polyols. *Journal of Physics D: Applied Physics* **40**, 5801-5809 (2007).
54. B. Fernández, "Ecotoxicología del arsénico: movilización en suelos y aguas, relevancia clínica y métodos de eliminación," Facultad de Farmacia, Universidad Complutense, (2015).
55. L. Yuri, *Handbook of analytical chemistry*. (MIR publishers, Moscow, 1975).
56. S. Lagergreen, About the Theory of so Called Adsorption of Soluble Substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* **24**, 1-39 (1898).

57. S. Azizian, Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science* **276**, 47-52 (2004).
58. K. L. Tan, B. H. Hameed, Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **74**, 25-48 (2017).
59. Y. S. Ho, Removal of Metal Ions from Sodium Arsenate Solution Using Tree Fern. *Process Safety and Environmental Protection* **81**, 352-356 (2003).
60. P. Janoš, J. Sypecká, P. Mičková, P. Kuráň, V. Pilařová, Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto untreated low-rank coal (oxihumolite). *Separation and Purification Technology* **53**, 322-329 (2007).
61. M. Havelcová, J. Mizera, I. Sýkorová, M. Pekař, Sorption of metal ions on lignite and the derived humic substances. *Journal of Hazardous Materials* **161**, 559-564 (2009).