

UCH - FC
Q. Ambiental
5640
C.1



**“MODIFICACION DE ZEOLITAS CHILENAS CON DETERGENTES
CATIÓNICOS PARA ABATIMIENTO DE ARSENICO EN RESIDUOS
INDUSTRIALES LÍQUIDOS”**

Seminario de Título

entregado a la

Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile

en cumplimiento parcial de los requisitos

para optar al título de

QUIMICO AMBIENTAL

CECILIA ANDREA VIDAL CRUZ

Director de Seminario de Título : Sr. CARLOS PINILLA DIAZ.

Profesor Patrocinante : Dr. ANDRES OLEA CARRASCO.

Octubre, 2005



FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

**INFORME DE APROBACIÓN
SEMINARIO DE TÍTULO**

Se informa a la escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile que el seminario de Título presentado por la alumna:

CECILIA ANDREA VIDAL CRUZ

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación del Seminario de Título como requisito para optar al título de Químico Ambiental.

Comisión

Director: Sr. Carlos Pinilla Díaz.....

Profesor Patrocinante: Dr. Andrés Olea Carrasco.....

Corrector: Dr. Marcela Urzúa.....

Corrector: Dr. Víctor Manríquez.....



Dedicatoria

Dedico este trabajo a mi familia con mucho amor, que desde lejos siempre me apoyó...



Para ustedes con amor.....



Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer al Sr. Carlos Pinilla mi director de tesis, quien guió mi trabajo y permitió que este fuera posible, por su apoyo incondicional y su buena disposición siempre, "gracias Carlos".

Quiero agradecer muy especialmente al profesor Andrés Olea, quien amablemente accedió a ser mi profesor patrocinante. A él, le agradezco su paciencia y su apoyo durante la ejecución de esta memoria.

Quiero agradecer al área Medio Ambiente de Fundación Chile, por el apoyo y la oportunidad de desarrollar en sus instalaciones este seminario de título y continuar mi formación junto a los profesionales que ahí trabajan. Muy principalmente quiero agradecer a Miguel Mardones, Director del Programa de Tecnologías Ambientales y Maria Elena Torres Jefe del proyecto FONDEF "Activación y modificación de zeolitas naturales para su aplicación al tratamiento de RILes".

Quiero agradecer al equipo de Tecnologías Ambientales por el apoyo dedicado, no solo durante el desarrollo de esta memoria sino al apoyo personal y la excelente disposición de mis compañeros de trabajo. Yuyo por su apoyo, Maca por su amistad, Jorge por su compañerismo, Gilda por su preocupación y Angélica por su buena disposición. Quiero agradecer también a Paula, Alexander, Giordana, Vero y Kathy. Ulrike agradezco tu amistad, confianza y apoyo.

Quiero manifestar mi agradecimiento a los integrantes del Laboratorio de Fisicoquímica de la Universidad de Chile, quienes me apoyaron siempre. Especialmente a Maria Luz Peña, también un agradecimiento especial a Irma fuentes.

INDICE GENERAL



	RESUMEN	X
	ABSTRACT	Xii
1	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1	Arsénico.....	3
1.1.1	Arsénico en aguas naturales	4
1.2	Normativa y planteamiento del problema.....	6
1.2.1	Técnicas de abatimiento de arsénico.....	8
1.3	Zeolitas naturales.....	10
1.3.1	Aplicación industrial de zeolitas naturales	13
1.3.2	Aplicación ambiental de zeolitas naturales	16
1.4	Zeolitas modificadas.....	17
1.4.1	Modificación de zeolitas con detergentes catiónicos	18
1.5	Adsorción de arsénico en zeolitas modificadas.....	20
1.6	HIPÓTESIS.....	22
2	OBJETIVOS.....	23
3	MATERIALES Y METODOS.....	24
3.1	Equipos e instrumentos.....	24
3.2	Procedimiento Experimental.....	25
3.2.1	Optimización del procedimiento de obtención de zeolitas modificadas.....	25
3.2.2	Pruebas de remoción.....	35

3.2.2.1	Ensayos de remoción en disoluciones sintéticas de arsenito y arseniato.....	36
3.2.2.2	Remoción de arsénico en residuo industrial líquido (RIL) proveniente de ENAMI-Ventanas.....	39
4	RESULTADOS Y DISCUSION.....	40
4.1	Optimización del proceso de obtención de zeolitas modificadas	40
4.1.1	Activación	40
4.1.2	Modificación.....	48
4.1.2.1	Estudio de la asociación detergente-zeolita.....	48
4.1.2.2	Optimización de variables del proceso de modificación de zeolitas.....	51
4.1.2.3	Modificación de zeolitas: Activadas versus naturales.....	63
4.2	Pruebas de remoción	65
4.2.1	Remoción de arsénico en disoluciones sintéticas de arsenito y arseniato	65
4.2.2	Remoción de arsénico en residuo industrial líquido (RIL) proveniente de ENAMI-ventanas.....	90
4.2.2.1	Caracterización del RIL previo al tratamiento.....	91
4.2.2.2	Remoción de arsénico en el RIL.....	94
4.2.2.3	Análisis final del tratamiento.....	109
5	CONCLUSIONES.....	110
6	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	114
7	APÉNDICES.....	122



INDICE DE FIGURAS



Figura 1	Zeolitas naturales	10
Figura 2	Estructura de la zeolita y sustitución isomórfica	11
Figura 3	Diagrama de flujo del proceso de obtención de zeolitas modificadas	25
Figura 4	Forma comercial de la zeolita y el tamizador utilizado en la etapa de acondicionamiento	26
Figura 5	Zeolita natural y activación	27
Figura 6	Sistema de activación a escala laboratorio	28
Figura 7	Diagrama del sistema contra-corriente	29
Figura 8	Diseño experimental de la prueba con Orange OT	32
Figura 9	Tensiómetro	34
Figura 10	Sistemas de remoción en flujo continuo y flujo discontinuo	37
Figura 11	CIC en función del número de etapas de activación	43
Figura 12	Etapas de Activación	46
Figura 13	Sistema de activación a escala semi-piloto	47
Figura 14	Fotografía de la prueba Orange OT	49
Figura 15	Adsorción de Orange OT en zeolitas modificadas	50
Figura 16	Pireno adsorbido en zeolitas modificadas	57
Figura 17	Zeolita Modificada con detergente catiónico	58
Figura 18	Tensión superficial en disoluciones de ODA	60
Figura 19	Diseño experimental del proceso de modificación de zeolitas	62
Figura 20	Isotermas de adsorción de arsénico en zeolitas modificadas	64
Figura 21	Remoción de arsénico en el tiempo	67
Figura 22	Abundancia de las especies de disociación de los oxianiones de	73



arsénico en función del pH.

Figura 23	Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico	75
Figura 24	Remoción de arsénico en el tiempo	77
Figura 25	Isotermas de adsorción de disoluciones sintéticas de arsenito y arseniato	80
Figura 26	Isoterma de adsorción de arsénico tipo Freundlich	84
Figura 27	Isotermas de adsorción de arsénico en presencia de cloruro de sodio	86
Figura 28	Diseño de tratamiento RIL con zeolitas modificadas	90
Figura 29	Comportamiento de las concentraciones de As en mg/L en el RIL ENAMI.	91
Figura 30	Isotermas de adsorción de arsénico a distintos pH en el RIL de ENAMI	95
Figura 31	Ondas de adsorción de arsénico total en el RIL de ENAMI	99
Figura 32	Onda de adsorción de selenio, molibdeno y arsénico en el RIL de ENAMI	102
Figura 33	Ondas de adsorción de cadmio y níquel en el RIL de ENAMI	103
Figura 34	Estructura de la zeolita modificada con zonas de intercambio aniónico y catiónico	104
Figura 35	Ondas de desorción de elementos desorbidos desde la zeolita modificada a partir de zeolita activada	106
Figura 36	Ondas de desorción de elementos desorbidos desde la zeolita modificada a partir de zeolita natural	107
Figura 37	Efecto del tratamiento con zeolitas modificadas	109



INDICE DE TABLAS

Tabla 1	Principales normas de emisión chilenas vigentes que regulan la descarga de Riles	7
Tabla 2	Técnicas de abatimiento de arsénico	9
Tabla 3	Aplicaciones ambientales de zeolitas naturales	16
Tabla 4	Ensayos de remoción	
Tabla 5	Capacidad de intercambio catiónico de zeolitas activadas	41
Tabla 6	Razón I_3/I_1 del espectro de fluorescencia del pireno solubilizado en distintos ambientes	53
Tabla 7	Resultados de Fluorescencia del pireno, en zeolitas modificadas	55
Tabla 8	Resultados de remoción de arsénico en zeolitas modificadas a diferentes tiempos de modificación	61
Tabla 9	Resultados de remoción de arsenito y arseniato en zeolitas modificadas	70
Tabla 10	Resultados de captación de arsenito y arseniato en disoluciones sintéticas	80
Tabla 11	Resultados de adsorción de arsénico en disoluciones sintéticas de arsenito y arseniato ajustados a los modelos de Freundlich y Langmuir	83
Tabla 12	Capacidad de captación de arseniato en función de la concentración de cloruro de sodio	87
Tabla 13	Captación de arseniato en distintos materiales adsorbentes	88
Tabla 14	Análisis de los metales presentes en el RIL de ENAMI	93

Tabla 15.	Especiación de arsénico en el RIL de a distintos pH	96
Tabla 16	Resultados de remoción de arsénico en zeolitas modificadas	97
Tabla 17	Resultados de remoción del tratamiento y normativa	110

LISTA DE ABREVIATURAS

RILes	Residuos Industriales Líquidos
ENAMI	Empresa Nacional de Minería
CII	Capacidad de Intercambio Iónico
CIC	Capacidad de Intercambio Catiónico
CIE	Capacidad de Intercambio Externo
ZMS	Zeolita modificada con detergente
CMC	Concentración Micelar Crítica
ODA	Acetato de Octadecilamonio
HDTMA	Cloruro o Bromuro de Hexadeciltrimetilamonio
Znat	Zeolita Natural
Zact	Zeolita Activada
PA	Planta de Ácido
PTE	Planta de Tratamiento Electrolítico
PLAMEN	Planta de Metales Nobles
FONDEF	Fondo Nacional de Desarrollo y Fomento

RESUMEN

En este trabajo se prepararon zeolitas modificadas por la asociación de un detergente catiónico, con el fin de utilizarlas en el proceso de remoción de oxianiones de arsénico inorgánico tri y pentavalente, arsenito y arseniato respectivamente. Las zeolitas modificadas son complejos organo-minerales obtenidos del tratamiento de la mordenita (un tipo de zeolita proveniente de Chile) con un detergente catiónico, acetato de octadecilamonio ODA.

La modificación de zeolitas naturales se realiza en dos etapas; la primera consiste en someter a la zeolita a un tratamiento ácido con HCl, y luego la zeolita activada es puesta en contacto con una solución de detergente catiónico ODA, para que los monómeros se adsorban sobre la superficie de la zeolita.

La adsorción de detergentes catiónicos altera la superficie de la zeolita, formando agregados. Las características de estos agregados pueden estudiarse a través de las propiedades interfaciales que adquiere la zeolita después de la modificación. Se determinó que los agregados poseen características hidrofóbicas, a través de la adsorción de un colorante, Orange OT.

En este estudio se aplicó una técnica fotofísica de espectroscopia para estudiar algunas características de estos agregados hidrofóbicos. A través de la medición de la razón I_3/I_1 de la fluorescencia del pireno, se logró una aproximación a la estructura de éstos agregados hidrofóbicos.

Las zeolitas modificadas mostraron poseer una gran capacidad para adsorber oxianiones de arsénico desde disoluciones acuosas. Las isothermas de adsorción de arsénico se ajustan apropiadamente al modelo matemático de Freundlich y las capacidades máximas obtenidas a 15°C se encuentran en el orden de los 2-3 mg de As/g ZM. Además, estas zeolitas son capaces de adsorber otros oxianiones, como los formados por molibdeno, selenio y azufre, sin perder la capacidad natural para adsorber cationes como cobre, níquel, plomo, entre otros.

Se utilizaron zeolitas modificadas para remover el arsénico contenido en un RIL proveniente de ENAMI-Ventanas. El resultado de este tratamiento demostró la factibilidad de utilizar zeolitas modificadas para remover arsénico a escala industrial.

ABSTRACT

In this work modified zeolites were prepared by association of a cationic detergent, with the aim of use them in a rejection process of oxianions of arsenic III (arsenite) and arsenic V (arsenate). The modified zeolites used are organic/mineral complex formed in the treatment of mordenite (a Chilean zeolite) with octadecylammonium acetate ODA.

The modification of natural zeolites is carried out in a two steps process: Firstly, the zeolite is activated with HCl, and then the activated zeolite is transferred to an aqueous solution of ODA to get the monomers adsorbed on the zeolite surface.

The adsorption of cationic surfactants alters the zeolite surface by forming aggregates. The features of these aggregates can be studied through the interfacial properties exhibited by the modified zeolites. In addition, by dye adsorption it was established that the aggregates are hydrophobic.

In this work, a photophysical technique was applied to determine some of the main characteristic of these hydrophobic aggregates. By measuring the ratio I_{333}/I_{325} of the fluorescence spectra of pyrene, a first insight on the structure of the aggregates was obtained.

The modified zeolites exhibit a great ability to reject arsenic oxianions from aqueous solutions. The isotherms of arsenic adsorption are well fitted to the Freundlich model, and the maximum adsorption capacity are in the range of 2-3 mg of As/g ZM. Also, these zeolites are able to adsorb other oxianions, like those formed by molybdenum,

selenium and sulfur, without affecting its ability to adsorb cations, such as copper, nickel, lead, etc.

Modified zeolites were used to sequester the arsenic contained in a RIL originated by ENAMI-Ventanas. The results from this treatment demonstrated the feasibility of using modified zeolites to remove arsenic at industrial scale.

1. INTRODUCCION

En nuestro país el sector industrial ha presentado en los últimos años un acelerado crecimiento, con un incremento en la producción de bienes, servicios y productos. Asociado a los procesos productivos está la generación de grandes cantidades de residuos, los cuales para ser vertidos al ambiente deben cumplir con los requerimientos establecidos por la ley (Ley 19300, 1994). El tratamiento de los residuos involucra la reducción de carga contaminante hasta alcanzar los niveles fijados para su disposición final (CONAMA, web 2004).

Los residuos generados por las industrias pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos, dependiendo del tipo de proceso que los genere. El tema de este seminario esta enfocado al tratamiento de residuos industriales líquidos (RILes).

El tratamiento de RILes comprende principalmente cuatro tipos: pre-tratamiento, tratamiento primario, tratamiento secundario y tratamiento terciario o fisicoquímico (Metcalf & Eddy, 1995). La elección del tipo de tratamiento depende de las características del RIL a tratar, por ejemplo para un RIL con altos contenidos de materia orgánica se recomienda un tratamiento biológico o secundario. Así mismo para un RIL de tipo inorgánico el tratamiento más adecuado sería el fisicoquímico o terciario. El pre-tratamiento y el tratamiento primario se aplican a la mayoría de los RILes, el primero consiste en remover sustancias tales como arenas, piedras, etc. y el segundo remueve sólidos suspendidos mediante sedimentación.

Dentro de las alternativas de tratamiento terciario se encuentran: osmosis inversa, electrodiálisis, destilación, filtros de membrana y procesos de adsorción en carbón activado, resinas sintéticas u otros tipos de materiales adsorbentes.

La adsorción de contaminantes disueltos en la fase líquida del RIL, se perfila como una buena alternativa de tratamiento porque posee un diseño sencillo de aplicación. El proceso de adsorción consiste en una operación de transferencia de masa donde el o los constituyentes de la fase líquida (contaminantes) son adsorbidos sobre una fase sólida o superficie activa. La sustancia que es adsorbida desde la fase líquida recibe el nombre de adsorbato y el material reactivo o fase sólida es conocido como adsorbente (Metcalf & Eddy, 1995; R. S. Ramaloho, 1993).

El desafío es encontrar materiales adsorbentes más económicos que las actuales resinas sintéticas que a pesar de ser muy eficientes son a la vez muy costosas. Es por esto, que el interés científico esta orientado hacia el estudio y búsqueda de nuevos materiales adsorbentes. En las últimas décadas, han aparecido numerosos estudios sobre la capacidad de intercambio iónico de minerales naturales como carbón activado, zeolitas, arcillas entre otros. En ellos se demostró las ventajas de las zeolitas naturales como intercambiadores iónicos (Leyva Ramos, 1999).

El proyecto desarrollado en este seminario de título, se enmarca dentro de los desafíos impuestos al programa de tecnologías ambientales del área de Medio Ambiente de Fundación Chile a través de un proyecto FONDEF, que plantea dar solución a la necesidad de implementar en Chile tecnologías de tratamiento de

residuos industriales líquidos a costos de operación más competitivo (M. Elena Torres, Miguel Mardónes Lillo, 2004).

Este estudio tiene por objetivo la activación y modificación de zeolitas chilenas con detergentes catiónicos para su posterior aplicación al tratamiento de RILes provenientes de la minería, que tienen altos contenidos de arsénico.

Los RILes mineros son esencialmente de carácter inorgánico, contienen metales disueltos y una serie de sustancias que presentan un elevado índice de toxicidad y peligrosidad. Este es el caso de RILes con altos contenidos de arsénico, como lo son los provenientes de la minería del cobre.

1.1 Arsénico

El arsénico (As) se sitúa entre los 20 elementos más comunes encontrados en la corteza terrestre, 14 en el agua de mar y 12 en el cuerpo humano (Kumar Badal y Suzuki Kazuo, 2002). El arsénico posee amplia distribución en la geosfera, atmósfera, hidrosfera y biosfera. En la geosfera se encuentra como depósito, presente en más de 200 especies minerales tales como: As nativo, arseniuros, óxidos, sulfuros, en los que está asociado a azufre (S) o a metales como manganeso (Mn), hierro (Fe), níquel (Ni), plata (Ag) o estaño (Sn). El mineral de arsénico más abundante es la arsenopirita (HAZMAT, web 2002).

El arsénico como elemento y los compuestos que este forma, tienen en general algún grado de toxicidad para los organismos vivos. La Organización Mundial de la

Salud (WHO), el Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS) y la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA) han determinado que el arsénico inorgánico es cancerígeno en seres humanos (ATSDR, 2000).

El grado de toxicidad varía dependiendo de la forma química, el estado de oxidación, vía de ingreso al organismo, solubilidad en el medio biológico y tiempo de exposición (L. S. McNeill and M. Edwards, 2002). Considerando estos parámetros es posible ordenar las formas químicas más comunes del arsénico en función de su toxicidad (Miliarium, web 2004). La escala de toxicidad del arsénico decrece en el siguiente orden:

Arsina (AsH_3) > As(III) inorgánico (arsenito) > As(III) orgánico > As(V) inorgánico (arseniato) > As(V) orgánico > compuestos arsenicales > arsénico elemental.

La toxicidad del As(III) es 10 veces mayor que la del As(V) (ATSDR, 2005).

1.1.1 El arsénico en aguas naturales

El arsénico en aguas naturales se encuentra como especie disuelta y su comportamiento químico es complejo, ya que forma numerosos compuestos tanto orgánicos como inorgánicos (Miliarium, web 2004).

En aguas naturales predominan las formas inorgánicas (J. Lillo, web 2002; Miliarium, web 2004), que por lo general se encuentran formando oxianiones en sus estados de oxidación más frecuentes que son arsénico pentavalente (As(V)) y

trivalente (As(III)), el primero como arseniato H_3AsO_4 en equilibrio con sus especies de disociación H_2AsO_4^- ; HAsO_4^{2-} ; HAsO_4^{3-} , el segundo como arsenito H_3AsO_3 y sus especies de disociación H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} , HAsO_3^{3-} .

Las formas orgánicas más comunes en sistemas naturales son el ácido dimetilarsínico ($(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$) y el ácido monometilarsónico ($\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$) (J. Lillo, web). La concentración de estas especies puede incrementarse como resultado de reacciones de metilación catalizadas por microorganismos (William P. Inskeep and Timothy R. McDermott, 2002).

La existencia natural de altos niveles de arsénico en las aguas esta controlado principalmente por 3 factores: la fuente primaria de arsénico, procesos de removilización/retención y transporte de arsénico como especie acuosa en el seno de la solución (Janet G. Hering y Penelope E. Kneebone, 2002).

El arsénico en forma mineral se encuentra inmovilizado por lo que su acción tóxica se ve disminuida. Sin embargo producto de las actividades humanas el ciclo del arsénico ha sido ampliado, el arsénico pasa a los cuerpos de agua superficiales donde posee gran movilidad (pH 6-8) (J. G. Hering y P. E. Kneebone, 2002). La interferencia humana es mayormente representada por la actividad minera y en menor proporción por el uso de combustibles fósiles, pesticidas, desecantes entre otros.

El estado de oxidación del arsénico y por lo tanto la especiación de éste en aguas naturales esta controlado fundamentalmente por las condiciones redox (potencial redox, E_h) y por el pH (Janet G. H. y P. E. Kneebone, 2002).

1.2 Normativa y Planteamiento del Problema

Chile basa su economía principalmente en la explotación de recursos mineros, siendo el primer productor a escala mundial de cobre, yodo y litio. El desarrollo de la minería amplía la liberación de arsénico desde la forma mineral a formas disueltas, provocando graves problemas para la salud de las personas, especialmente en la zona norte.

La norma que regula la cantidad máxima de arsénico en agua potable es la NCh 409/1 que fija un límite de 0,05 mg/L (Ministerio de salud, 1984). Esta norma es una norma primaria que tiene por objetivo proteger la salud y calidad de vida de las personas. En Antofagasta esta norma es superada hasta en 20 veces (CONAMA, web 2004), constituyendo al arsénico como el contaminante ambiental más importante traduciéndose en un problema de gran trascendencia a escala nacional. En el río Loa la concentración de arsénico total supera hasta 25 veces la norma de riego (CONAMA, web 2004) especificada en la NCh 1333 (valor máximo permisible 0,1 mg/L) (Ministerio de Salud, 1978).

En la Tabla 1 se muestra un resumen de las principales normas que regulan los niveles máximos permitidos de arsénico en las aguas, por origen industrial. Estas normas se aplican a la minera.

TABLA 1. PRINCIPALES NORMAS DE EMISIÓN CHILENAS VIGENTES QUE REGULAN LA DESCARGA DE RILES

Contaminante	DS 609/98 (mg/L)	DS 90/00 (mg/L)					DS 46/02 (mg/L)		RIL a tratar (mg/L)
		1*	2*	3*	4*	5*	1**	2**	
Arsénico total	0,5*	0,5	1	0,1	0,2	0,5	0,01	0,05	150-500

D.S 609/98 Descarga de residuos líquidos industriales a sistemas de alcantarillado.

*Límites máximos permitidos para descargas de efluentes que se efectúan a redes de alcantarillado que cuenten con plantas de tratamiento de aguas servidas.

D.S 90/00 Descarga de residuos líquidos a aguas submarinas y superficiales.

*Límites máximos permitidos para la descarga de residuos líquidos a cuerpos de agua fluviales.

*Límites máximos permitidos para la descarga de residuos líquidos a cuerpos de agua fluviales considerando capacidad de dilución.

*Límites máximos permitidos para la descarga de residuos líquidos a cuerpos de agua lacustre.

*Límites máximos permitidos para la descarga de residuos líquidos a cuerpos de agua marinos dentro de la zona de protección litoral.

*Límites máximos permitidos para la descarga de residuos líquidos a cuerpos de agua marinos fuera de la zona de protección litoral.

D.S 46/02 Establece norma de emisión de residuos líquidos a aguas subterráneas

**Límites Máximos Permitidos para Descargar Residuos Líquidos en Condiciones de vulnerabilidad Media.

**Límites Máximos Permitidos para Descargar Residuos Líquidos en Condiciones de vulnerabilidad Baja.

1.2.1 Técnicas de abatimiento de arsénico

Las técnicas más comunes para el abatimiento de arsénico contenido en RILes se detallan en la Tabla 2 (Twidwell L. G. y col, 1999; Miliarium, web 2004; HAZMAT, web 2004).

Técnicas similares a la que se usó en el presente estudio son aquellas que adsorben arsénico sobre materiales adsorbentes, tales como: alumina activada, resinas de intercambio, ferrihidrita, entre otras. Sin embargo, la tecnología requerida para la utilización de resinas es muy costosa, la adsorción con ferrihidrita no es aplicable a efluentes con alta carga o a aguas muy contaminadas, y la alúmina activada no es eficiente en presencia de iones competidores.

Por otro lado, la coagulación y ablandamiento con cal son procesos eficientes, pero generan grandes cantidades de lodos y son aplicables solo a As(V), al igual que la utilización de luz solar. Nanofiltración y osmosis inversa son tecnologías muy eficientes en remoción de arsénico pero no son aplicables a efluentes con alta carga y además resultan de implementación muy costosa.

TABLA 2. TÉCNICAS DE ABATIMIENTO DE ARSENICO

Técnicas	Fundamento	Variables	Reactivos	Eficiencia
Coagulación	A través de reactivos químicos se estabilizan las cargas eléctricas produciéndose la formación de coágulos que pueden ser separados por filtración.	pH, coagulante, dosis, presencia de iones inorgánicos.	Sulfato férrico Sulfato de aluminio Cloruro férrico	40-70%. Si se realiza tratamiento previo con CaO se alcanzan remociones mayores.
Ablandamiento con cal	Acondicionar el agua con cal Ca(OH)_2 provocando la precipitación de arsénico (V) y (III)	Dosis de cal, pH.	Hidróxido de Calcio	90% a pH óptimo, bajo y sobre este la remoción no supera el 20%
Nanofiltración	Proceso de separación líquida mediante membranas operadas bajo presión, permite el paso de solventes y sales monovalentes, iones metálicos y pequeñas moléculas orgánicas.	tamaño de malla, presencia de iones disueltos.	Membrana Presión	90% en aguas subterráneas
Resinas	Intercambio iónico	Presencia de aniones, pH, concentración de especies arsenicales, regenerante, estabilidad, saturación.	resina, regenerante	60-70%
Alumina Activada	Intercambio iónico	Presencia de aniones, pH, concentración de especies arsenicales.	Alumina activada	60-70%. Dependiendo de la presencia de iones competidores.
Adsorción de arsénico con ferrihidrita	El arsénico disuelto es removido por la coprecipitación de ferrihidrita, en un proceso de neutralización con cal en presencia de hierro.	concentración de arsénico, hierro, dosis de cal, pH.	sales de hierro, cal.	efectivo en tratamiento de aguas con bajos contenidos de arsénico.
Utilización de luz solar	Consiste en oxidar el As(III) a As(V) por medio de radiación UV, luego se somete a tratamiento con coagulantes y filtración.		Radiación UV coagulantes	sobre el 90%

1.3 Zeolitas

Las zeolitas son minerales secundarios pertenecientes al grupo de los silicatos y a la familia de los tectosilicatos. Estos minerales están formados por un armazón de tetraedros de silicio y aluminio conectados por medio de átomos de oxígeno (Donald W. Breck, 1974). Estos aluminosilicatos son minerales cristalinos altamente hidratados, que al deshidratarse desarrollan en el cristal una estructura porosa con cavidades y canales principales.

Los tetraedros se unen entre sí formando una red tridimensional de variadas geometrías (Donald W. Breck, 1974). La adopción de una u otra determina las propiedades intrínsecas de cada zeolita. Algunas de las geometrías más comunes se pueden observar en la Figura 1.

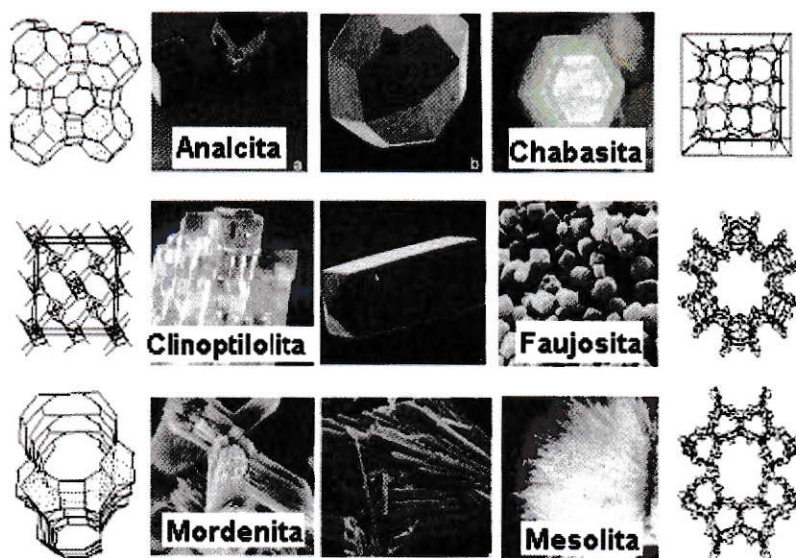


Figura 1. Representación de distintos tipos de zeolitas.

Las zeolitas tienen la particularidad de incluir en su estructura a cationes nativos presentes en su medio geológico (Donald W. Breck, 1974; T. Armbruster y col. 2001). Estos cationes pertenecen principalmente a los grupos I y II de la tabla periódica, alcalinos y alcalinos térreos, tales como: sodio, potasio, magnesio, calcio, estroncio y bario. La adsorción de cationes ocurre porque la zeolita posee una carga parcial negativa en su estructura, originada por la sustitución del aluminio por silicio como átomo central en el tetraedro. Este fenómeno tiene lugar durante el proceso de formación de las zeolitas.

En la Figura 2 se muestra el esquema de una zeolita, donde los círculos amarillos representan a los átomos de silicio y los rojos a los átomos de aluminio. En esta Figura se puede observar como los tetraedros de aluminio se integran en la red final que da forma a la zeolita, además se puede ver la estructura básica y como esta se va constituyendo hasta la estructura final.

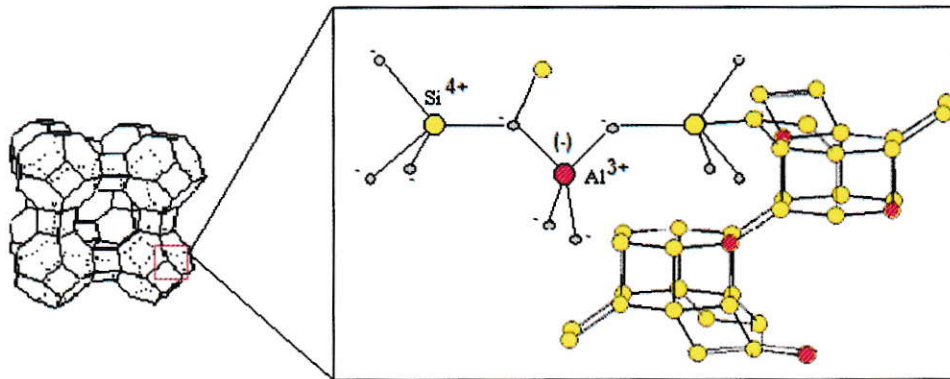


Figura 2. Estructura de la zeolita

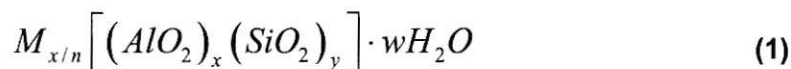
La relación silicio / aluminio es el parámetro que determina la capacidad de intercambio catiónico en la zeolita, denominada por la sigla CIC, (R. T. Pabalan y col, 2001). Mientras más pequeña es la relación silicio / aluminio, mayor es la cantidad de sitios cargados negativamente, y mayor es la cantidad de cationes adsorbidos. Mientras más grande es la razón Si / Al, la estructura de la zeolita se vuelve más rígida y a la vez más resistente a la degradación química y biológica.

La capacidad de intercambio iónico (CII) de una zeolita es una magnitud que da cuenta de la cantidad de equivalentes de un determinado ión que es capaz de retener por intercambio iónico una masa fija de zeolita. Las propiedades de intercambio iónico están determinadas principalmente por; la topología de la red (efecto tamiz), capacidad de intercambio catiónico y la selectividad de intercambio iónico.

El intercambio iónico y la selectividad de la zeolita depende de:

- ✓ La naturaleza de las especies catiónicas (tipo y carga) y concentración de las especies catiónicas en solución.
- ✓ Temperatura
- ✓ Las especies aniónicas asociadas al catión en solución.
- ✓ El solvente
- ✓ Las características propias del tipo de zeolita.

Las zeolitas son representadas por la siguiente formula (Donald W. Breck, 1974):



En esta formula, M es el catión intercambiable y su estado de oxidación n, w es el número de moléculas de agua y el cuociente y/x representa la relación silicio / aluminio generalmente ésta se sitúa ente 1 – 5, dependiendo de la estructura propia de cada tipo de zeolita. La suma (x + y) es el número total de tetraedros en la unidad básica. El término entre [] representa la estructura de tetraedros en la zeolita.

1.3.1 Aplicación industrial de zeolitas

El conocimiento sobre la química de las zeolitas se ha intensificado ampliando los usos. Variaciones en la relación Si / Al, en el tamaño de la celda unidad, en el tamaño de poro, en el área superficial, en el tipo de cationes adsorbidos, entre otras, genera un amplio espectro de posibilidades de aplicación, basándose éstas principalmente en las propiedades catalíticas y adsorbentes de las zeolitas.

Las zeolitas poseen cualidades excepcionales para su utilización y aplicación a nivel industrial (D. Kalló, 2001; Rodríguez y col, 1997), entre las mas destacadas se puede mencionar: el carácter hidrofílico, su estructura cristalina con canales y poros altamente estructurados, sus propiedades intercambiadoras, su alta resistencia y estabilidad, entre otras. A continuación se detallan los principales usos de las zeolitas naturales en procesos industriales, destacándose las propiedades relevantes en cada aplicación.

✓ Zeolitas como catalizadores

Las zeolitas tienen la habilidad de actuar como catalizadores en importantes reacciones químicas, tales como: cracking del petróleo crudo, reacciones de isomerización (Pinto, R. 2004). Estas reacciones tienen lugar en las cavidades internas de la estructura de la zeolita, de modo que la forma y tamaño del sistema de poros, produce un efecto de tipo estérico controlando el ingreso de reactantes y productos al sitio de reacción.

Recientemente el interés está enfocado hacia reacciones específicas de alto valor industrial, como las necesarias en las empresas cosméticas y farmacéuticas.

Zeolitas como tamices moleculares

Otra importante aplicación es la utilización de zeolitas como tamices moleculares, ya que su estructura tridimensional de aluminosilicatos permite que la zeolita se comporte como malla o tamiz (Donald W. Breck, 1974). Para esto se selecciona la zeolita que tenga un tamaño de poro intermedio a las moléculas que se desean separar. Este es un tipo de separación física que se aplica tanto a gases como a líquidos. Así, pueden separar moléculas basadas en diferencias de tamaño, forma y polaridad.

Zeolita como desecante

Otra aplicación de zeolitas está basada en las propiedades hidrofílicas de estos minerales. Una zeolita deshidratada tiene la capacidad de rehidratarse, por esto se usa para el secado de gases. Además las zeolitas poseen gran estabilidad térmica,

por lo que se utilizan en la purificación del gas natural y la gasificación del carbón entre otras.

Las zeolitas en la agricultura

Las zeolitas tienen importantes efectos sobre las propiedades del suelo, tales como: el contenido de materia orgánica, la polaridad y estructura. Estos efectos contribuyen al mejoramiento de la calidad agrícola del suelo. La adición de zeolitas mejora la eficiencia en el uso de fertilizantes, ya que el suelo además de recibir carbono, nitrógeno, fósforo y azufre, recibe también un aporte de elementos inorgánicos liberados desde la zeolita, actuando ésta como un dosificador (Reháková, M. y col. 2005).

Zeolitas como intercambiadores iónicos

La estructura iónica de las zeolitas permite el intercambio de iones entre el medio acuoso y la superficie sólida de la zeolita, a través de fenómenos de adsorción e intercambio iónico. Los iones adsorbidos en la estructura de la zeolita pueden intercambiarse por otros iones de similares características. Por ejemplo el calcio (Ca^{+2}) se intercambia por cobre (Cu^{2+}).

Esta propiedad de las zeolitas naturales permite su aplicación al control y saneamiento ambiental.

1.3.2 Aplicación ambiental de zeolitas naturales

Las zeolitas se utilizan para limpiar el ambiente de diversas maneras. Estas juegan un importante rol en la reducción de toxicidad, disminución de la carga contaminante en sistemas naturales, principalmente por sus propiedades intercambiadoras y catalíticas.

Las zeolitas como catalizadores pueden hacer más eficiente los procesos naturales de biodegradación de contaminantes. Además, pueden participar en la remoción de contaminantes atmosféricos como NO_x y COV (óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles) por adsorción (EPA, 1999). La remoción de contaminantes disueltos en aguas naturales puede ocurrir mediante procesos de adsorción como es el caso de los compuestos orgánicos o por intercambio iónico como ocurre con los metales pesados.

Desde el punto de vista del control ambiental en la implementación de barreras sólidas de zeolitas para el tratamiento industrial de residuos líquidos, la gran mayoría de los autores coinciden en la superioridad de las zeolitas naturales, atendiendo al bajo costo de extracción, acondicionamiento, disponibilidad de grandes volúmenes y excelente estabilidad a los procesos químicos y térmicos. Además la posibilidad de adsorber y liberar en condiciones controladas, permite su reactivación y utilización en varios ciclos (Leyva, 2001).

Se han realizado muchos estudios de intercambio iónico con zeolitas, en la Tabla 3 se muestra un resumen de las aplicaciones ambientales más importantes.

TABLA 3 APLICACIONES AMBIENTALES DE ZEOLITAS NATURALES

Tratamiento de efluentes con zeolitas	Referencias
Remoción de nitrógeno amoniacal	M.L. Nguyen 1998; R, Leyva R.2001; A. Demir, A. Gunay 2002
Remoción de metales pesados	R, Leyva R.1999; R. Garcia 1999, R. Arriagada 1999
Remoción de compuestos orgánicos	J.E. García, R. Diaz, J.S Notario 1993 ; S. Bouffard and S. Duff 2000
Remoción de elementos radioactivos	Abusafa e Yucel 2002 , Clean Air Technology Center EPA 1999

1.4 Zeolitas modificadas

Con el objeto de ampliar las posibilidades de aplicación de las zeolitas naturales al tratamiento de aguas, se han realizado en los últimos años diferentes modificaciones a las propiedades naturales de las zeolitas. Estas modificaciones tienen como objetivo ampliar la capacidad de remoción de contaminantes y extender esta capacidad a un mayor número de compuestos. La modificación principalmente se basa en la adsorción de distintos tipos de moléculas que al interaccionar con la estructura de la zeolita le confieren a ésta nuevas propiedades.

Y. Xu y A. Ohki propusieron una modificación inorgánica a la estructura de la zeolita mediante la incorporación de aluminio, obteniendo una superficie activa capaz de adsorber arsénico (V) (Aluminium-Loaded Zeolites) (Y. Xu y A. Ohki, 1998). La modificación realizada por Dagmar Bonnín, similar a la anterior, permite la remoción de arsénico utilizando zeolitas modificadas por adsorción de hierro (D. Bonnín, 2000).

Otro tipo de modificación es la adsorción de cationes orgánicos como alquil-amonios, en la superficie de la zeolita. Estas zeolitas modificadas tienen la ventaja de adsorber moléculas orgánicas, aniones y cationes (Bowman y col. 1998; Chmielewska y col, 2003; A. Vujaković y col, 2003; Leyva Ramos, 1999; D. Kalló, 2001).

1.4.1 Modificación de zeolitas con detergentes catiónicos

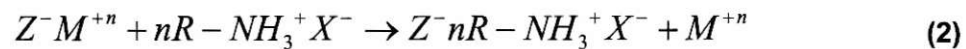
Este tipo de modificación tiene por objetivo invertir las propiedades superficiales de intercambio iónico en la zeolita natural, desde intercambio catiónico a intercambio aniónico.

La modificación de zeolitas con detergentes catiónicos consiste en la adsorción de monómeros de detergente sobre la superficie de la zeolita (D. Kalló, 2001). Esto es posible gracias a la capacidad de intercambio natural de la zeolita hacia cationes como el amonio (NH_4^+), la que se puede extender a alquil-amonios (Donald W. Breck, 1974).

Estas moléculas presentan un carácter anfipático, es decir, poseen propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas. Estas moléculas en solución pueden asociarse formando agregados denominados micelas, en las cuales el grupo polar se orienta hacia la solución y las cadenas alquílicas hacia el centro. Las micelas se componen por alrededor de 100 unidades de detergente y se caracterizan por tener un cierto grado de disociación de los contraiones. La concentración de detergente en la solución acuosa en la que los monómeros se asocian formando micelas se conoce como concentración micelar crítica o cmc.

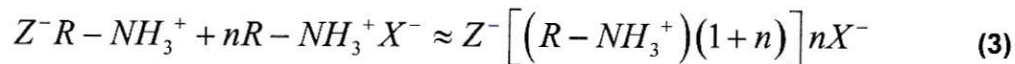
Los detergentes catiónicos usados en este tipo de modificación son los siguientes: Oleyamina, HDTMA (acetato, bromuro y/o cloruro de hexadecil-trimetilamonio), SDMBA (acetato de heptadecil-dimetil, fenilamonio), ODA (acetato de octadecilamonio), entre otros (Bowman y col, 1998; S. Bouffard y S. Duff, 2000; Chmielewská y col, 2003; A. Vujaković y col, 2003).

La adsorción de detergentes catiónicos sobre la superficie de la zeolita se puede explicar mediante dos etapas sucesivas. En la primera, se produce una reacción de intercambio entre los cationes de la zeolita y los monómeros de detergente, como se puede observar en la Ecuación 2. Los monómeros de detergente catiónico, representados por la forma $R-NH_3^+$ se intercambian con los cationes de la zeolita natural M^{+n} . En la Ecuación 2, Z^- representa los sitios de intercambio en la zeolita natural y M los cationes adsorbidos.



En estas condiciones la superficie de la zeolita esta cubierta parcial o totalmente por una sola capa de moléculas de detergente.

Asociado al proceso de intercambio iónico tiene lugar una segunda etapa. Esta ocurre cuando la interacción entre las cadenas alifáticas del detergente (R) induce la adsorción cooperativa de un mayor número de monómeros de detergente, generando agregados o microdominios hidrofóbicos. Esto se representa en la Ecuación 3.



En estos agregados, el exceso de monómeros adsorbidos se ubican de modo que la interacción entre las cadenas sea máxima, dejando el grupo polar (NH_3^+) orientado hacia el seno de la solución. Como resultado de esta asociación se invierte la polaridad de la zeolita (de negativa a positiva). De esta manera la zeolita modificada exhibe la capacidad de adsorber o intercambiar aniones y además la posibilidad de adsorber en su zona hidrofóbica compuestos orgánicos (Z. Li, J. W. Carey; R.S. Bowman, 1998).

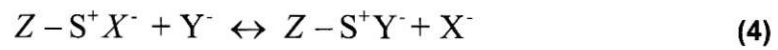
1.5. Adsorción de arsénico en zeolitas modificadas

En este estudio se pretende la adsorción de arsénico en sus formas aniónicas (arsenito y arseniato) con zeolitas modificadas con acetato de octadecilamonio, ODA.

Varios términos han sido utilizados para describir la penetración de contaminantes en la estructura cristalina de las zeolitas. Estos incluyen oclusión, imbibición, intercalación, sorción, intercambio, absorción y adsorción entre otros. En este estudio se utiliza la expresión adsorción como término general para representar la interacción entre la molécula adsorbida y la superficie de la zeolita.

Adsorción es el fenómeno de acumulación de sustancias que se encuentran en solución en una superficie reactiva. En este caso el arsénico corresponde al adsorbato y las zeolitas modificadas al material adsorbente.

La remoción de las formas aniónicas de arsénico, se basa en el intercambio iónico que ocurre en la superficie de la zeolita modificada. El mecanismo de adsorción propuesto se representa en la Ecuación 4, donde X^- es el contraión del detergente catiónico el que se intercambia por Y^- que representa a los oxianiones de arsénico, arsenito y arseniato.



La cantidad de adsorbato que puede ser removida desde una solución por un material adsorbente depende tanto de características del adsorbato y propiedades del medio, como la concentración y temperatura, respectivamente. Las características del adsorbato que influyen en la adsorción son: solubilidad, estructura molecular, polaridad, entre otros (Metcalf & Eddy, 1995; R. S. Ramaloho, 1993; Warren L. McCabe, Julian C. Smith, Peter Harriott, 2002).

HIPÓTESIS

La asociación de detergente a la superficie de la zeolita natural, produce zeolitas modificadas con la capacidad de adsorber o asociar los oxianiones de arsénico contenidos en efluentes líquidos.

Los agregados orientan sus grupos polares hacia el seno de la solución, generando sitios de intercambio aniónico.

2. OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Buscar y optimizar un procedimiento de modificación de zeolitas naturales que permita la remoción de arsénico inorgánico en sus estados de oxidación tri y pentavalente.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Acondicionar y activar la superficie de la zeolita y demostrar que esto aumenta la eficiencia de la modificación.

Modificar zeolitas naturales, adsorbiendo monómeros de detergente catiónico sobre la superficie de la zeolita.

Estudiar el sistema formado por la interacción detergente-zeolita, a través de las propiedades del sistema.

Demostrar la capacidad de captación de oxianiones de arsénico de las zeolitas modificadas.

Estudiar el efecto de la presencia de iones competidores del arsénico en el proceso de adsorción con zeolitas modificadas.

Aplicar zeolitas modificadas al tratamiento de un RIL con altos contenidos de arsénico, proveniente de ENAMI-Ventanas.

3. MATERIALES Y METODOS

3.1 EQUIPOS E INSTRUMENTOS

En el presente trabajo se utilizaron los siguientes equipos e instrumentos:

En la masada de la zeolita se empleo una balanza granataria marca BOECO GERMANY, modelo BPB62 (máx.: 3100g; d: 0,1g). Los reactivos se masaron utilizando una balanza analítica marca BOECO GERMANY, modelo BPB31 (máx.: 210g; d: 0,1mg).

Para la determinación y ajuste de pH de las soluciones se utilizó un pH-metro Hanna, modelo HI 221 , de rango pH 0-14 (0,01 pH).

La agitación de las disoluciones acuosas se realizó con un agitador magnético marca VELP CIENTÍFICA.

En los ensayos de remoción se utilizó un agitador mecánico Lighthnin GS (cuando se usa condición batch), columnas de lecho fijo y bomba peristáltica (cuando se usa condición flujo continuo). La bomba peristáltica marca Masterflex[®] L/S[®] computerized drive. El cabezal Masterflex[®] modelo 7518-10, 7518-15 o 7518-20 rango 1-10mL/min y 1/100 mL/min dependiendo del caudal que se desee.

El secado de la zeolita se realizó en una estufa a vacío marca SHELLAB, modelo VA1, rango de temperatura: 5° - 200°C.

3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.2.1 OPTIMIZACIÓN DEL PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE ZEOLITAS MODIFICADAS

El procedimiento de obtención de zeolitas modificadas esta compuesto por 3 etapas principales: acondicionamiento, activación y modificación. Estas se muestran en la Figura 3.1.

Se utiliza un tipo de zeolita natural, la mordenita. Las zeolitas son suministradas por Minera Formas.

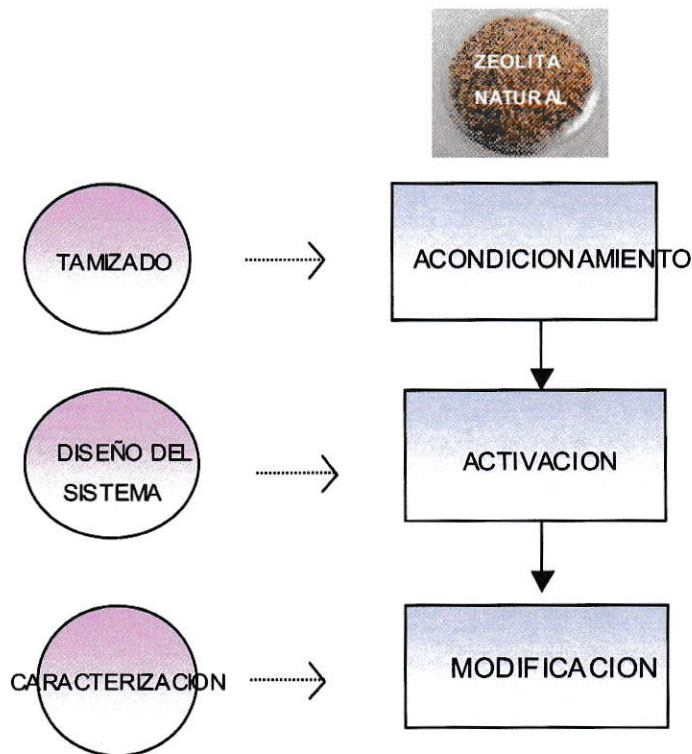


Figura 3. Diagrama de flujo del proceso de obtención de zeolitas modificadas

ACONDICIONAMIENTO

La etapa de acondicionamiento es simplemente el tratamiento previo que se realiza a la zeolita natural y consiste básicamente en un proceso de tamizado y lavado.

La zeolita natural es tamizada usando un standard test sieve (Figura 4b) con el cual se selecciona la zeolita de tamaño 3,35 mm a 4,75 mm. La zeolita seleccionada recibe un primer lavado con agua potable.

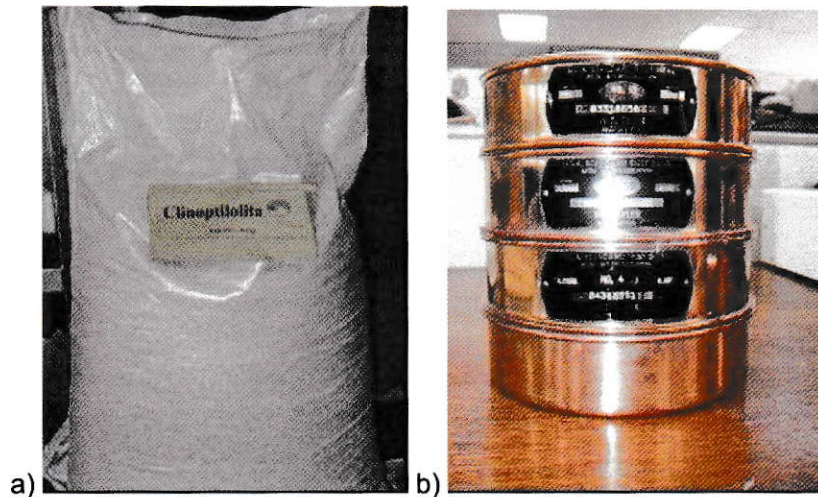


Figura 4. Forma comercial de la zeolita y el tamizador
En la figura 4a) forma comercial de la zeolita, y la Figura 4b) los tamices.

ACTIVACIÓN

La etapa de activación consiste en un tratamiento ácido, que tiene por objetivo reemplazar los cationes nativos de la zeolita natural por protones. Como resultado de este tratamiento, la zeolita toma la forma homoiónica (un mismo tipo de catión de intercambio) favoreciendo su posterior modificación. En la Figura 5 se puede observar un dibujo que representa la estructura porosa de la zeolita natural y el intercambio de iones nativos como Ni^{2+} , K^+ , Ca^{2+} Na^+ (flechas azules), por protones, H^+ (flechas rojas).

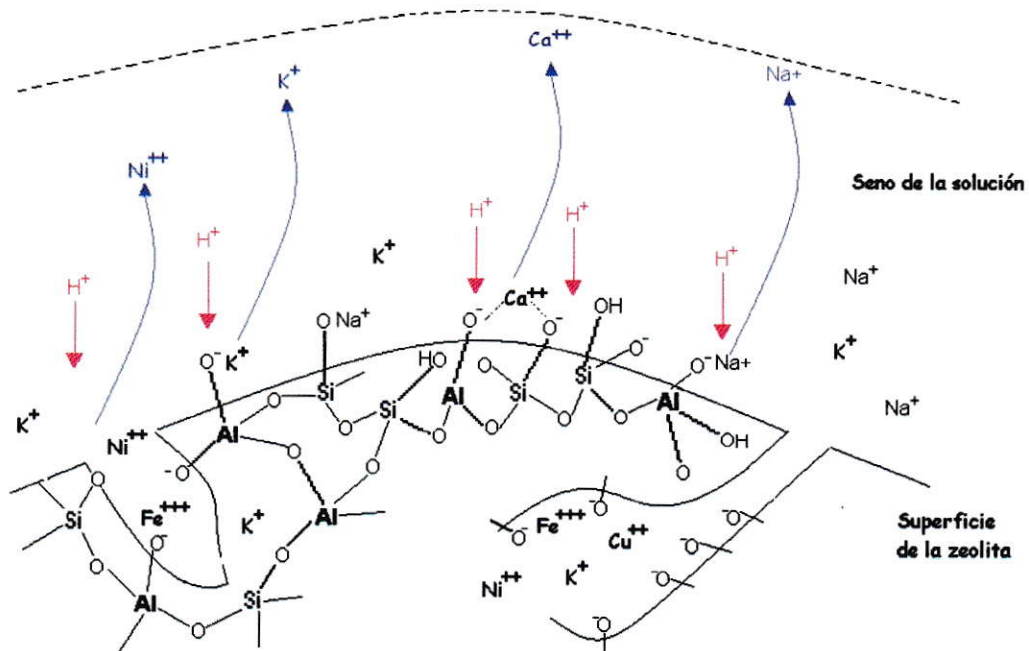


Figura 5. Zeolita natural y activación

El procedimiento de activación de zeolitas se realizará en etapas independientes, en un reactor de vidrio con agitación mecánica a temperatura controlada. Este sistema, a escala laboratorio, se puede observar en la fotografía mostrada en la Figura 6.

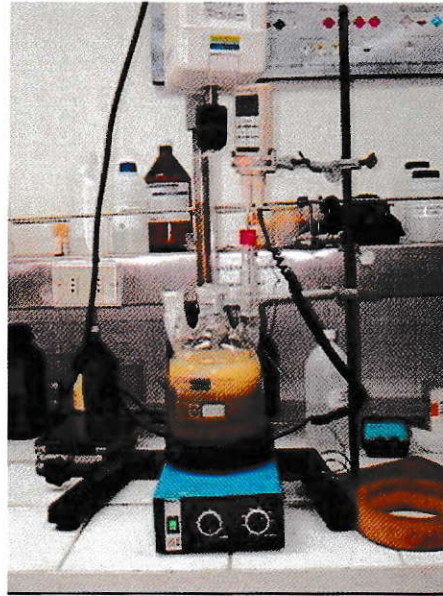


Figura 6. Sistema de activación a escala laboratorio

El diseño experimental se basa en el método de contacto múltiple a contracorriente, conocido como sistema de Shanks, representado en la Figura 7. En este diseño, la zeolita acondicionada Z_0 , entra al proceso de activación con un ácido H^+ (2), el cual ha sido usado en dos activaciones anteriores. Este ácido se descarta completamente agotado como H^+ (3). En la siguiente etapa la zeolita 1 (ahora ya con un tratamiento) es tratada con un ácido denominado H^+ (1), y de aquí se obtiene un H^+ (2) y una zeolita 2. Esta zeolita ingresa a la última etapa, donde es tratada con un ácido fresco (ácido nuevo concentración 3M) concentrado H^+ (0), obteniéndose finalmente la zeolita 3 (zeolita activada) y un ácido H^+ (1).

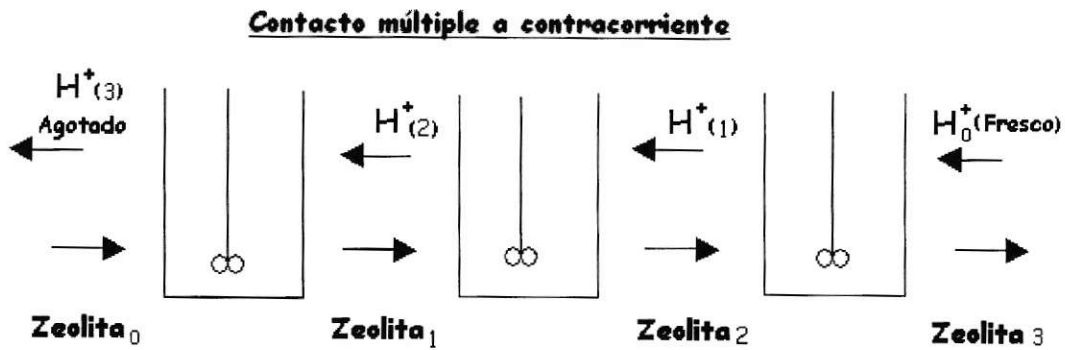


Figura 7. Diagrama del sistema contracorriente

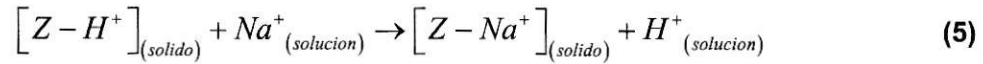
Este diseño permite obtener una mayor eficiencia en la activación, además de un ahorro de reactivos por aprovechamiento total del ácido. Este sistema es aplicable para n número de etapas.

La activación de la zeolita se realizó con dos ácidos; clorhídrico y sulfúrico, ambos calidad p.a. Para la activación a escala semi-piloto se usó ácido de calidad técnica.

Determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC)

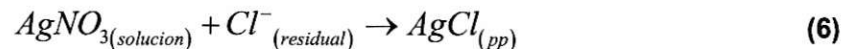
Para evaluar la efectividad de la activación, definir el número óptimo de etapas y el efecto de variables como: tipo de ácido, temperatura de operación y tiempo de reacción, se diseñó un procedimiento para cuantificar la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la zeolita activada. Este parámetro es de importancia ya que es precisamente esta capacidad, la que posibilita la aplicación de zeolitas en el abatimiento de contaminantes.

La determinación de la CIC, se basa en la reacción de intercambio en la que protones de la zeolita activada se intercambian por iones sodio (ver Ecuación 5), de una solución de cloruro de sodio saturada (Winkler).



Los protones resultantes del intercambio, son una medida directa de la capacidad que tiene la zeolita para intercambiar cationes (CIC). Esta se determina cuantificando la cantidad de protones, por un método de titulación clásica, donde estos son neutralizados por iones hidroxilos. El indicador ácido-base utilizado en esta determinación es la fenolftaleína.

La CIC debe reflejar sólo el número de protones intercambiados y no aquellos protones en exceso provenientes del tratamiento ácido. Estos últimos pueden sobreestimar el resultado, aumentando el valor obtenido para la CIC. Por esto se aplica a la zeolita activada una prueba sencilla denominada test de cloruro de plata, el que permite detectar en forma cualitativa, la presencia de cloruros en solución por la formación de un precipitado característico de cloruro de plata, según la siguiente reacción (Ecuación 6):



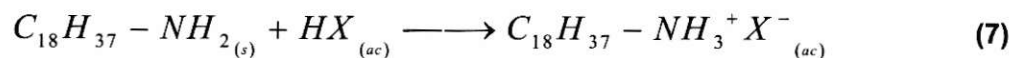
El procedimiento comprende las siguientes etapas: lavado de la zeolita activada con agua destilada, separación del sobrenadante, y adición a éste, de unas gotas de una solución de nitrato de plata 1N. La formación de un precipitado blanco lechoso indica la presencia de cloruros en exceso y por tanto se debe volver a lavar.

MODIFICACIÓN

La modificación de la zeolita, consiste en la adsorción de monómeros de un detergente catiónico, sobre la superficie de la zeolita activada.

Preparación del detergente catiónico

El detergente catiónico se obtiene a partir de la octadecilamina, al 97% Aldrich, cuya fórmula es $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{NH}_2$, que es un compuesto disponible comercialmente. De ahora en adelante será conocido por la siguiente abreviación $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{-NH}_2$. Este es un sólido insoluble que mediante tratamiento ácido se protona y se disuelve completamente. La solubilización se produce según la siguiente reacción:



El procedimiento consiste en disolver en agua una cantidad conocida de octadecilamina, agregar alícuotas de ácido hasta lograr la disolución completa, mantener agitación y temperatura constante para favorecer la solubilización. La reacción continua hasta solubilizar completamente el sólido.

Modificación con acetato de octadecilamonio

La modificación es una etapa, en la que la zeolita previamente activada entra en contacto con una solución de ODA, por un tiempo definido y a temperatura controlada. Se comienza con concentraciones de ODA por sobre la concentración micelar crítica cmc (Sullivan y Bowman, 2003), la cual fue determinada experimentalmente a través de mediciones de conductividad y por fluorescencia del pireno (razón I_3/I_1). Se estableció la concentración micelar crítica para el ODA, en 10^{-3} M.

Con el propósito de demostrar la asociación detergente-zeolita, la formación de agregados, y su caracterización se realizaron una serie de estudios en zeolitas modificadas, estos incluyen la adsorción de un colorante orgánico (Orange OT), la fluorescencia del pireno (razón I_3/I_1) y medidas de tensión interfacial.

La formación de agregados se evidenció utilizando un colorante de carácter hidrofóbico conocido como Orange OT (1-(o-tolylazo)-2-naftol), el cual se adsorbe preferentemente en los sitios donde hay agregados hidrofóbicos (Y, Wang y J, Banziger, 2001; Mukerjee y col, 1995).

El procedimiento, consiste en hacer pasar una solución de Orange OT por una columna rellena con fracciones de distintos tipos de zeolita. En el medio de la columna se encuentra la fracción modificada y en los extremos, porciones de zeolita sin modificar. En la Figura 8 se observa el diseño experimental de esta prueba. La existencia de agregados queda demostrada por la coloración de la zona donde se ubica la zeolita modificada.

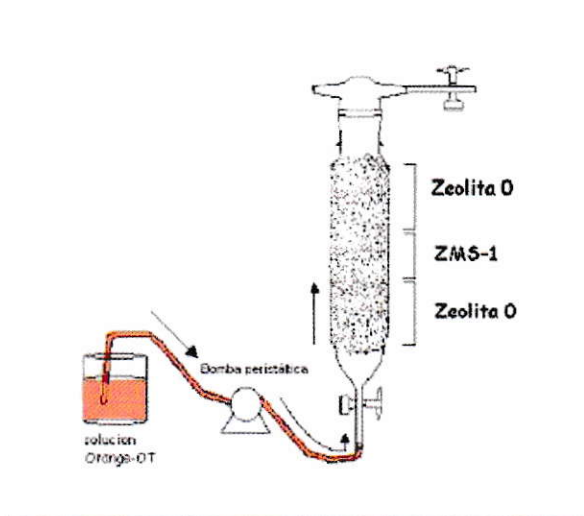


Figura 8. Diseño experimental de la prueba con Orange OT

Complementario a la prueba de Orange OT, se realizó un estudio basándose en las propiedades fotofísicas del pireno (Somasundaran y col, 1995). Este es una molécula orgánica utilizada ampliamente como sonda, ya que posee un espectro de fluorescencia cuya estructura vibracional es muy sensible al entorno donde este solubilizado.

La razón de las intensidades de las bandas vibracionales que aparecen a $\lambda = 384$ nm y $\lambda = 373$ nm, respectivamente 3 y 1, es el parámetro que ha sido relacionado con la polaridad del medio, el que permitirá evidenciar la formación de agregados hidrofóbicos. Por ejemplo, la razón I_3/I_1 , en medios altamente polares como el agua es 0,59, y aumenta hasta 1,74 en dodecano (solvente altamente apolar).

El procedimiento es impregnar con una solución de pireno muestras de mordenita modificada con ODA y medir la fluorescencia de la muestra en estado sólido, en un

espectrofluorímetro SLM AMINCO® SPF-500C. Los datos son almacenados y analizados en un ordenador.

La adsorción de monómeros de detergente sobre la superficie de la zeolita modificada, se estudia a través de la propiedad que poseen los detergentes de disminuir la tensión interfacial, L-G, L-L o L-S (Paul C. Hiemenz, 1997). El objetivo es demostrar un cambio en la tensión superficial desde una condición inicial (solución de detergente 1M) a la condición final, una vez terminado la etapa de modificación.

El procedimiento consiste en medir tensión superficial (L-G) a muestras de detergente en agua, que han eluído a través de una columna empaquetada con zeolita activada. Las muestras son recogidas en función del tiempo de modificación. Las medidas de tensión superficial se realizan en un tensiómetro marca Kruss. La tensión superficial se expresa en dinas/cm.



Figura 9. Tensiómetro

3.2.2 PRUEBAS DE REMOCIÓN

Se realizaron ensayos de remoción para determinar la capacidad de captación de arsénico que poseen las zeolitas modificadas. Primero se realizaron ensayos en disoluciones sintéticas de arsenito y arseniato, para estudiar el fenómeno de adsorción en condiciones ideales, sin interferentes.

Posteriormente, se aplicaron zeolitas modificadas al proceso de descontaminación de un residuo industrial líquido (RIL) proveniente de la refinería de cobre de Ventanas, ENAMI.

Análisis de muestras

El seguimiento de las pruebas se realizó por medio de la determinación del contenido de arsénico total, medido en mg/L, para disoluciones sintéticas de arsenito y arseniato y mediante análisis de metales totales contenidos en muestras del RIL proveniente de ENAMI. Estos análisis fueron realizados por una empresa externa ALS PATAGONIA S.A.

El arsénico total se midió por absorción atómica, con generación de hidruros. Fue analizado con procedimientos adaptados de SM Métodos 3030,3500,3114 (Standard Methods EPA, 1998) Los metales totales se determinaron por el método de espectroscopia de emisión, ICP (Inductively Coupled Plasma), con procedimientos adaptados de SM-Métodos 3030 y 3120 (Standard Methods EPA, 1999).

Para la correcta etiquetación y manipulación de las muestras, de todos los análisis, se utilizó el instructivo de toma de muestras ambientales (REG-22), proporcionado por ALS Patagonia. En este, se incluye la siguiente información: el tipo de muestras, el recipiente adecuado, el volumen mínimo, el criterio de conservación y el tiempo de análisis. (Standard Methods EPA, 1997).

La preservación de las muestras se hizo con ácido nítrico p.a (Winkler). Hasta alcanzar pH 2.

3.2.2.1 ENSAYOS DE REMOCIÓN EN DISOLUCIONES SINTÉTICAS DE ARSENITO Y ARSENIATO

Preparación de disoluciones

Las disoluciones sintéticas de arsenito y arseniato se prepararon a partir de arsenito de sodio en solución 0,05 M y un tritisol de arsénico V de 1000 mg As por litro de solución (Merck).

Ensayos de remoción

Los ensayos de remoción se realizaron en disoluciones sintéticas o ideales de arsenito y arseniato con el fin de evaluar el efecto de variables como: el tiempo de contacto, la masa de zeolita modificada, la cantidad de adsorbato como función de la concentración inicial de la solución sintética y el volumen de esta solución sobre la adsorción de arsénico en zeolitas modificadas.

Con el propósito de determinar el tiempo de equilibrio mínimo necesario para que ocurra la máxima adsorción de arsénico en la zeolita modificada, se realiza una cinética de adsorción la que consiste básicamente en monitorear la concentración del adsorbato en solución en función del tiempo de contacto con el material adsorbente. De las cinéticas de adsorción se obtiene información sobre el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio.

El efecto de la cantidad de adsorbato y de zeolita modificada, sobre la adsorción de arsénico en zeolitas modificadas, se evalúa a través de la capacidad de captación, cuya variación a temperatura constante se conoce como isoterma de adsorción.

Las isotermas de adsorción entregan valiosa información sobre la saturación del material, la capacidad máxima de adsorción, el número de etapas necesarias para alcanzar un determinado valor en la concentración final de arsénico en la solución, etc.

Las cinéticas e isotermas de adsorción se obtienen en condición operacional batch con flujo discontinuo, como se puede observar en la Figura 10a).

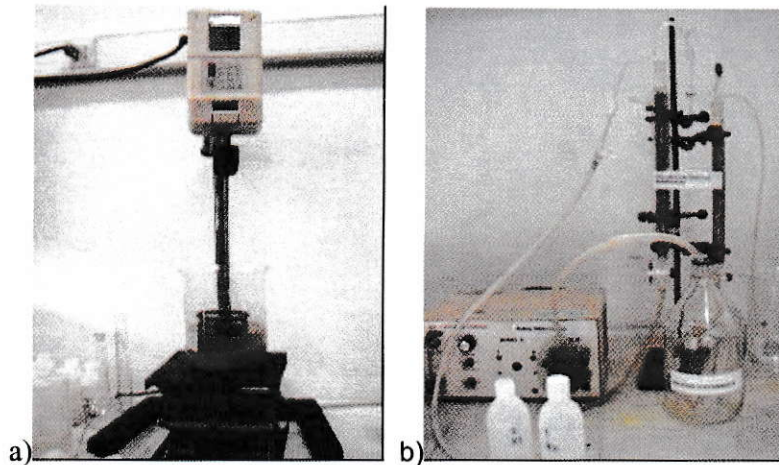


Figura 10. Sistemas de remoción. 10 a) Batch y 10 b) Columnas.

Las ondas de adsorción permiten evaluar variables de operación como: el efecto de la altura de la columna, la masa de zeolita modificada y el caudal. La onda se obtiene trabajando en condición en columnas con flujo continuo como se puede observar en la Figura 10 b).

El estudio del fenómeno de adsorción de arsénico en zeolitas modificadas incluye la evaluación de las capacidades propias de la modificación realizada a la zeolita para la remoción de arsénico por sobre las capacidades de zeolitas naturales y activadas.

En la Tabla 4 se muestra un resumen de los ensayos de remoción realizados en disoluciones sintéticas, donde se especifica el material adsorbente y el adsorbato en cada prueba.

TABLA 4 ENSAYOS DE REMOCION EN DISOLUCIONES SINTETICAS

ENSAYOS DE REMOCION	MATERIAL ADSORBENTE			ADSORBATO	
	Znat	ZAct	ZMod	ARSENITO	ARSENIATO
Capacidad De Captación	√	√	√	√	√
Cinéticas			√	√	√
Isotermas			√	√	√
Estudio De Interferencias			√		√

Znat, Zact y Zmod corresponde a zeolita natural, zeolita activada y zeolita modificada respectivamente.

El estudio de interferencias consiste en evaluar la capacidad de captación de arsénico en zeolitas modificadas en presencia de diferentes concentraciones de cloruro de sodio. Las concentraciones de cloruro de sodio estudiadas fueron: 0,01 M, 0,1 M y 1 M.

3.2.2.2 REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN RESIDUO INDUSTRIAL LIQUIDO (RIL) PROVENIENTE DE ENAMI-VENTANAS

Se realizaron ensayos de remoción de arsénico con zeolitas modificadas desde un RIL proveniente de ENAMI. Este RIL, presenta altos contenidos de arsénico y la presencia de muchos iones principalmente metales pesados y otros oxianiones.

La complejidad de esta matriz hizo necesario el estudio de variables como pH inicial del RIL, presencia de iones competidores, adsorción, desorción producto del tratamiento y análisis final de la calidad del efluente tratado. Para evaluar estas variables se realizaron isotermas y ondas de adsorción.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados obtenidos se presentan a continuación en el mismo orden de trabajo expuesto en la metodología, esto es; la optimización del proceso de obtención de zeolitas modificadas y los estudios de remoción de arsénico en solución acuosa, primero en disoluciones sintéticas y después en el RIL proveniente de ENAMI-Ventanas.

4.1 OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE OBTENCION DE ZEOLITAS MODIFICADAS

La optimización del proceso de obtención de zeolitas modificadas incluyó las etapas de activación y modificación. En cada una de estas etapas, además de presentar los resultados de optimización de variables, se incluyen los resultados obtenidos en los estudios de caracterización.

4.1.1 ACTIVACIÓN

Esta etapa consiste básicamente en el tratamiento de la zeolita con una solución ácida. El procedimiento de activación se probó con dos ácidos (clorhídrico y sulfúrico), a dos temperaturas de operación diferentes (60°C y temperatura ambiente 20°C). Se evaluó la efectividad de la activación a través de la determinación de la capacidad de intercambio catiónico, CIC, según la Ecuación 8 donde V_t y V_b son los volúmenes titulados y del blanco respectivamente, M_z es la masa de zeolita. La CIC es expresada en meq H^+ /g Zeolita.

$$CIC = \frac{(V_t - V_b) * [NaOH]}{M_z} \quad (8)$$

La CIC es una medida directa del número de sitios disponibles para el intercambio, mientras mayor es el valor de la CIC mayor es la eficiencia del proceso de activación. En la Tabla 5 se resumen los resultados obtenidos.

TABLA 5 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO DE ZEOLITAS ACTIVADAS

CIC experimental [meq H ⁺ /g zeolita activada]						
Condiciones de Activación		Etapas de Activación				
Ácido	Temperatura °C	0	1	2	3	4
HCl	20	10 ⁻⁴	----	0,2	0,41	0,48
	60	10 ⁻⁴	----	0,31	0,46	0,53
H ₂ SO ₄	20	10 ⁻⁴	0,202	0,37	0,39	0,48
	60	10 ⁻⁴	----	0,36	0,51	0,51

La masa de zeolita utilizada fue de 50 gramos, la concentración de NaOH 2M¹.

En la Tabla 5, es posible observar como los valores de CIC aumentan directamente con el número de etapas de activación, alcanzando un valor máximo en la etapa 4. Este comportamiento se repite en toda la matriz.

¹ Ver APÉNDICE I

La tendencia de los resultados obtenidos para la CIC indicaron que al realizar una quinta etapa de activación, la CIC no seguirá aumentando, sino que se estabilizara en un valor cercano al obtenido en la cuarta etapa de activación.

El mejor resultado fue obtenido en la zeolita que ha sido sometida a 4 etapas de activación, con HCl y 60°C de temperatura de operación, el valor alcanzado en estas condiciones es 0,53 [meq H⁺/g Z].

Al analizar las variables en forma independiente se observa por un lado, los valores más altos en la CIC se obtuvieron al aumentar la temperatura de operación y al utilizar como ácido de activación, el ácido clorhídrico. Por otro lado, a temperatura ambiente (20 °C) los resultados obtenidos para ácido clorhídrico y sulfúrico son: 0,478 y 0,48 [meq H⁺/g Z] respectivamente, estos resultados no muestran diferencias pese a variar el tipo de ácido.

Si comparamos ambos casos; el resultado obtenido en la mejor condición (HCl y 60°C) y los resultados obtenidos a temperatura ambiente, en ambos ácidos, se puede observar que los valores registrados para la CIC a temperatura ambiente son ligeramente menores que los obtenidos a 60°C, disminuyendo la capacidad de intercambio desde 0,53 a 0,48 [meq H⁺/g Z]. Esta situación se observa claramente en la Figura 11.

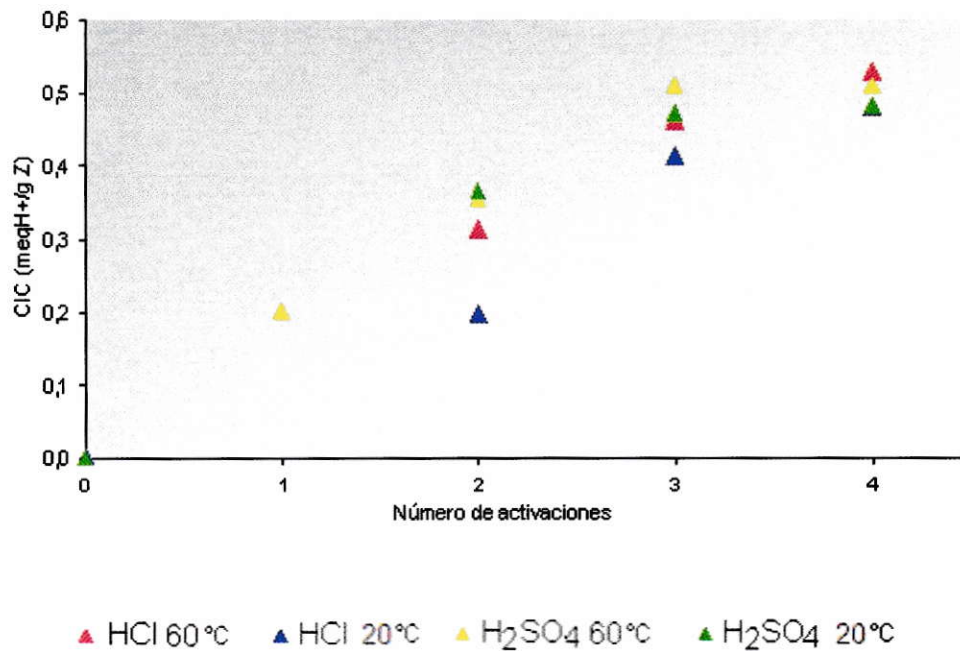


Figura 11. CIC en función del número de etapas de activación

Así, se puede concluir que tanto el tipo de ácido como la temperatura de operación, no tienen un efecto relevante sobre la capacidad de intercambio catiónico, por lo que se hace necesario considerar además otros factores para decidir el uso de una u otra condición. En este sentido el factor económico será decisivo, ya que es importante considerar el costo asociado a la compra de insumos necesarios para desarrollar el proceso de activación. El ácido clorhídrico es más económico que el ácido sulfúrico en calidad técnica (cotizados en WINKLER, los precios de referencia son 750 y 890 pesos el litro para HCl y H₂SO₄ respectivamente). Por otra parte, el exceso de ácido en la zeolita activada es más fácil de remover cuando se usa ácido clorhídrico, lo que implica un menor gasto en agua.

En base a estos resultados, y las consideraciones económicas, se eligió ácido clorhídrico y temperatura ambiente (20°C) como temperatura de operación. En estas condiciones se logra un ahorro significativo en cuanto a insumos; reactivos, agua de lavado y energía.

OPTIMIZACION DEL PROCEDIMIENTO DE ACTIVACION DE ZEOLITAS NATURALES

Para optimizar el procedimiento de activación en un sistema de contracorriente, son necesarias 9 etapas, las que se describen a continuación:

- ✓ Etapa 0 – 5: Estas etapas son necesarias para obtener las tres variedades de ácido que se utilizan en el sistema de contracorriente, estos son los H^+ (1), H^+ (2) y H^+ (3). Una vez que se obtienen estos ácidos se inicia la activación desde la etapa 6 hasta la etapa 9. Las zeolitas producidas en estas etapas (0–5) son descartadas.

- ✓ Etapa 6: Se comienza con una zeolita 0, la cual es tratada con el ácido H^+ (3). Este ácido es el remanente de tres etapas previas de activación.

- ✓ Etapa 7: La zeolita 1 resultante de la etapa 6, es sometida a tratamiento con el ácido H^+ (2). Este ácido se obtiene de las etapas 2 y 4, en las que el ácido ha estado en contacto con la zeolita 1. El resultado es una zeolita que ha sido activada dos veces, zeolita 2, que pasa a la siguiente etapa, y un ácido H^+ (3).

- ✓ Etapa 8: La zeolita 2, resultante de la etapa anterior (7), es sometida a tratamiento con el ácido H^+ (1). Producto de esta etapa se obtiene una zeolita 3 y un ácido $H^+(2)$.

- ✓ Etapa 9: La zeolita 3, es tratada con un ácido fresco H^+ (0), que corresponde a un ácido concentrado 3M. De este tratamiento se consigue la zeolita 4 y un ácido H^+ (1).

Es conveniente destacar, que en las etapas 7 - 9 se producen los ácidos necesarios para iniciar las futuras activaciones desde la etapa 6. Por lo que, el sistema se autoregenera. Una representación esquemática de las etapas de activación se muestra en la Figura 12, donde los reactivos enmarcados por el color amarillo son los que ingresan al sistema, mientras que los calipsos son los que se generan a partir del diseño y permiten iniciar la activación desde la etapa 6.

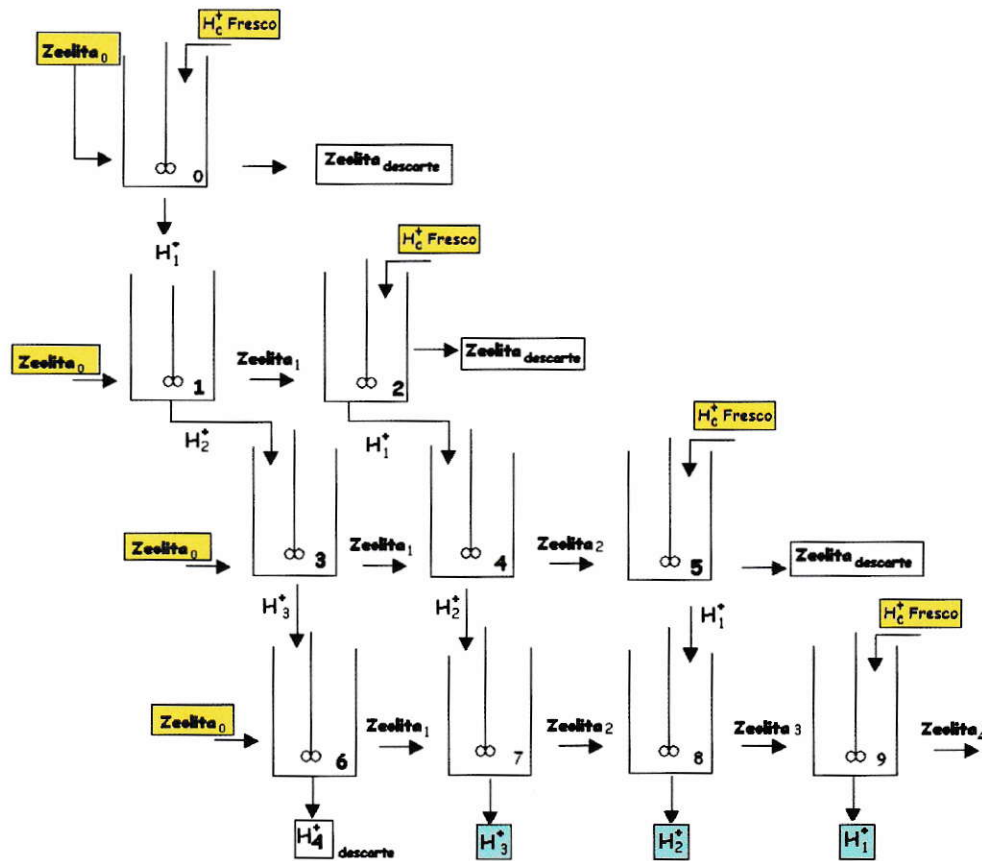


Figura 12. Etapas de Activación

El procedimiento completo con sus 9 etapas sólo se realiza la primera vez, después se comienza desde la etapa 6 con zeolita cero y ácido fresco como insumos.

Este procedimiento optimizado se aplicó a escala semi-piloto, donde fue posible producir 4 kilos de zeolita activada con 12 litros de solución ácida de HCl a temperatura ambiente en 4 etapas de activación, cada etapa dura 2 horas en las que se mantiene agitación constante. La activación a esta escala se realizó en un sistema

que consiste de un balón de 20 litros, una manta calefactora y un agitador mecánico.
(ver en la Figura 13).

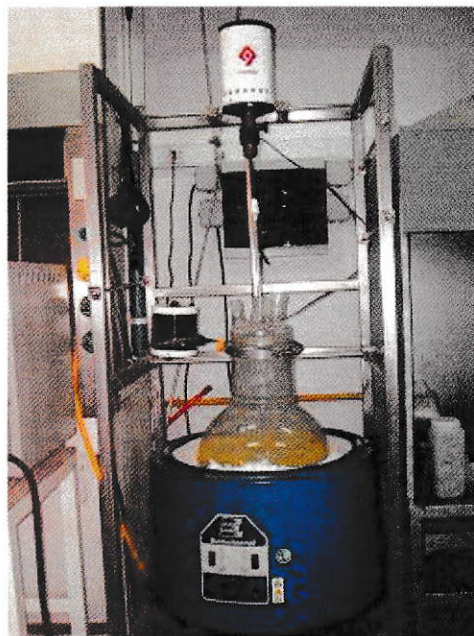


Figura 13. Sistema de activación a escala semi-piloto

La CIC obtenida bajo estas condiciones es la misma que se logró a escala de laboratorio, esto es 0,48 meq H⁺/g zeolita activada, manteniéndose la eficiencia del proceso a pesar de bajar la calidad del ácido clorhídrico, desde calidad análisis a técnica.

4.1.2 MODIFICACION

La modificación es una etapa que consiste en el tratamiento de la zeolita activada con una solución de detergente catiónico. Los estudios realizados para demostrar la asociación detergente-zeolita, la formación de agregados hidrofóbicos, y su posterior caracterización, permitieron obtener un mayor entendimiento del sistema estudiado y al mismo tiempo optimizar las variables del proceso de modificación.

4.1.2.1 ESTUDIO DE LA ASOCIACIÓN DETERGENTE-ZEOLITA

Con el objeto de estudiar el efecto de la modificación sobre la zeolita, lo primero fue establecer la asociación entre los monómeros de detergente catiónico y la zeolita. Esta asociación se manifestó en la formación de agregados hidrofóbicos.

Prueba con Orange OT

El Orange OT es un colorante anaranjado de características hidrofóbicas. La adsorción de esta molécula en zeolitas modificadas, indicaría la presencia de zonas con propiedades hidrofóbicas.

El resultado obtenido en este ensayo se muestra en la Figura 14, donde se observa una fotografía de la columna empacada con distintas porciones de zeolita. En la fracción central de la columna se empaco zeolita modificada.

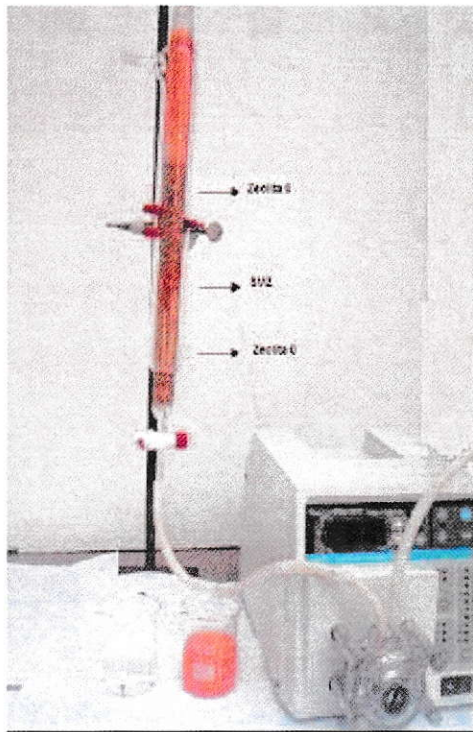


Figura 14. Fotografía de la prueba con Orange OT.

En la imagen mostrada en la Figura 14, se observa que la coloración naranja es más intensa en la zona donde se empaquetó la columna con zeolita modificada (porción intermedia). Este resultado demuestra la adsorción de Orange OT en zeolitas modificadas.

La explicación de este fenómeno es representada en la Figura 15, donde los círculos naranjos son las moléculas de colorante Orange OT (de carácter hidrofóbico), que van pasando en flujo ascendente a través de las distintas porciones de zeolita, como lo son: zeolita natural, zeolita modificada y nuevamente zeolita natural.

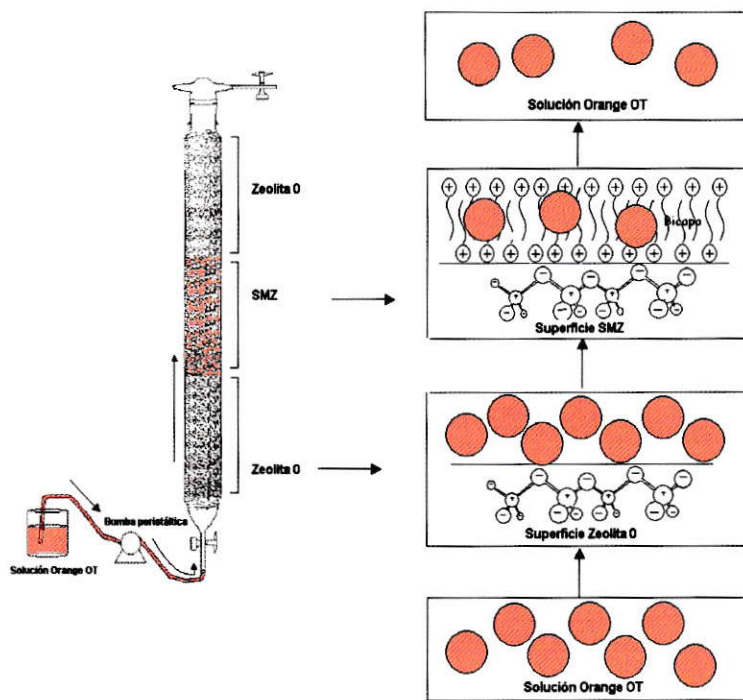


Figura 15. Adsorción de Orange OT en zeolitas modificadas

En la Figura 15, la coloración naranja en la porción que contiene zeolita modificada, se debe a la interacción del colorante con los agregados hidrofóbicos, formados por la asociación de monómeros de detergente catiónico en la superficie de la zeolita modificada. La coloración permanece aún cuando la columna siga siendo eluída con agua.

Este resultado permitió probar la adsorción de monómeros de detergente catiónico sobre la superficie de la zeolita modificada.

4.1.2.2 OPTIMIZACION DE VARIABLES DEL PROCESO DE MODIFICACIÓN

Para definir el procedimiento de modificación de zeolitas, lo primero es identificar las variables que influyen en la eficiencia de este procedimiento. Estas son: tipo de detergente catiónico (elección del contraión), temperatura, pH, concentración inicial del detergente, diseño operacional del proceso de modificación y finalmente, tiempo de modificación.

La optimización de cada una de estas variables permitirá establecer el procedimiento de modificación.

a ELECCIÓN DEL CONTRAIÓN DEL DETERGENTE CATIONICO

El detergente catiónico se obtuvo a partir de un compuesto disponible comercialmente, octadecilamina, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{NH}_2$, un sólido insoluble que mediante tratamiento ácido se protona disolviéndose. La forma soluble, producto del tratamiento ácido, es el detergente deseado.

El ácido utilizado para disolver el detergente define el contraión, éste desempeña un importante rol en el intercambio aniónico con los oxianiones formados por el arsénico en solución. Una vez elegido el tipo de ácido; el pH y la temperatura de operación se definen a partir de las propiedades que exhibe el detergente en solución.

Se probó disolver la octadecilamina con tres ácidos distintos, HCl, HBr y CH_3COOH . Se seleccionó el ácido en función de la temperatura necesaria para lograr la disolución de la octadecilamina. Así, la menor temperatura se obtuvo cuando el

ácido utilizado fue ácido acético, CH₃COOH, esto es 60°C. Al usar ácido clorhídrico y bromhídrico, la temperatura necesaria para mantener soluble el detergente era superior a 80°C. Por estas razones, el ácido elegido fue ácido acético, la temperatura de operación 60°C y el pH 3.

La fórmula abreviada del acetato de octadecilamonio es:



b CONCENTRACIÓN INICIAL DE DETERGENTE Y DISEÑO OPERACIONAL DEL PROCESO DE MODIFICACIÓN

La concentración inicial de ODA es quizás la variable más importante en el proceso de modificación, ya que ésta influye en la cantidad de monómeros de detergente catiónico adsorbidos sobre la superficie de la zeolita y en la disposición espacial de estos agregados. Esta concentración debe ser superior a la capacidad de intercambio externa de la zeolita, CIE (Ming y Dixón, 1987), ya que una vez que los sitios de intercambio catiónicos estén saturados por monómeros de ODA comienza la asociación cooperativa de un mayor número de éstos, debido a la interacción entre las cadenas alifáticas.

Con el propósito de demostrar la asociación detergente-zeolita y la formación de agregados, se realizó un estudio fotofísico en zeolitas modificadas utilizando pireno como sonda fluorescente. Se relacionó los resultados obtenidos en disoluciones acuosas de ODA (fluorescencia en estado líquido) con los resultados en zeolitas

modificadas (fluorescencia en estado sólido). De esta manera, se pretende obtener una aproximación a la estructura formada sobre la superficie de la zeolita modificada.

Se midió la fluorescencia de pireno y se registró la razón I_3/I_1 en muestras líquidas de ODA en un amplio rango de concentraciones, desde 10^{-5} M hasta 0,1 M. En este rango de concentraciones se incluye la cmc (10^{-3} M), que es la concentración crítica donde los monómeros de detergente se asocian formando micelas.

Razones de las bandas 3 y 1 del espectro de fluorescencia pireno mayores a 1, indican que el pireno está solubilizado en entornos de carácter hidrofóbico, en caso contrario el pireno estará solubilizado en un ambiente polar. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.

TABLA 6 RAZÓN I_3/I_1 DEL ESPECTRO DE FLUORESCENCIA DEL PIRENO SOLUBILIZADO EN DISTINTOS AMBIENTES

Parámetros	Razón I_3/I_1	Referencia
Agua destilada	0,59	S. Sugai y col.
ODA [$5 \cdot 10^{-5}$ M]	0,74	Resultado de este estudio
ODA [$4 \cdot 10^{-4}$ M]	0,88	Resultado de este estudio
ODA [$2 \cdot 10^{-3}$ M]	1	Resultado de este estudio
ODA [0,1M]	1,04	Resultado de este estudio
Dodecano	1,74	S. Sugai y col.

Los resultados de la razón I_3/I_1 para el pireno en distintas disoluciones acuosas de ODA de concentraciones menores a 10^{-3} M, muestran valores menores que 1. Este resultado indica que el pireno está solubilizado en un entorno de características polares, donde los monómeros permanecen como unidades independientes. Es sólo sobre la cmc, concentraciones de ODA mayores a 10^{-3} M, que los monómeros de detergente forman agregados hidrofóbicos (micelas), en estas condiciones los resultados mostrados en la Tabla 6 son siempre mayores o iguales a 1. Al aumentar la concentración de ODA desde 10^{-3} M a 0,1 M, esto es un incremento de 100 veces en la concentración, el valor de la razón I_3/I_1 no varía de la unidad.

Para relacionar los resultados obtenidos en disoluciones homogéneas de ODA con los obtenidos en zeolitas modificadas, se midió la razón I_3/I_1 en 4 muestras en estado sólido de zeolitas denominadas ZMS_n, donde n: 1, 2, 3 y 4. Todas estas muestras se modificaron durante 24 horas. El procedimiento de modificación se realizó bajo dos condiciones operacionales distintas: batch de flujo discontinuo, y flujo continuo en columnas de lecho fijo. En ambas condiciones se varió la concentración inicial de ODA. Los resultados se muestran en la Tabla 7, donde además se incluyen observaciones, parámetros del Fluorímetro, y un blanco de zeolita activada (sin modificar).

TABLA 7 RESULTADOS DE FLUORESCENCIA DEL PIRENO EN ZEOLITAS MODIFICADAS

Muestra(*)	Entrada de luz	I ₁	I ₃	I ₃ /I ₁	Observaciones	ODA inicial [M]	Diseño
ZMS ₁	5	2,4	2,2	0,91	Baja intensidad	0,2	Batch
ZMS ₂	7,5	2,6	2,5	0,92	Baja intensidad	Alícuotas hasta 0,033	Batch
ZMS ₂	5	2,25	2,15	0,92	Baja intensidad	Alícuotas hasta 0,033	Batch
ZMS ₃	5	4,6	4,45	0,97	Se registro alta intensidad buena definición	0,1	Columna
ZMS ₄	7,5	5,1	4,85	0,96	Se registro alta intensidad buena definición	0,2	Columna
Z _{Act}	7,5	0	0	0	No presentó emisión	----	----
Z _{Act}	5	0	0	0	No presentó emisión	----	----

* Las muestras fueron impregnadas con pireno disuelto en una mezcla de etanol/agua.

Para evaluar el efecto del diseño se comparan los resultados obtenidos en ZMS₁ y ZMS₄, en ambas la modificación se hizo con una concentración inicial de 0,2 M de ODA. La muestra ZMS₁ se modificó en batch y la muestra ZMS₄ en columnas con recirculación. La razón I₃/I₁ registrada en la muestra obtenida en batch es menor a la que se observa en muestras modificadas en columnas, 0,91 y 0,96 respectivamente. Este resultado indica que al modificar utilizando columnas con recirculación se logra una mejor estructuración u ordenamiento de los agregados hidrofóbicos, ya que la solución de detergente (fase móvil) pasa a través de la zeolita empaquetada (fase estacionaria) favoreciendo la interacción detergente-zeolita.

Para estudiar el efecto de la concentración inicial sobre la razón I₃/I₁, se comparan los productos ZMS₃ y ZMS₄, ambos modificados en columnas. En estos, el valor

obtenido para la razón I_3/I_1 es cercano a la unidad, 0,96 y 0,97 para ZMS₃ y ZMS₄ respectivamente, lo que sugiere que utilizar 0,1 M o 0,2 M de ODA no genera grandes diferencias en la cantidad de agregados hidrofóbicos. Si bien es cierto, al utilizar una concentración inicial de ODA 0,2 M la intensidad individual de las bandas 1 y 3 es levemente mayor a la obtenida cuando se usa una concentración 0,1M de ODA, la razón I_3/I_1 refleja el mismo valor ($I_3/I_1 = 0,96$ o $0,97$). Cuando la intensidad de las bandas es mayor, se puede asociar a un mayor número de moléculas de pireno solubilizadas en entornos hidrofóbicos, pero que la razón se mantenga indica que la polaridad de estos entornos es la misma.

Al comparar estos resultados con los obtenidos en disoluciones homogéneas de ODA, en concentraciones mayores a la cmc, se puede observar que en ambos casos la razón I_3/I_1 bordea la unidad (ver Tabla 6). Este resultado permite relacionar la estructura formada por los monómeros en las micelas con la que formarían los monómeros sobre la superficie de la zeolita modificada. Esta situación se representa en la Figura 16, donde se muestra a la molécula de pireno solubilizada en entornos hidrofóbicos cuando la razón I_3/I_1 es mayor o igual a 1. Estos entornos están formados por la interacción de detergentes con zeolitas, donde los monómeros de detergente forman una bicapa (hemi-micela) orientando los grupos polares hacia la superficie de la zeolita y hacia el exterior.

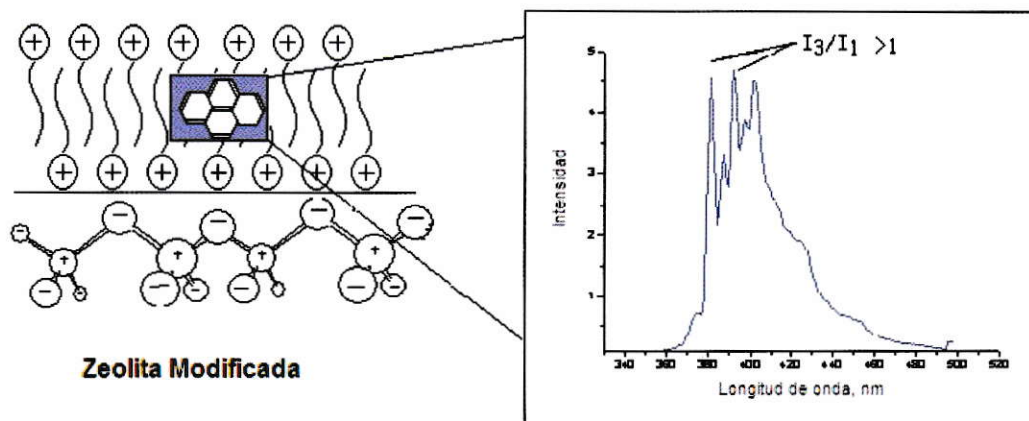


Figura 16. Pireno adsorbido en zeolitas modificadas

La estructura propuesta en la Figura 16, corresponde a una representación ideal de la asociación de los monómeros de ODA sobre la zeolita. Sin embargo, es necesario considerar que la superficie de la zeolita no posee una distribución homogénea y además presenta cavidades y canales.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, en la Figura 17 se propone la siguiente estructura formada por la interacción detergente-zeolitas. Los círculos con signo negativo representan a las moléculas del contraión del detergente catiónico.

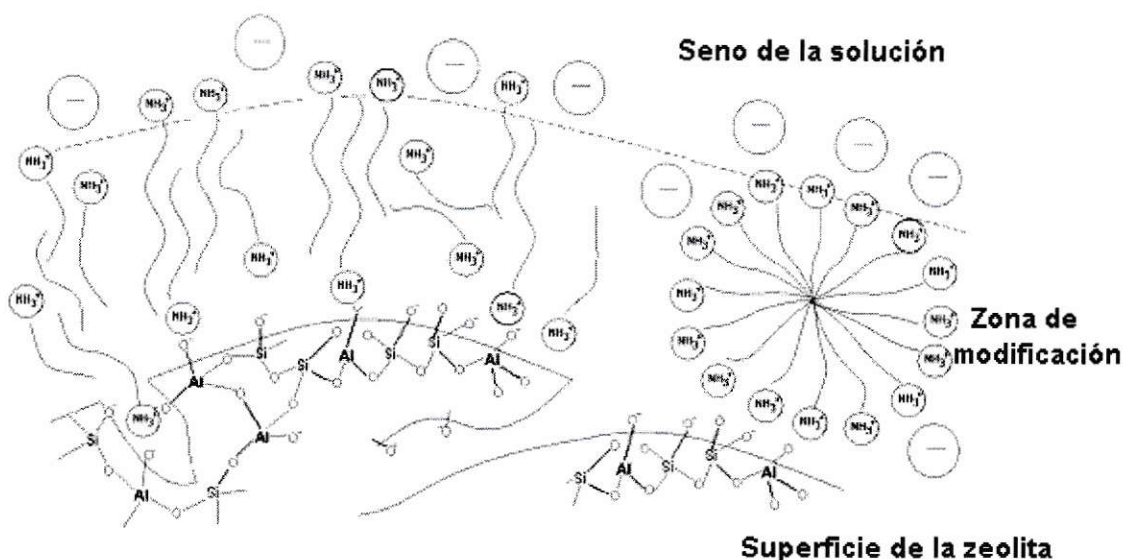


Figura 17 Zeolita Modificada con detergente catiónico

La interacción entre la superficie de la zeolita y el detergente catiónico, puede darse por asociación de los monómeros en forma individual, formando hemi-micelas (ver lado izquierdo de la figura) o por la asociación completa de la micela en un proceso que se conoce como admicelación (ver lado derecho de la figura).

C. TIEMPO DE MODIFICACIÓN

Con el propósito de relacionar la adsorción de detergente con el tiempo de modificación, se midió la tensión superficial de muestras de una solución de ODA a distintos tiempos de contacto con la zeolita, según el procedimiento detallado en la metodología. La tensión superficial fue media a 25°C.

El valor obtenido para la tensión superficial de una muestra de agua destilada a 25°C fue 70,2 [dinas/cm] y para la solución de ODA de concentración 0,1 M fue 30.2

[dinas/cm]. A concentraciones superiores a 10^{-3} M de ODA, es decir, concentraciones mayores que la cmc, la medida de tensión superficial no varía de 30,2 dinas/cm. Es sólo por debajo de la cmc (concentraciones $<10^{-3}$ M de ODA) que la tensión superficial es una medida directa de la concentración de detergente en la solución. La tensión superficial para disoluciones de ODA menores que 10^{-3} M presenta valores mayores a 30,2 dinas/cm.

Los resultados obtenidos para las muestras de disoluciones de ODA a distintos tiempos de modificación se muestran en la Figura 18, donde se graficó la tensión superficial en función del tiempo de modificación.

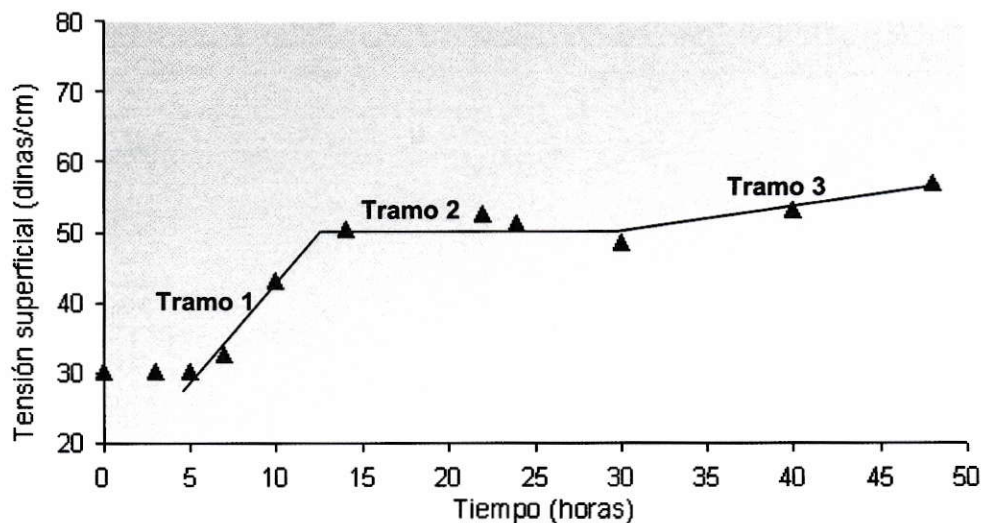


Figura 18. Tensión superficial en disoluciones de ODA

En estos resultados se observa que los valores de tensión superficial aumentan a medida que la solución de detergente está en contacto con la zeolita, desde 30,8 a tiempo cero, hasta 60 dinas/cm a las 48 horas. Este último valor alcanzado se acerca

al valor del agua destilada, 70,2 dinas/cm y se asocia a concentraciones muy diluidas de ODA, mucho menores a 10^{-3} M. Este aumento de la tensión superficial, evidencia un agotamiento del detergente desde una concentración inicial 0,1M a concentraciones menores de 10^{-3} M, esto ocurre necesariamente por asociación de monómeros a la zeolita.

Si se analizan los resultados de tensión superficial en función del tiempo es posible relacionarlos con la cinética de adsorción de detergente, destacando tres tramos. En un primer tramo la adsorción de detergente presenta un acelerado crecimiento en un rango de tiempo 5-15 horas, luego la adsorción se mantiene casi constante hasta 30 horas, para finalmente evidenciar un nuevo aumento, pero esta vez, menos pronunciado en la adsorción hacia las 48 horas de modificación (tramo 3).

El tiempo de modificación de zeolitas activadas, se seleccionó en función del efecto sobre la remoción de arsenito y arseniato en disoluciones sintéticas, evaluando las propiedades intercambiadoras de la zeolita modificada. Para esto, se seleccionaron a partir de los resultados mostrados en la Figura 18, tres sub-productos: SMZ₁, SMZ₂, SMZ₃, dónde los subíndices 1, 2 y 3 corresponden a 14, 24 y 48 horas de modificación respectivamente. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 8.

TABLA 8 RESULTADOS DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO CON ZEOLITAS MODIFICADAS A DIFERENTES TIEMPOS

	Tiempo de modificación (horas)	C _o (mg/L)	C _e (mg/L)	Remoción (%)
Arsenito	14	100	40,4	59,6
	24	100	47	53
	48	100	46	54
Arseniato	14	120	70	42
	24	100	43	57
	48	100	57	43

*Estos resultados se obtuvieron usando 100 gramos de masa de zeolita

De los resultados presentados en la Tabla 8, se observa que el tiempo de modificación sobre la remoción de las formas aniónicas de arsénico tiene efectos distintos si se trata de arsenito o de arseniato. Para arsénico en forma de arsenito, el producto modificado a 14 horas presenta el mayor porcentaje de remoción, esto es 59,6%. Cuando el adsorbato es arseniato, el mejor resultado de remoción se obtiene con la zeolita modificada durante 24 horas.

Este resultado posibilita variar el tiempo de modificación según el efluente que se desea tratar, así para un efluente en que predomine la forma pentavalente de arsénico inorgánico, es conveniente usar productos modificados por 24 horas. En caso contrario bastaría con modificar 14 horas para obtener buenos resultados en el abatimiento de arsénico trivalente. Para mezclas en las formas de arsénico se recomienda estandarizar la modificación a 24 horas.

Como resultado final del estudio realizado a las variables operacionales del proceso de modificación de zeolita con detergentes catiónicos, se estandarizó el procedimiento

considerando las siguientes condiciones: concentración inicial de ODA 0,1 M, en contacto con la zeolita empaquetada en una columna con doble camisa para regular la temperatura de operación a 60°C, la recirculación se mantendrá por 24 horas. Este diseño se muestra en la Figura 19.

La solución de ODA es impulsada por una bomba peristáltica a través de la columna entrando en contacto con la zeolita previamente activada, esta condición se mantiene por 24 horas recirculando la solución de detergente. La temperatura se mantiene constante a 60°C con un termostato.

En la Figura 19 se muestra un esquema y una fotografía del sistema de modificación. En la Figura 19 a), se observa como la solución de ODA de concentración inicial 0,1 M, la que se mantiene en agitación constante mientras es bombeada hacia la columna que posee un sistema de doble camisa por donde circula agua a 60°C regulada por un termostato. Este es el procedimiento que se utilizará de ahora en adelante para modificar zeolitas.

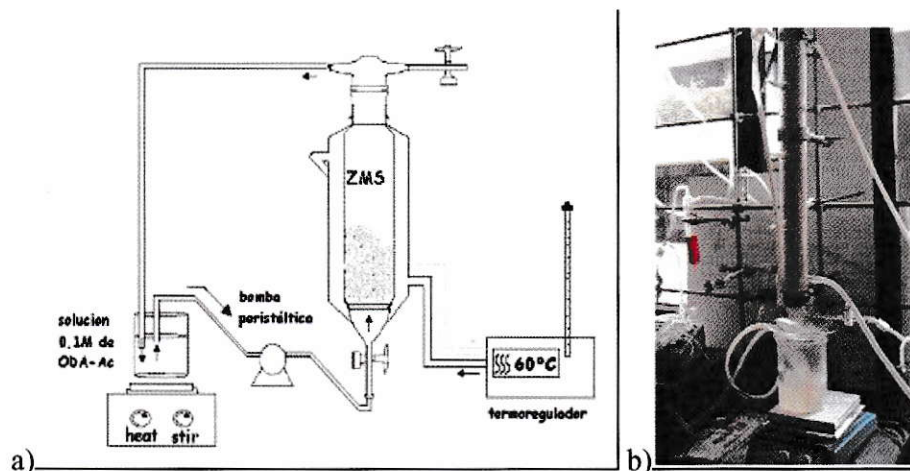


Figura 19. Diseño experimental del proceso de obtención de zeolitas modificadas.

4.1.2.3 MODIFICACION DE ZEOLITAS: ACTIVADA VERSUS NATURAL

Con el propósito de determinar el efecto de la activación sobre la eficiencia en la modificación de la zeolita, se realizó una prueba que consistió en evaluar la capacidad de captación de arsénico en dos zeolitas modificadas, la primera modificada sobre una superficie homoiónica protonada como es el caso de zeolita activada y la segunda modificada directamente en la superficie de zeolita natural. La activación y la modificación se realizaron siguiendo el procedimiento optimizado en los resultados, ver sección 4.1.

Se realizaron ensayos de remoción de arsénico en ambas zeolitas modificadas, una a partir de zeolita activada y otra modificada a partir de zeolita natural, en los que se varió la masa del material adsorbente de 50 a 800 gramos. La concentración inicial de arsénico fue 80 mg/L. Los resultados obtenidos se analizan en función de la capacidad de captación del material adsorbente (q). Estos se muestran en la Figura 20.

La zeolita modificada que capte mas arsénico será aquella que presente los mayores valores de q y al mismo tiempo llegue a valores más bajos en la concentración de arsénico en la solución. La concentración de arsénico en la solución corresponde a la diferencia entre la concentración inicial y la cantidad de arsénico adsorbido en la zeolita modificada, mientras más bajo sea este valor mayor es la cantidad de arsénico adsorbido en la zeolita.

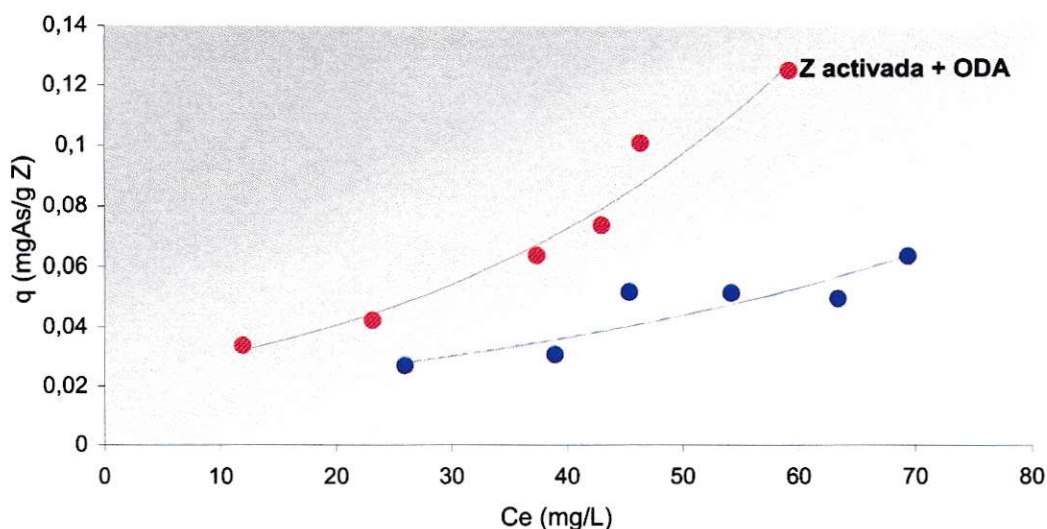


Figura 20. Isotermas de adsorción de arsénico en zeolitas modificadas

En la Figura 20 se puede apreciar que el comportamiento de los valores de q es el mismo para ambos sistemas, pero los resultados cuando se utiliza zeolita modificada a partir de zeolita activada (círculos rojos) presentan mayores valores de captación de arsénico. La isoterma en estas condiciones tiene por un lado, una mayor pendiente y alcanza concentraciones de equilibrio mucho menores que los obtenidos al utilizar como material adsorbente zeolita modificada a partir de zeolita natural. Esta última isoterma esta representada por círculos azules.

Al activar la superficie de la zeolita antes de la etapa de modificación, se obtiene una captación de 0,13 mg As/g ZM, al utilizar zeolita natural para modificar se obtiene una captación muchísimo menor, 0,06 mg As/g ZM, esto es la mitad de captación que si el material esta activado. La activación favorece la modificación, aumentando la capacidad de captación en un 50%.

Estos resultados destacan la importancia de activar la zeolita. La superficie de la zeolita que contiene a los cationes intercambiables influye directamente sobre la adsorción de monómeros de detergente sobre ésta, afectando así la eficiencia del procesos de modificación lo que finalmente se traduce en capacidad de captación de arsénico de zeolitas modificadas.

Al modificar sobre una superficie homoiónica (un sólo tipo de catión de intercambio en este caso iones hidrógeno), los monómeros de detergente catiónico compiten por los sitios sólo con mas protones estableciéndose un equilibrio. Cuando la superficie de la zeolita presenta mas de un tipo de catión, se produce un fenómeno de competencia por los sitios de intercambio entre los cationes nativos y los monómeros de detergente. En definitiva la naturaleza de la superficie iónica de la zeolita modificada afecta la capacidad de captación de arsénico como lo demuestran los resultados obtenidos en este estudio.

4.2 REMOCIÓN

4.2.1 REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN DISOLUCIONES SINTÉTICAS DE ARSENITO Y ARSENIATO

La remoción de arsénico en disoluciones sintéticas de arsenito y arseniato fue probada con dos materiales adsorbentes distintos, zeolitas activadas y zeolitas modificadas. Los ensayos de remoción se realizaron siguiendo los procedimientos descritos en la metodología. En este caso se usaron 100 gramos de zeolita activada y modificada y las concentraciones iniciales de las disoluciones sintéticas fue 100 mg/L.

Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 21, donde se ha graficado el cociente de concentración C_f/C_o en función del tiempo. Este cociente representa una medida de la capacidad de adsorción del material utilizado. Valores cercanos a uno indican que la concentración final de arsénico en la solución (C_f), es similar a la concentración inicial ($C_f \cong C_o$), esto implica una baja capacidad de adsorción del material adsorbente. En caso contrario, si el material adsorbente adsorbe el arsénico en forma eficiente, la concentración final de la solución es baja y C_f/C_o es mucho menor que 1.

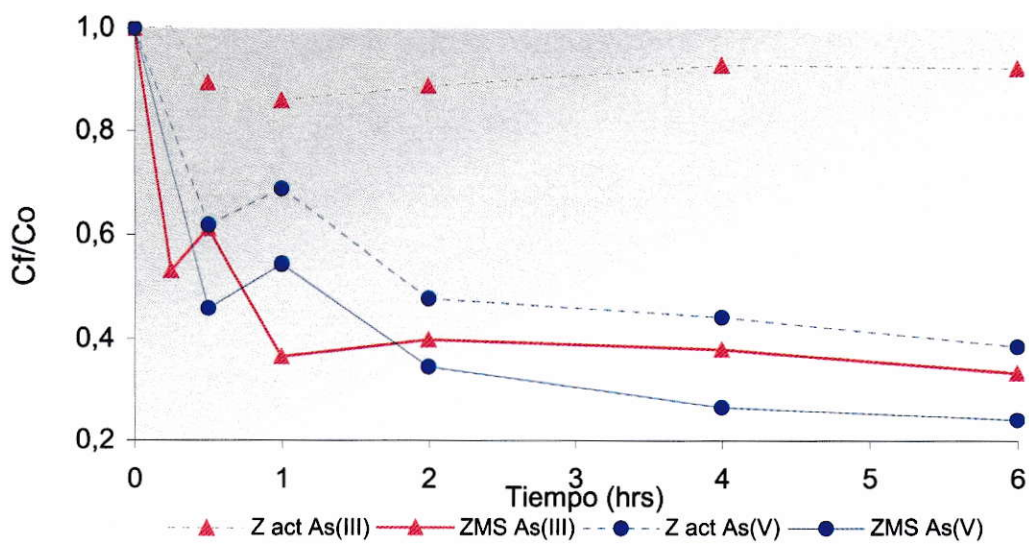


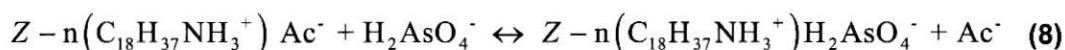
Figura 21. Remoción de arsénico en el tiempo

La remoción de arsénico en disoluciones sintéticas de arsenito está representada en la Figura 21 por triángulos rojos: línea continua para los resultados obtenidos con zeolita modificada, y línea punteada para la zeolita activada. En el primer caso, esto es zeolita modificada, el cociente C_f/C_o disminuye desde 1 hasta 0,35 después de 6 horas de contacto. La remoción de arsenito, en estas condiciones, alcanza el 65%. En zeolitas activadas, el cociente C_f/C_o varía desde 1 hasta 0,92 y la remoción de arsenito no supera el 10%. Estos resultados, sugieren que la modificación por adsorción de detergente catiónico sobre la superficie de la zeolita activada, sería responsable de la captación de arsénico en la forma de arsenito, esto es, arsénico inorgánico en estado de oxidación 3+.

Los resultados obtenidos en la remoción de arsénico en su forma de arseniato, están representados en la Figura 21 por círculos azules: línea continua para los

resultados obtenidos con zeolita modificada, y línea punteada para la zeolita activada. El comportamiento mostrado para zeolita modificada muestra que el cociente C_t/C_0 disminuye desde 1 hasta 0,25 esto equivale a un 75% de remoción, desde las 4 horas de contacto. En cambio, en los resultados para zeolita activada, el cociente disminuye hasta 0,39 alcanzando un 60% de remoción a las 6 horas de contacto. Ambos resultados indican que el arseniato es adsorbido sobre un 60% por los dos materiales, tanto en zeolitas activadas como en zeolitas modificadas, siendo mayormente adsorbido en zeolitas modificadas.

La adsorción de arseniato se puede explicar por dos mecanismos de adsorción diferentes. El primer mecanismo implica un intercambio iónico con el contra-ión del grupo amonio en la zeolita modificada, en este caso el ión acetato, ver Ecuación 8. El segundo mecanismo involucra una atracción electrostática entre el arseniato y los protones adsorbidos en la zeolita activada, ver Ecuación 9.



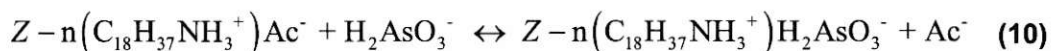
Intercambio aniónico, fracción externa de la superficie de la zeolita modificada con ODA.



Atracción electrostática

En los resultados mostrados en la Figura 21, el arsenito no es adsorbido cuando el material adsorbente es zeolita activada (captación menor al 10%). Para que el arsenito

sea adsorbido por la zeolita, ésta debe estar modificada, y la adsorción debe necesariamente ocurrir a través de un intercambio aniónico, según la reacción propuesta en la Ecuación 10. La adsorción por atracción electrostática, en este caso, sería despreciable con respecto a la cantidad de arsenito adsorbido por intercambio aniónico.



Intercambio aniónico, fracción externa de la superficie de la zeolita modificada con ODA.

En el sistema de remoción para arseniato, la atracción electrostática es un mecanismo tan importante como el intercambio aniónico. Esto podría deberse a diferencias de densidad de carga entre el arsenito y el arseniato, teniendo una menor densidad de carga negativa el arsenito.

Con el propósito de determinar la capacidad de adsorción de arsénico disuelto, que presenta la zeolita en forma natural (sin ser sometida a tratamiento de activación u modificación), se diseñó una prueba de remoción en disoluciones sintéticas de arsenito y arseniato utilizando 3 materiales adsorbentes distintos, esto es; zeolita natural, zeolita activada y zeolita modificada. Las condiciones experimentales fueron las siguientes: 6 horas de contacto, concentración inicial en las disoluciones sintéticas, 100 mg/L y 100 gramos de zeolita.

Los resultados son expuestos en la Tabla 9. donde se muestra la concentración final de arsenito y arseniato en los distintos materiales adsorbentes. La efectividad de adsorción se evaluó en porcentajes de remoción.

TABLA 9 RESULTADOS DE REMOCIÓN DE ARSENITO Y ARSENIATO EN ZEOLITAS

Adsorbatos		Arsenito		Arseniató	
Adsorbentes	C _f (mg/L)	Remoción (%)	C _f (mg/L)	Remoción (%)	
Z Nat	94,3	5	83,4	16	
Z Act	93	7	45,7	54	
Z M	44,3	45	37,1	63	

En el caso de disoluciones de arsenito, la eficiencia de remoción, en las condiciones específicas a las que fue realizado el experimento, aumenta desde un 5% en zeolita natural a un 7% en zeolita activada, alcanzando un 45% en zeolita modificada. Las zeolitas en su forma natural y activada, no poseen la capacidad de adsorber arsenito de manera significativa, sólo la forma modificada es capaz de adsorberlo. Estos resultados apoyan la proposición que el mecanismo más relevante en la adsorción de arsenito es el intercambio aniónico producto de la modificación con detergente catiónico.

Los resultados para la remoción de arseniato, muestran un comportamiento diferente al encontrado para arsenito, ya que la zeolita en forma natural presenta una remoción de arseniato considerable, cercana al 16%. Al someter la zeolita natural al proceso de activación, la remoción de arseniato se ve incrementada alcanzando un

54% de remoción. Para zeolitas naturales y activadas el arseniato se adsorbe por atracción electroestática, en el primer caso lo hace con cationes nativos, como Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} entre otros, y en el segundo caso con protones, H^+ . En la zeolita modificada por la adsorción de detergentes catiónicos, la remoción de arseniato aumenta de un 54% a un 63%. Este pequeño incremento, se atribuye a la adsorción por intercambio aniónico del arseniato con el contraión del detergente catiónico.

Si comparamos todos los resultados obtenidos para la adsorción de arseniato, es posible proponer que el mecanismo más relevante en la remoción de esta especie es a través de la atracción electroestática entre los iones intercambiables de la zeolita natural o activada y el ión arseniato.

ESPECIACIÓN EN LAS FORMAS DE ARSÉNICO INORGÁNICO

La especiación de las formas químicas de arsénico inorgánico influye sobre los mecanismos de adsorción propuestos, intercambio aniónico y atracción electrostática, ya que determina en forma directa el número de sitios de intercambio necesarios para que ocurra la adsorción.

La expresión de la Ecuación 8 es válida en un rango de pH 4-6, donde el arseniato se encuentra 100 % en la forma H_2AsO_4^- . La Ecuación 10, es válida para un rango de pH 8 -12, donde el arsenito se encuentra 100 % en la forma H_2AsO_3^- . En ambos casos la adsorción se efectúa mediante la interacción con un solo sitio de intercambio.

Cuando el arseniato o el arsenito se encuentran completamente desprotonados, AsO_4^{3-} o AsO_3^{3-} , para intercambiarse o adsorberse sobre la zeolita, sin importar el mecanismo de absorción, necesita 3 sitios disponibles.

El presente estudio utiliza disoluciones sintéticas de arsenito y arseniato. Dada las condiciones de pH de estas disoluciones, las especies dominantes son H_2AsO_3^- y H_2AsO_4^- respectivamente.

Las condiciones del sistema, pe y pH , influyen la especiación de arsénico en solución. El potencial redox influye en la especiación determinando el estado de oxidación de arsénico. El interés de este estudio reside en el arsénico inorgánico en estados de oxidación 3+ y 5+ que en solución acuosa forman oxianiones arsenito y arseniato, H_3AsO_3 y H_3AsO_4 .

El potencial redox regula la especiación de la pareja $\text{As(V)}/\text{As(III)}$, de acuerdo a las siguientes relaciones:

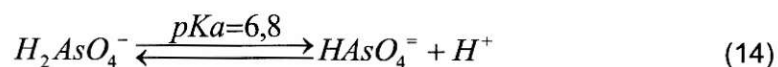
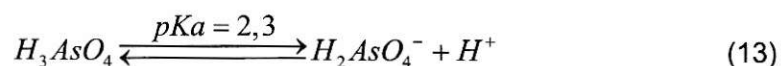
$$pe = 10,9 - 1,5pH \quad (11)$$

$$pe = 14,3 - 2pH \quad (12)$$

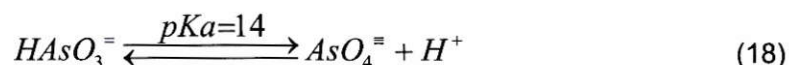
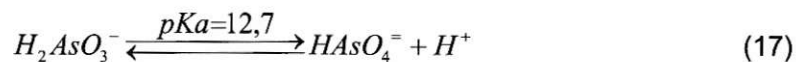
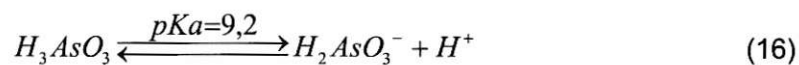
La Ecuación 11 representa la oxidación de H_3AsO_3 a H_2AsO_4^- , y la Ecuación 12 la oxidación $\text{H}_3\text{AsO}_3^0 - \text{HAsO}_4^{-2}$.

El pH condiciona el equilibrio de las especies de disociación del arsenito y arseniato, H_3AsO_3 y H_3AsO_4 . El grado de disociación está determinado por la constante de acidez asociada a cada equilibrio propuesto en las Ecuaciones 13 - 18.

Los equilibrios para el ión molecular arseniato se observan en las Ecuaciones 13-15.



Los equilibrios para el ión molecular arsenito se observan en las Ecuaciones 16-18.



La relación entre el pH del medio y la constante de acidez es presentada en la Ecuación 19, HX representa la especie protonada y X- la desprotonada.

$$pH = pKa + \text{Log} \left(\frac{X^-}{HX} \right) \quad (19)$$

La abundancia relativa de las especies de disociación de arsenito y arseniato en función del pH, se muestran en la Figura 22. Estas representaciones se obtienen evaluando el pH, en la Ecuación 19, y utilizando los valores de las constantes de acidez mostrado en los equilibrios de las Ecuaciones 13-15. Por ejemplo: si el arseniato se encuentra en un 100% en la forma H_2AsO_4^- , su pKa es 2,3 y la concentración molar de H_3AsO_4 se obtiene de la siguiente relación: $K_a = \frac{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{AsO}_4]}$, es posible obtener el valor para el pH al reemplazar todos estos datos en la Ecuación 19. En este ejemplo el pH resultante (pH 4) coincide con la Figura 22a.

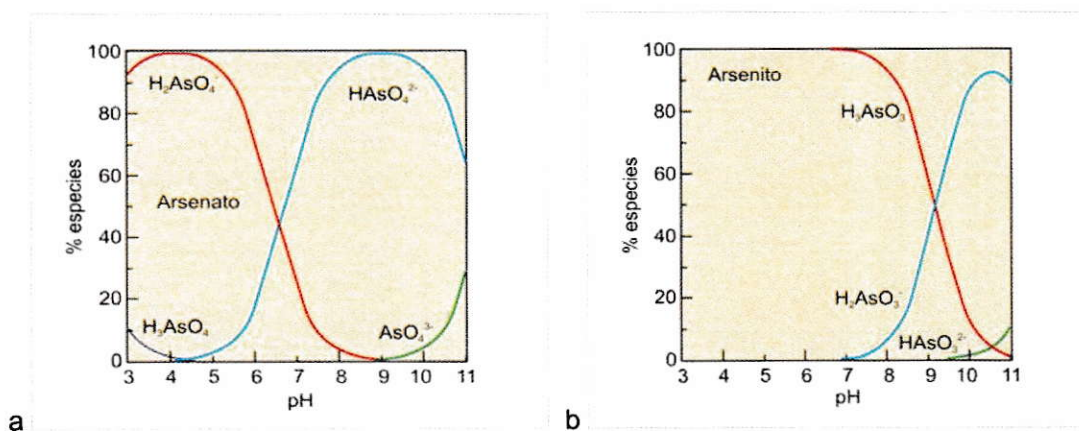


Figura 22. Abundancia de las especies de disociación de los oxianiones de arsénico en función del pH. 22a) arseniato y 22b) arsenito.

El efecto de las condiciones de sistema, pH y pe sobre la especiación de arsénico inorgánico 3+ y 5+, se puede predecir utilizando un diagrama, pe-pH. Este se ilustra en la Figura 23.

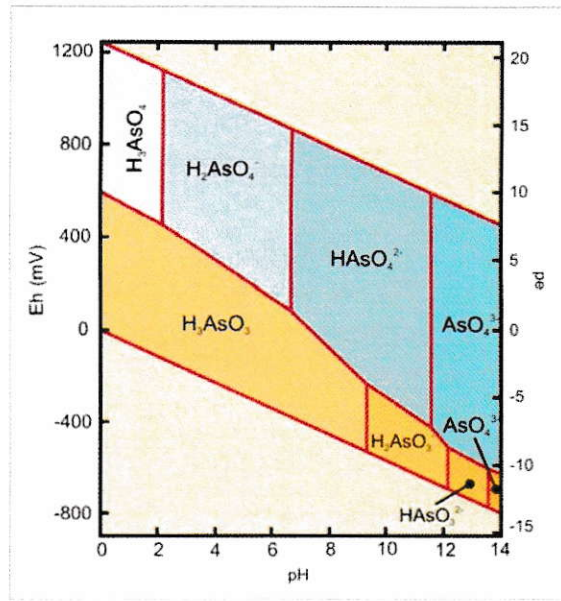


Figura 23. Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico
 Para el sistema As-O₂-H₂O a 25°C y 1 bar de presión total.

La especiación de As(V)/As(III) requiere de un determinado potencial rédox que, en sistemas naturales, puede ser suministrado por procesos fisicoquímicos como la oxidoreducción de especies presentes en aguas naturales y por procesos biológicos, como la actividad bioquímica de microorganismos. En general para el arsénico inorgánico, en condiciones oxidantes, (Eh mayores a -100 mV, ver Figura 23) el estado de oxidación 5+ predomina sobre 3+, encontrándose fundamentalmente como H₂AsO₄⁻ a valores de pH inferiores a 7, mientras que a pH más alto (pH >7), la especie dominante es HAsO₄²⁻. A potenciales mas bajos, menores a -100 mV, el arsénico en su estado de oxidación 3+, es termodinámicamente estable por lo que predomina en la forma H₃AsO₃, su especiación esta determinada por el pH.

EFFECTO DEL TIEMPO SOBRE LA CONCENTRACIÓN DE EQUILIBRIO EN DISOLUCIONES SINTÉTICAS DE ARSENITO

El comportamiento de la concentración de arsénico en función del tiempo, entrega información sobre la cinética de adsorción del contaminante en la superficie activa o material adsorbente. El adsorbato en solución es adsorbido en éste material por lo que su concentración disminuye al aumentar el tiempo de contacto. El equilibrio se alcanza cuando la velocidad de adsorción del adsorbato en el material adsorbente es igual a la velocidad de desorción, estableciéndose un equilibrio dinámico. El tiempo al que se alcanza el equilibrio es llamado tiempo de equilibrio.

En este estudio el tiempo de equilibrio corresponde al tiempo mínimo de contacto entre la zeolita modificada y la solución de arsénico para que se establezca la máxima adsorción.

Con el propósito de determinar el tiempo de equilibrio para que ocurra la adsorción de arsénico en zeolitas modificadas, se midió la concentración del sobrenadante de una solución de arsenito con 100 gramos de zeolita modificada en función del tiempo de contacto. La concentración inicial de la solución sintética de arsenito fue 100 mg/L. Los resultados se muestran en la Figura 24.

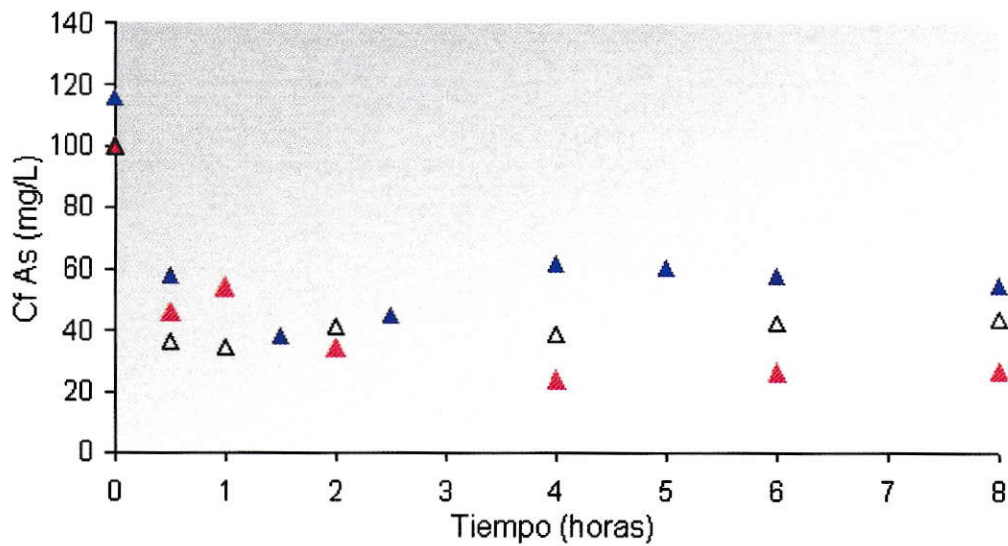


Figura 24. Remoción de arsénico en el tiempo

En la Figura 24 se muestran los resultados obtenidos para disoluciones sintéticas de arsenito en tres zeolitas modificadas. El objetivo de esta figura es ilustrar el tiempo en que se alcanza el equilibrio, esto ocurre cuando se produce un quiebre en el comportamiento de los resultados.

De los resultados mostrados en la Figura, es posible distinguir dos tendencias, en un primer momento la concentración de arsenito en la solución disminuye linealmente con el tiempo, luego el comportamiento de los resultados se vuelve asintótico y la concentración de arsenito en la solución permanece constante en el tiempo.

El tiempo de equilibrio se obtiene cuando el comportamiento cambia de lineal a asintótico y la concentración en este punto es la concentración de equilibrio C_e .

En la Figura 24 los resultados representados por triángulos azules tienen un tiempo de equilibrio de 1,5 horas. Los triángulos rojos 2 horas y los triángulos negros 0,5 horas. Estos resultados indican que el tiempo mínimo de equilibrio para que ocurra la mayor adsorción de arsenito en los tres materiales es a las dos horas de contacto.

Cuando el adsorbato es una solución de arseniato la concentración de este en función del tiempo sigue el mismo comportamiento que el sistema cuando se estudia la adsorción de arsenito, esto se puede observar en los resultados mostrados en la Figura 24. El quiebre se produce a las 2 horas y la concentración permanece constante a partir de las 4 horas. La adsorción de arsenito ocurre en un tiempo de contacto menor que en el caso de disoluciones de arseniato en las que es necesario el doble de tiempo, 2 y 4 horas respectivamente. Es por estas razones que para futuros estudios de remoción de arsénico el tiempo de contacto será de 6 horas, por sobre el tiempo de equilibrio en ambos sistemas.

En el sistema de zeolitas modificadas para la adsorción de las formas de arsénico, arsenito y arseniato, el intercambio ocurre en la superficie del material adsorbente por lo que el tiempo asociado a los fenómenos de transporte y difusión desde el seno de la solución a la interfase sólido-líquido es pequeño. Las zeolitas preparadas en este estudio, zeolitas modificadas con ODA, presentan una gran ventaja comparativa con respecto a zeolitas utilizadas en forma natural para el abatimiento de arsénico en solución. Según los resultados informados por M. Elizalde-González la remoción de arsénico en disoluciones de arsenito y arseniato requieren de tiempos de contactos mayores a 24 horas, incluso hasta 7 días para alcanzar remociones similares a las obtenidas en este estudio (E. González y col, 2001).

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN EN DISOLUCIONES SINTÉTICAS DE ARSENITO Y ARSENIATO

Las isotermas de adsorción para disoluciones sintéticas de arsenito y arseniato se obtuvieron usando como material adsorbente zeolita modificada con ODA. El procedimiento esta descrito en la metodología.

Para obtener las isotermas de adsorción se varió la concentración inicial C_i y se mantuvo constante; la masa de zeolita modificada y el volumen de disolución de arsénico. Se obtiene como resultado la concentración de equilibrio para las especies de arsénico en solución. Un parámetro que permite evaluar la eficiencia de remoción del material adsorbente, es la capacidad de captación, expresada en mg As por gramo de zeolita modificada, según la Ecuación 11, donde C_o y C_e corresponden a la concentración inicial y en equilibrio respectivamente, V es el volumen de solución y M_{smz} , la masa de zeolita modificada.

$$q = \frac{(C_o - C_e) * V}{M_{smz}} \quad (11)$$

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 10 con los que se grafica la concentración de equilibrio en función de la capacidad de captación (C_e v/s q), Figura 25. Estos resultados se obtuvieron utilizando 100 gramos de zeolita modificada con 350 mL de volumen de solución y 6 horas de contacto a temperatura ambiente (20°C).

TABLA 10 RESULTADOS DE CAPTACIÓN DE ARSENITO Y ARSENIATO EN DISOLUCIONES SINTÉTICAS

Arsenato			Arsenito	
C_o (mg/L)	C_e mg/L	q mg As/g ZMS	C_e mg/L	q mg As/g ZMS
1	---	---	0,82	0,0063
10	4,4	0,03	18,48	0,0228
50	12,9	0,13	45,2	0,1043
100	41,8	0,21	55,8	0,1547
500	310	0,64	310	0,665
1000	430	1,7	744	0,896

De las isotermas mostradas en la Figura 25, podemos observar que existe un comportamiento similar para los adsorbatos, arsenito y arseniato, cuando la concentración inicial va desde 1 a 500 mg/L de adsorbato. Cuando la concentración es mayor a 300 mg/L ($C_i > 500$ mg/L), los dos sistemas siguen comportamientos distintos.

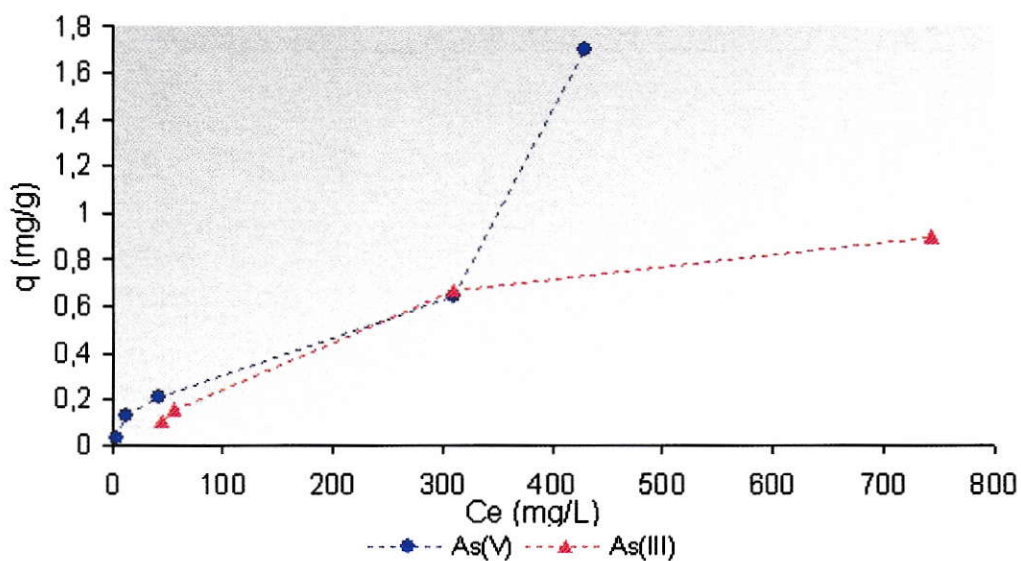


Figura 25. Isotermas de adsorción de disoluciones sintéticas de arsenito y arseniato

En el primer tramo, $C_i < 500$ mg/L, ambas curvas presentan un comportamiento aproximadamente lineal. A medida que la concentración de adsorbato aumenta también lo hace la capacidad de adsorción del material adsorbente.

Cuando $C_i > 500$ mg/L, tramo dos, los comportamientos para ambas isothermas difieren. La isoterma para el arseniato (círculos azules), logra una capacidad máxima de captación de 1,995 [mg(As)/g(ZM)], bajando la concentración inicial desde 1000 mg/L a 430 mg/L en arseniato. Mientras que la isoterma de arsenito (triángulos rojos) alcanza una capacidad máxima de 0,9 [mg(As)/g(ZM)] (C_e 750 mg/L).

Según estos resultados, la isoterma que presenta una mayor remoción de arsénico es la de arseniato, cuya curva tiene un crecimiento ascendente que indica que aún no se ha alcanzado la saturación de la zeolita modificada.

Isotermas tipo Freundlich y Langmuir

$$\text{Ec. modelo de Langmuir} \quad q = \frac{q_{\max} K \cdot C_e}{(1 + K \cdot C_e)} \quad (12)$$

$$\text{Ec. modelo de Freundlich} \quad q = K_f C_e^{1/n} \quad (13)$$

Los parámetros q_{\max} (mg/g) y K (L/mg) de la ecuación de Langmuir son la capacidad máxima de adsorción y K una constante de equilibrio, respectivamente. Los

parámetros K_f (mg/g*L/mg) y $1/n$ (-) de la ecuación de Freundlich son el factor o capacidad y parámetro de intensidad, respectivamente.

Los valores de estas constantes se determinan a partir de los datos experimentales mostrados en la Tabla 10, usando una variante de las Ecuaciones 12 y 13, que permite realizar sobre los resultados, un ajuste lineal.

$$\text{Log}(q) = \text{Log}(K_f) + \frac{1}{n} \cdot \text{Log}(C_e) \quad (14)$$

En la Ecuación 14, se grafica el $\text{Log}(C_e)$ versus el $\text{Log}(q)$. De la pendiente de este grafico se obtiene el parámetro de intensidad y del intercepto el factor de Freundlich.

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{q_{\max} \cdot K} + \frac{1}{q_{\max} \cdot C_e} \quad (15)$$

En la Ecuación 15, para aplicar el modelo de Langmuir, se grafica C_e versus C_e/q , de la pendiente se obtiene el valor de q_{\max} y del intercepto el valor de K .

Los resultados obtenidos al aplicar el modelo de Freundlich y Langmuir se muestran en la Tabla 11.

TABLA 11 ISOTERMAS DE FREUNDLICH Y LANGMUIR PARA LOS RESULTADOS DE ADSORCION DE ARSÉNICO

	Unidades	Arseniato	Arsenito
Langmuir, parámetro de correlación R^2	-	0,460	0,843
Langmuir, máxima capacidad de adsorción $Q_{máx}$	(mg.g ⁻¹)	1,930	1,34
Langmuir, constante de equilibrio K	(L.mg ⁻¹)	0,003	0,0027
Freundlich, parámetro de correlación, R^2	-	0,948	0,948
Freundlich, factor de capacidad Kf	mg.g ⁻¹ . L.mg ⁻¹	0,013	0,005
Freundlich, parámetro de intensidad 1/n	1/n	0,757	0,783
Modelo óptimo de isoterma	-	FreundlichFreundlich	

El ajuste de Freundlich es el que mejor responde al comportamiento encontrado para disoluciones sintéticas de arsenito (r^2 0,948) y arseniato (r^2 0,948) utilizando zeolitas modificadas como material adsorbente. Distinto es el caso del ajuste de Langmuir, donde los resultados no coinciden con el modelo, para arsenito la correlación es menor a 0,5 (r^2 0,46) y para arseniato no supera 0,85 (r^2 0,84). Estos resultados se encuentran resumidos en la Tabla 11.

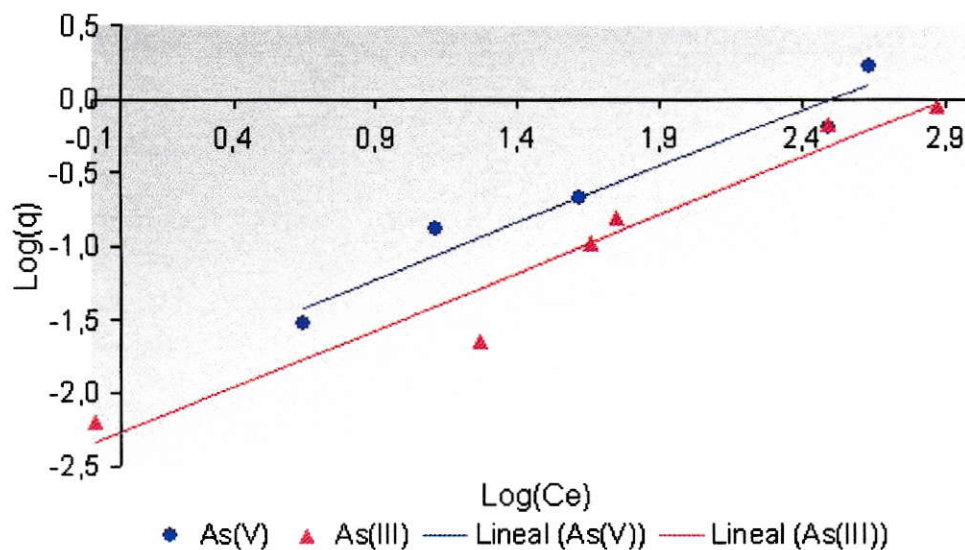


Figura 26. Isoterma de adsorção de arsénico tipo Freundlich

El modelo de Langmuir no aplica a este caso, ya que éste asume que todos los sitios de intercambio poseen la misma energía, que la adsorción ocurre sólo por formación de monocapa, que el soluto no compite con el solvente y que todos los iones del soluto poseen la misma energía y probabilidad de enlace. Lo que aplicado al sistema en estudio no es posible, ya que la superficie modificada de la zeolita no es homogénea, los sitios de intercambio aniónico no poseen la misma energía y la presencia de otros iones no permiten que el adsorbato tenga la misma probabilidad de enlace.

ESTUDIO DE INTERFERENCIAS POR PRESENCIA DE IONES COMPETIDORES CON OXIANIONES DE ARSÉNICO EN ZEOLITAS MODIFICADAS

Para estudiar el efecto que tiene la presencia de iones cloruro sobre la adsorción de arsénico en zeolitas modificadas, se obtuvieron isoterms de arseniato en solución sintética con diferentes concentraciones de cloruro de sodio. La concentración inicial de arseniato fue 50 mg/L y se varió la masa de zeolita modificada desde 5 a 100 gramos.

Los resultados de remoción de arseniato se presentan en la Figura 27, donde se gráfica la capacidad de captación versus el cociente de concentración C_t/C_o . Desde el punto de vista de la adsorción de arseniato la mejor condición se establece cuando C_t/C_o es pequeña y la capacidad de captación es alta.

Se varió la masa de 0 a 150 gramos, la concentración inicial de arseniato 50 mg/L, durante 6 horas de agitación.

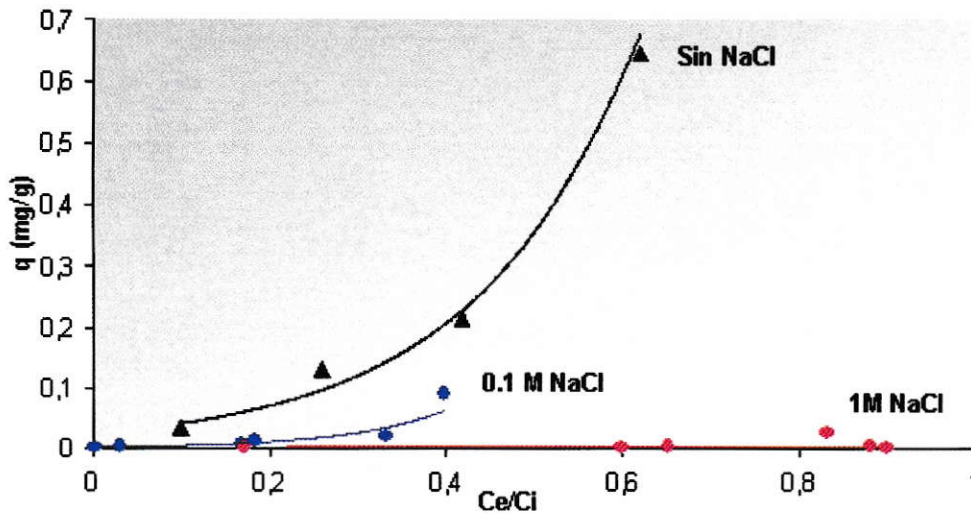


Figura 27. Isotermas de adsorción de arsénico en presencia de cloruro de sodio

La adsorción de arseniato sin presencia de iones interferentes (Na^+ , Cl^-), círculos negros, muestra un aumento en la captación a medida que disminuye la concentración de arseniato, este comportamiento es el mismo registrado en la isoterma de arseniato mostrado en la Figura 25.

La isoterma de adsorción de arseniato en presencia de una concentración de cloruro de sodio 0,1 M (círculos azules), corresponde a una razón de 150 veces la concentración de cloruro sobre la concentración de arseniato, $[\text{Cl}^-]/[\text{AsO}_4^{3-}] = 150$ ver Tabla 4.8, el comportamiento de esta isoterma tiene la misma forma que sin la presencia de sal, pero la capacidad máxima se ve disminuida desde 0,64 a 0,10 $[\text{mg}(\text{As})/\text{g}(\text{ZM})]$ sin NaCl y con 0,1 M NaCl respectivamente, disminuyendo la adsorción en un 86%. Cuando la concentración de NaCl es 1M ($[\text{Cl}^-]/[\text{AsO}_4^{3-}] = 1500$), ver círculos rojos en la Figura 27, la adsorción disminuye en un 99% con respecto a la

adsorción sin presencia de sal. La capacidad de captación, bordea 0,001 [mg(As)/g(ZM)] y la concentración de equilibrio permanece cercana al valor inicial.

La disminución de la capacidad de captación de arseniato en presencia de altas concentraciones de cloruro de sodio, se puede explicar mediante dos fenómenos, uno es la competencia del anión arseniato con el ión cloruro, el que se encuentre en mayor concentración se adsorbe en los sitios de intercambio en la zeolita modificada. Por otro lado, el exceso de iones cloruro y iones sodio disminuye la probabilidad de encuentro del arseniato con los sitios de intercambio, este fenómeno sería relevante en concentraciones de sal cercanas a 1M, donde el ión cloruro se encuentra 1500 veces por sobre la concentración de arseniato.

TABLA 12. VARIACIÓN DE LA CAPACIDAD DE CAPTACIÓN DE ARSENIATO EN PRESENCIA DEL IÓN CLORURO

Parámetros			
Ci [AsO₄³⁻] M	6,610 ⁻⁴	6,6 10 ⁻⁴	6,6 10 ⁻⁴
Ci [Cl⁻] M	0	0,1	1
[Cl⁻]/[AsO₄³⁻]	0	150	1500
q (mg As/g ZMS)	0,64	0,1	0,001

Según los resultados reportados por T. Guenegou, la remoción de arsénico en disoluciones de arsenito y arseniato no se ve afectada por la presencia de cloruro de sodio en relaciones menores a 100 (T. Guenwgou y A. Tambute, 1998).

COMPARACIÓN DE RESULTADOS CON LOS INFORMADOS EN LA BIBLIOGRAFÍA

Resultado de la búsqueda bibliográfica, se construyó la Tabla 13 en la que se resumen datos comparativos de isothermas de adsorción en disoluciones sintéticas de arseniato utilizando distintos materiales adsorbentes. Los resultados se pueden agrupar en 3 grupos diferenciando el material adsorbente; el primer grupo corresponde a zeolitas modificadas con detergentes catiónicos, HDTMA y ODA respectivamente. El segundo grupo, corresponde a tres distintos grupos de suelo, como lo son: arcilloso, franco arcillo-arenoso y franco arenoso. El tercer grupo son las resinas comerciales.

TABLA 13 CAPTACIÓN DE ARSENIATO EN DISTINTOS MATERIALES ADSORBENTES

Material adsorbente	q_{máx} (mgAs/g Adsorbente)	Referencia
ZM- HDTMA	3,1	Bowman y col, 2003
ZM-ODA	2	Resultados propios
Zeolita natural	0,025	Elizalde-Gonzalez y col, 2001
Arcilloso	0,092	Álvarez-Benedí J, 2003
Franco arcillo-arenoso	0,016	Álvarez-Benedí J., 2003
Franco arenoso	0,008	Álvarez-Benedí J., 2003
Resina 1	26,4	Spiro D., Laurent D., 2000
Resina 2	30	Rau I., Valiente G., 1999
Resina 3	38	Haron M. J. Y col, 2003

La captación es similar entre componentes del mismo grupo, pero presenta grandes diferencias si se comparan entre ellos. Cuando el material adsorbente es suelo, la captación permanece en el rango 0,09 a 0,008 dependiendo de las

características propias de cada suelo (textura, composición de materia orgánica, porosidad entre otras) del suelo.

Las zeolitas modificadas con detergentes catiónicos, presentan captaciones dos ordenes de magnitud superiores a los registrados en suelos. Asimismo las zeolitas modificadas con detergentes catiónicos exhiben una mayor capacidad de adsorción que las zeolitas naturales (100 veces mayor). Las resinas comerciales presentan captaciones un orden de magnitud mayor con respecto a zeolitas modificadas.

Considerando el costo asociado a la implementación de sistemas de tratamiento en base a los materiales propuestos en la Tabla 14, es posible ordenar desde el material mas económico de la siguiente forma: suelo, zeolita modificada y finalmente las resinas comerciales, estas últimas, tienen como desventajas asociadas a su uso el alto costo de producción.

4.2.2 REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN RESIDUOS INDUSTRIALES LÍQUIDOS PROVENIENTES DE LA MINERÍA

La aplicación ambiental de las zeolitas modificadas obtenidas en este estudio, es la utilización de éstas como base o material adsorbente en el tratamiento de efluentes provenientes de la minería. El diseño consiste en una etapa de tratamiento donde el efluente a tratar pasa a través de una columna o reactor empaquetado con una cantidad determinada de zeolita modificada. El diseño se observa en la Figura 28.

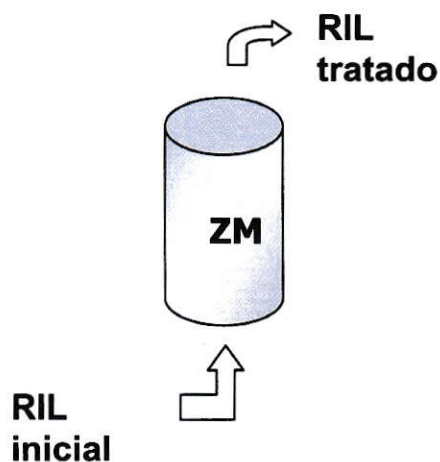


Figura 28. Diseño de tratamiento RIL con zeolitas modificadas

En el estudio del tratamiento de RILes con zeolitas modificadas se incluirá el efecto de variables operacionales sobre la capacidad de adsorción de zeolitas modificadas. El caudal de ingreso a la unidad de tratamiento es una variable importante ya que determina el tiempo de residencia o tiempo de contacto de la zeolita modificada con el contaminante que se desea adsorber. Otra variable considerada es la presencia de

otros iones contenidos en el RIL y el pH inicial. Ambas serán evaluadas en función del efecto que tengan sobre la adsorción de arsénico.

4.2.2.1 CARACTERIZACIÓN DEL RIL (PREVIO AL TRATAMIENTO)

El RIL a tratar proviene de la Fundición y Refinería de Las Ventanas, ubicada en la V región de Chile. El RIL tiene 3 afluentes principales; la planta de ácido (PA), la planta de metales nobles (PLAMEN) y la planta de tratamiento electrolítico (PTE), siendo la primera la que aporta la mayor cantidad de arsénico al RIL. La producción de estas tres plantas no es continua por lo que el efluente no posee una concentración de arsénico constante. El comportamiento de las concentraciones de arsénico para el mes de Noviembre del año 2004 se puede observar en la Figura 29.

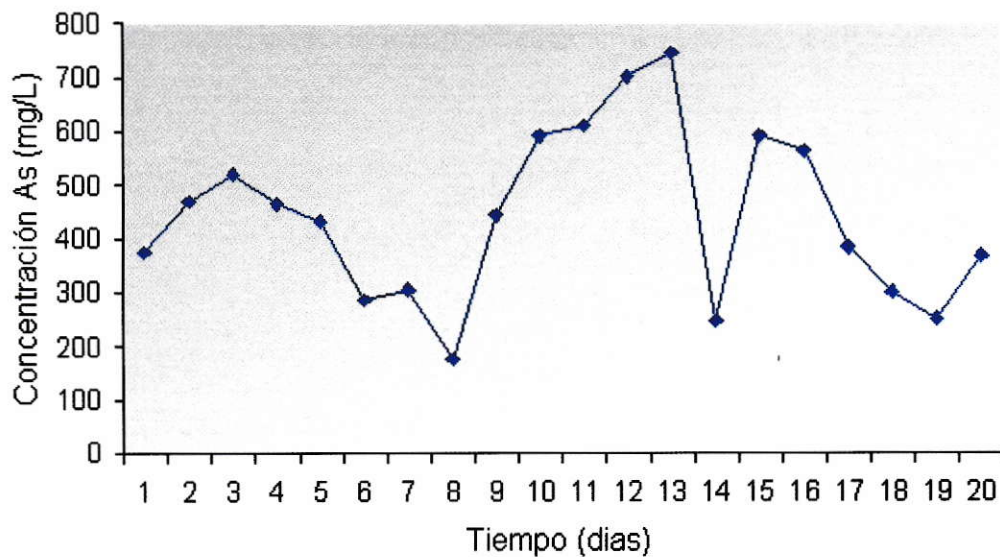


Figura 29. Comportamiento mensual de las concentraciones de As en mg/L en el RIL ENAMI

En la Figura 29, la concentración de arsénico alcanza valores máximos cercanos a 750 mg/L y mínimos de 170 mg/L. El contenido de arsénico promedio medido como arsénico total es 400 mg/L. En todos los casos se supera la norma de descarga a cuerpos superficiales fijada por el DS90/00, donde se establece el límite máximo permitido dentro de la zona de protección marina que es 0,2 mg/L. En promedio este RIL supera la norma actual en 2000 veces.

El RIL además de contener altos niveles de arsénico inorgánico, posee una gran variedad de otros elementos que podrían tener efectos sobre la adsorción de arsénico en zeolitas modificadas. La naturaleza de estos elementos es principalmente inorgánica proveniente de la lixiviación de minerales desde los que se extrae el cobre. Por este motivo se realizó una caracterización inicial al RIL donde se determinaron por espectroscopia de emisión (ICP) las concentraciones de los 30 elementos mas importantes, todos expresados en mg/L. Estos resultados se observan en la Tabla 14 donde además se incluye la normativa actual fijada en el DS90/00.

De los resultados obtenidos para el análisis del RIL de ENAMI, se puede observar que se sobrepasa el límite definido por el DS 90/00 para 5 contaminantes, estos son: arsénico, cadmio, cobre, molibdeno y selenio, todos expresados como contaminantes totales. El tratamiento propuesto con zeolitas modificadas con ODA no es selectivo a la adsorción de oxianiones de arsénico, por lo que se incluirá en algunos estudios la captación de selenio y molibdeno, ambos expresados como sus respectivos oxianiones.

TABLA 14 ANÁLISIS DE LOS METALES PRESENTES EN EL RIL DE ENAMI

Identificación	RIL (mg/L)	DS 90* (mg/L)	Identificación	RIL (mg/L)	DS 90* (mg/L)
Aluminio Total	1,04	1	Litio Total	0,11	----
Antimonio Total	0,14	----	Magnesio Total	36,95	----
Arsénico Total	165	0,2	Manganeso Total	0,27	2
Bario Total	<0,2	----	Molibdeno Total	0,26	0,1
Berilio Total	<0,01	----	Níquel Total	0,49	2
Bismuto Total	<0,1	----	Plata Total	0,07	----
Boro Total	0,68	----	Plomo Total	0,058	0,2
Cadmio Total	0,04	0,02	Potasio Total	13,47	----
Calcio Total	133,6	---	Selenio Total	5,17	0,01
Cobalto Total	0,02	---	Silicio Total	33,48	----
Cobre Total	2,11	1	Sodio Total	6880	----
Cromo Total	0,02	2,5	Titanio	<0,01	----
Estaño Total	0,1	0,5	Uranio Total	<0,2	----
Estroncio Total	0,64	----	Vanadio Total	0,12	----
Fósforo Total	1,27	5	Zinc Total	1,4	5
Hierro Total	0,62	10			

*Descarga dentro de la zona de protección marina.

Se realizó un análisis de especiación de arsénico al RIL, para determinar la abundancia de una especie sobre otra, el resultado fue que el 86% del arsénico contenido en el RIL se encuentra en estado de oxidación (III), arsenito y solo el 14% restante se encuentra en su estado de oxidación (V), arseniato.

4.2.2.2 REMOCION DE ARSENICO EN EL RIL

La remoción de arsénico en una matriz compleja como lo es el RIL de ENAMI, se ve influenciada por varios factores entre los mas importantes que serán considerados en este estudio se encuentra; pH, presencia de posibles iones de competencia, tiempo de residencia, esta última variable se considera en los ensayos realizados en flujo continuo.

1. EFECTO DEL pH SOBRE LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN EL RIL DE ENAMI

La influencia del pH es relevante en la especiación de las formas de arsénico inorgánico como se estudió en la sección 4.2.1 (especiación en las formas de arsénico inorgánico). El pH de la solución de adsorbato, en este caso del RIL de ENAMI, determina el equilibrio de disociación de las formas de arsénico inorgánico, arsenito y arseniato, influyendo directamente en el número de sitios necesarios para la adsorción de arsénico en zeolitas modificadas.

Con el propósito de estudiar este efecto, se obtuvieron isoterms a tres pH distintos, considerando que el pH inicial del RIL es 7,6, se probó con pH 9,6 y 5,6. Los resultados se muestran en la Figura 30. Estas isoterms se obtuvieron variando la masa desde 50 a 800 gramos de zeolita modificada con una concentración inicial de arsénico en el RIL de 80 mg/L y una relación volumen / masa 0,0035.

Para análisis de estos resultados se consideró que la mejor condición se da cuando se obtienen valores mas altos en la capacidad de captación y además concentraciones de equilibrio menores.

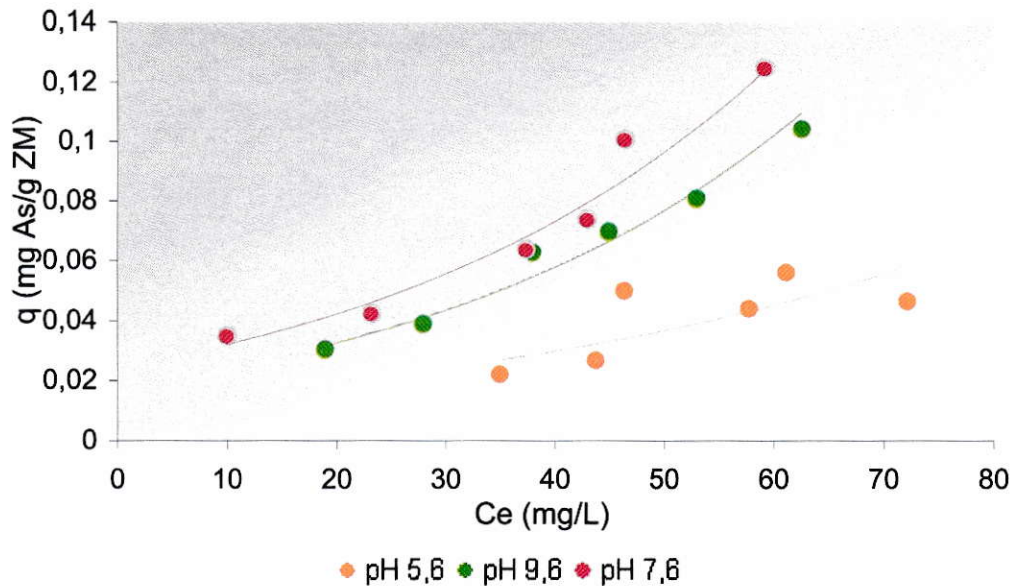


Figura 30. Isotermas de adsorción de arsénico con zeolitas modificadas a distintos pH en el RIL de ENAMI

En la Figura 30 se puede observar que las tres isotermas mostradas presentan el mismo comportamiento ascendente encontrado en todas las isotermas de adsorción de arsénico en zeolitas modificadas. La isoterma a pH 7,6 representada en la Figura 30 por círculos amarillos, alcanza los valores más altos para la capacidad de adsorción de arsénico en comparación a las isotermas obtenidas a pH 9,6 (círculos verdes) y a pH 5,6 (círculos naranjos).

Según estos resultados la adsorción de arsénico en zeolitas modificadas se favorece cuando es pH 7,6. Por otro lado, a pH 9,6 la adsorción es menor pero sigue siendo significativa. Para explicar mejor las diferencias de adsorción obtenidas para pH

7,6 y 9,6 es necesario considerar la especiación de las formas de arsénico inorgánico y su aporte al RIL, para esto se construyó la Tabla 15. en ésta se resumen las especies dominantes de arsenito y arseniato a las condiciones de pH usadas en el estudio. La tabla se construyó en base a los diagramas mostrados en la Figura 22 (Abundancia de las especies de disociación de los oxianiones de arsénico en función del pH.) y además se consideró que el RIL tiene un 86% del arsénico como arsenito y solo un 14% como arseniato.

TABLA 15 ESPECIACIÓN DE ARSÉNICO EN EL RIL DE A DISTINTOS PH

pH	Arsenito	Arseniato
7,6 - 8	30 % H_2AsO_3^- 80% H_3AsO_3	90% HAsO_4^{2-}
9,6 -10	80% H_2AsO_3^- 20% HAsO_3^{2-}	100% HAsO_4^{2-}
5,6-6	100 % H_3AsO_3	100 % H_2AsO_4^-

Al comparar la abundancia de las especies de arsenito a pH 7,6 con pH 9,6 se observa que a pH 9,6 existe un mayor requerimiento de sitios de intercambio para la adsorción de arsénico que a pH 7, esta situación se traduce finalmente a una menor captación de arsénico a pH 9,6.

Cuando el pH del RIL es 5,6 la captación de arsénico es mucho menor a la obtenida a pH más básicos. A pH 5,6 el arsenito se encuentra en la forma completamente protonada H_3AsO_3 y el arseniato esta en la forma H_2AsO_4^- , en estas condiciones la adsorción de arsénico en el RIL se debería principalmente a la adsorción del arseniato y en menor medida la adsorción de arsenito en la forma

completamente protonada. El mecanismo de adsorción del arsenito en la forma H_3AsO_3 , no esta claro.

2. ADSORCIÓN DE ARSÉNICO EN EL RIL EN PRESENCIA DE POSIBLES IONES DE COMPETENCIA

Con el propósito de estudiar el efecto real que puede tener la presencia de variados iones sobre la remoción de arsénico, se realizó una prueba de remoción, en el RIL con zeolita modificada con ODA. El objetivo es comparar los resultados de remoción en disoluciones sintéticas y en el RIL. Este ensayo se realizó en las mismas condiciones que en disoluciones sintéticas, los resultados y las condiciones especificas se muestran en la Tabla 16.

TABLA 16 RESULTADOS DE REMOCION DE ARSÉNICO

Especie dominante	pH	As(III)	As(V)	Ci mg/L	Ce mg/L	q mg As/g Z
$H_2AsO_3^-$	8	100	0	100	55,8	0,155
$H_2AsO_3^-$	8	100	0	80	51,56	0,1
$H_2AsO_4^-$	3	0	100	100	41,8	0,21
$H_2AsO_4^-$	3	0	100	80	30,24	0,174
$H_2AsO_3^-/HAsO_4^{2-}$	7,6	87	13	80	59,2	0,1

La especie dominante en el RIL a pH 7,6 es $H_2AsO_3^-$ y en menor proporción aparece la especie de arseniato que a ese pH es $HAsO_4^{2-}$. Con el propósito de comparar los resultados obtenidos en disoluciones sintéticas de arsenito y arseniato, se estimó que la capacidad de captación para la mezcla 87% arsenito y 13% arseniato,

es 0,109 [mgAs/gZM]. Este se compara con el obtenido para el RIL de ENAMI a las mismas condiciones de operación, y el resultado para este RIL es 0,1 [mgAs/gZM], el que coincide exactamente con el de disoluciones sintéticas. Este resultado indica que la capacidad de adsorción no se ve afectada por la presencia de otros iones por lo que el efecto de competencia en este caso no influiría en la remoción de arsénico.

Este último resultado no descarta la competencia, lo que si asegura es que a las condiciones particulares de este RIL este fenómeno no tiene un efecto importante. Esto se debe principalmente a que la concentración de arsénico en el RIL es mucho mayor que la de sus posibles competidores, en este caso selenio y molibdeno ($As/Se = 33$, $As/Mo = 634$), ver concentraciones de estos elementos en la Tabla 14.

3. ESTUDIOS DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN EL RIL EN FLUJO CONTINUO

Con el propósito de simular las condiciones operacionales a las que se trabajaría en una futura aplicación de esta tecnología, se realizó un estudio de remoción de arsénico en flujo continuo utilizando columnas empaquetadas con zeolitas modificadas. El RIL es bombeado a un caudal definido a través de la columna que contiene al material adsorbente.

De este tipo de ensayos se obtienen ondas de adsorción que dan cuenta de la capacidad de adsorción del material y de las condiciones a las que se produce la saturación o capacidad máxima de adsorción. El caudal, el tiempo de residencia, la masa de zeolita y la altura del lecho influyen sobre la capacidad de adsorción. De estas variables, operacionalmente la más importante es el caudal ya que determina el tiempo de residencia o el tiempo de contacto entre la zeolita modificada y el RIL.

La onda de adsorción se obtuvo a una masa constante y se usaron dos caudales distintos, 40 y 70 mL/min. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 31.

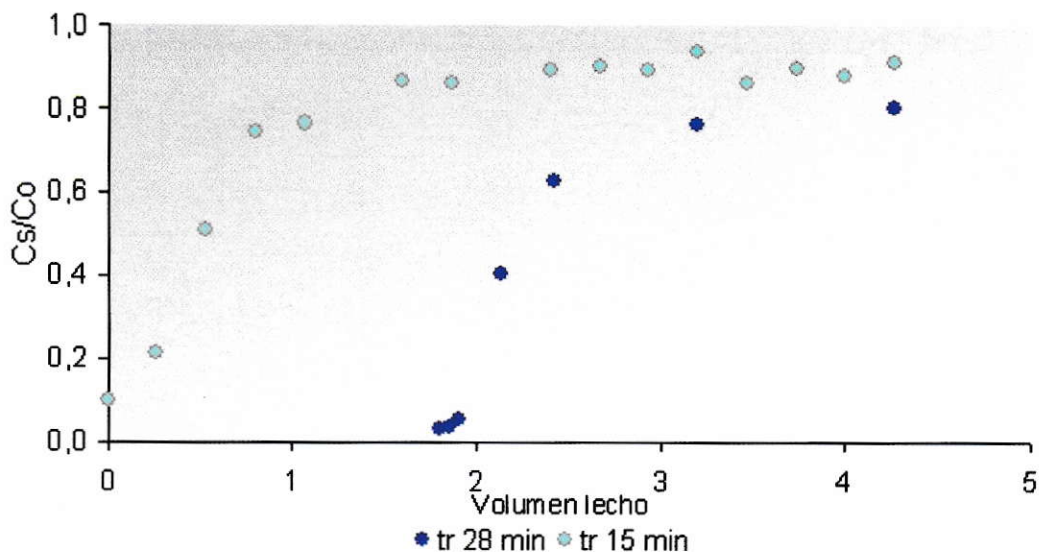


Figura 31. Onda de adsorción de arsénico total en el RIL ENAMI

De los resultados expuestos en la Figura 31, es posible destacar que ambas ondas presentan un comportamiento similar (las pendientes de ambas ondas son las mismas), en un primer momento las dos exhiben razones de concentración C_s/C_o muy cercanas a cero (C_s es la concentración de salida luego del tratamiento), lo que indica que la concentración de arsénico a la salida de la columna es muy pequeña con respecto a la concentración de arsénico inicial en el RIL, esto producto de la adsorción de arsénico en la zeolita modificada.

La razón C_s/C_o comienza rápidamente a aumentar hasta alcanzar valores cercanos a 1, en esta condición la concentración de arsénico a la salida es muy similar a la concentración inicial por lo que da cuenta de la saturación del material adsorbente.

Si analizamos las ondas por separado es posible notar que al aumentar el tiempo de residencia del RIL en la columna, desde 15 a 28 minutos, se logra una mayor remoción de arsénico ya que la razón de concentración a la salida de la columna alcanza un valor mínimo de 0,03 en comparación el valor alcanzado cuando el tiempo de residencia es 15 minutos, C_s/C_o 0,09. Por otro lado un mayor tiempo de residencia retarda la saturación del material adsorbente, de 1 a 3 lechos de volumen de columna.

4. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN TOTAL DE LA ZEOLITA MODIFICADA

Para determinar la capacidad de adsorción de la zeolita modificada con ODA para otros contaminantes se realizó un análisis de metales totales (ICP) a las muestras de la onda mostrada en la Figura 31 para un tiempo de residencia de 15 minutos. Los resultados obtenidos los elementos contenidos en el RIL de ENAMI, los mismos monitoreados en la caracterización inicial del RIL, ver Tabla 14.

Los resultados se pueden clasificar en dos grupos. El primer grupo corresponde a todos aquellos elementos que al pasar por la columna con zeolita modificada son adsorbidos por esta, es decir, su concentración de salida es menor a la concentración de entrada ($C_s < C_o$). El segundo grupo corresponde a aquellos elementos que al pasar por la zeolita modificada incrementan su concentración de salida con respecto a la concentración inicial del RIL ($C_s > C_o$), producto de la liberación de estos elementos contenidos en la zeolita modificada. Ambos casos se representan por las Ecuaciones 16 y 17.

$$\frac{C_s}{C_o} \leq 1 \quad (16)$$

$$\frac{C_s}{C_o} \geq 1 \quad (17)$$

Donde; C_o y C_s son concentraciones de arsénico en el RIL, a la entrada y a la salida de la columna respectivamente.

Adsorción en zeolitas modificadas

Los resultados obtenidos cuando se cumple la Ecuación 16 ($C_s < C_o$), corresponden a aquellos elementos que son adsorbidos por la zeolita modificada, se pueden a su vez clasificar en elementos que en solución son formadores de oxianiones como el selenio y el molibdeno, y elementos que permanecen como cationes, como es el caso de níquel y el cadmio.

Los resultados para los elementos formadores de oxianiones se muestran en la Figura 32.

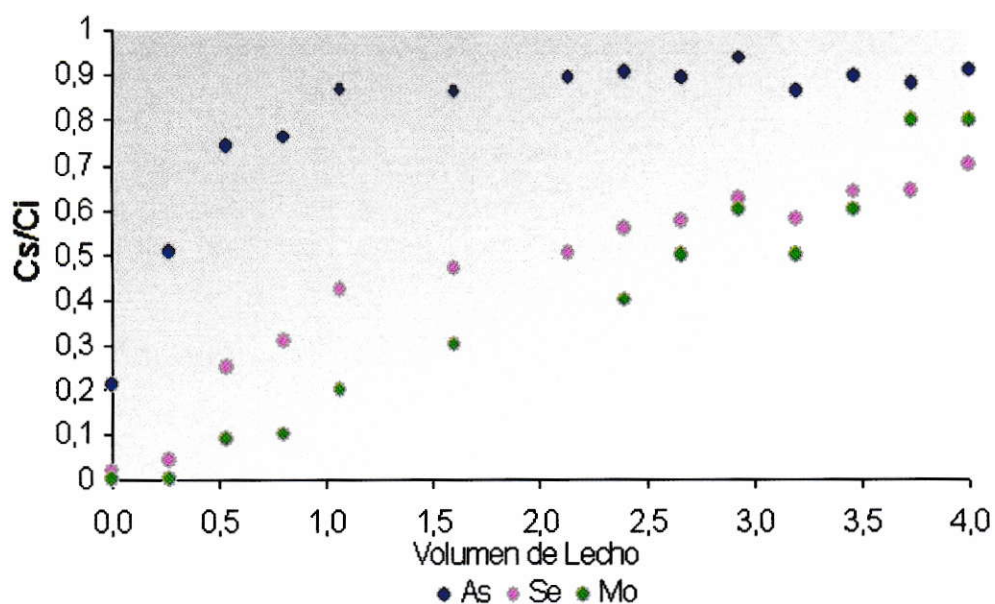


Figura 32. Onda de adsorción de selenio, molibdeno y arsénico en el RIL de ENAMI.

De los resultados expresados en la Figura 32 se observa que tanto el selenio como el molibdeno son eficientemente removidos por la zeolita modificada. En un primer momento ambos alcanzan razones de concentración muy cercanas a cero por lo que la concentración de salida del RIL, una vez que éste paso por la columna, es prácticamente cero. El molibdeno y el selenio son completamente abatidos.

Otro aspecto destacable es que la saturación se alcanza hacia el final de la curva con valores de volúmenes de lecho dos y tres veces mayores al alcanzado en el caso del arsénico, esto se debe principalmente a que las concentraciones iniciales de selenio y molibdeno son considerablemente menores a la de arsénico. Este resultado

permite extender la aplicación de zeolitas modificadas no sólo para el abatimiento de arsénico sino además considerar el abatimiento de molibdeno y selenio.

Los resultados obtenidos para aquellos elementos que en solución permanecen como cationes, níquel y cadmio, se muestran en la Figura 33.

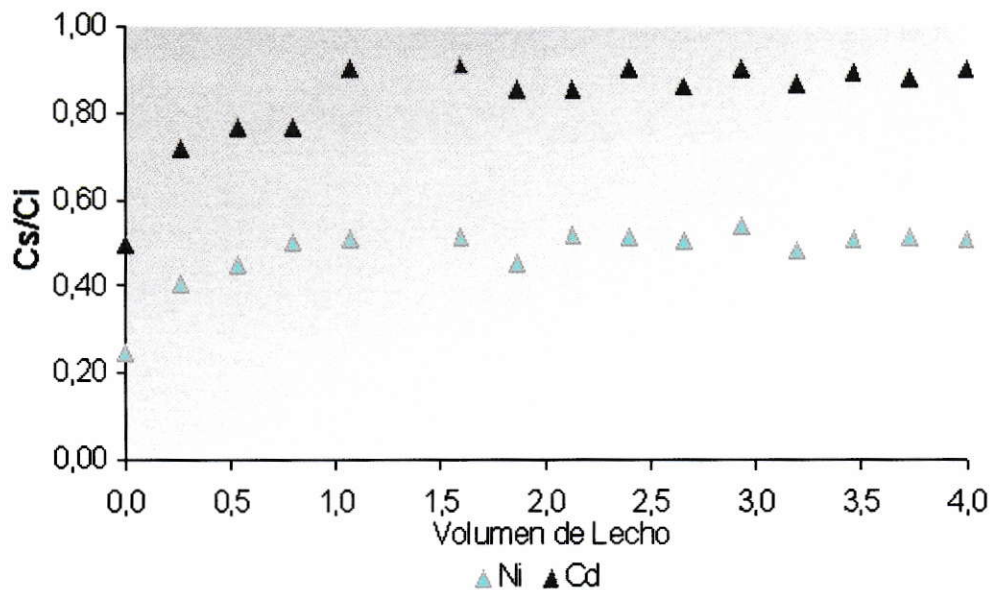


Figura 33. Ondas de adsorción de cadmio y níquel

Los resultados mostrados en la Figuras 33, indican que la modificación de la superficie de la zeolita por adsorción de monómeros de detergente catiónico que posibilita la adsorción de oxianiones, no limita la capacidad de intercambio natural de cationes metálicos como el cadmio y el níquel, este resultado se puede ilustrar en la Figura 34.

La adsorción de cationes en la zeolita modificada puede ocurrir físicamente en poros y canales de la zeolita donde no hay presencia de monómeros de detergente o también puede ocurrir por atracción electrostática con los oxianiones adsorbidos producto de la modificación con monómeros de ODA. Ambos sitios de adsorción son representados en la Figura 34. Los cationes intercambiados se observan por el color morado y los oxianiones por el color rosado.

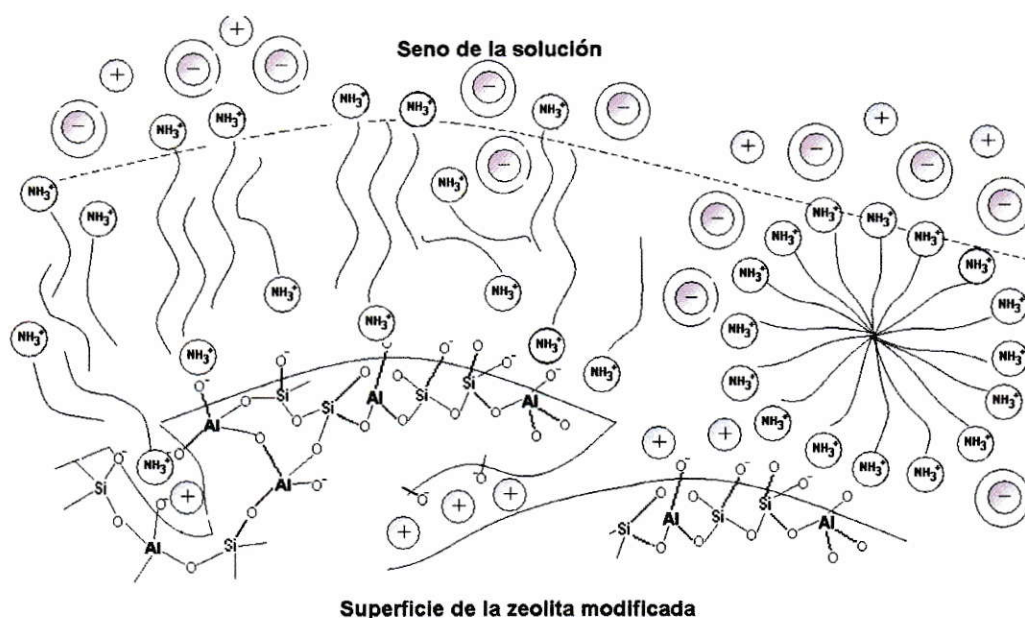


Figura 34. Estructura de la zeolita modificada con zonas de intercambio aniónico y catiónico

Con los resultados mostrados en las Figuras 32 y 33 es posible establecer un orden de preferencia de la zeolita modificada, este es válido solamente para la distribución de concentraciones que tiene el RIL de ENAMI, ya que la relación entre la concentración de arsénico y los demás contaminantes es decisiva en la selectividad encontrada para esta zeolita modificada.

La selectividad de mayor a menor:

Mo>Se>As>Ni>Cd

Desorción en zeolitas modificadas

Los elementos que cumplen con la condición establecida en la Ecuación 17, es decir, aquellos que su concentración de salida es mayor a la concentración inicial del elemento en el RIL. En su mayoría corresponden a cationes de intercambiables provenientes de la zeolita natural, estos elementos son desorbidos producto del tratamiento del RIL con zeolitas modificadas con ODA.

La desorción de elementos producto del tratamiento con zeolita modificada depende directamente de la cantidad de estos presentes en la zeolita natural, es por esto que antes de modificar la zeolita esta se somete a un tratamiento ácido o proceso de activación donde los cationes nativos son removidos y reemplazados por protones. De esta manera se minimizan los elementos desorbidos desde la zeolita modificada a el RIL tratado.

La presencia de elementos desorbidos producto del tratamiento de RILes con zeolitas modificadas constituyen un gran problema, ya que aumentan la carga de elementos en el efluente final arriesgándose a sobrepasar los límites establecidos por la normativa.

Con el propósito de determinar la eficiencia en la etapa de activación, se muestran a continuación los resultados obtenidos para el análisis de cationes intercambiables

después del tratamiento, cuando se utiliza como material adsorbente zeolitas modificadas con etapa previa de activación y sin etapa de activación, es decir modificadas sobre zeolita activada y natural. Estos resultados se presentan a continuación en las Figuras 35 y 36 respectivamente.

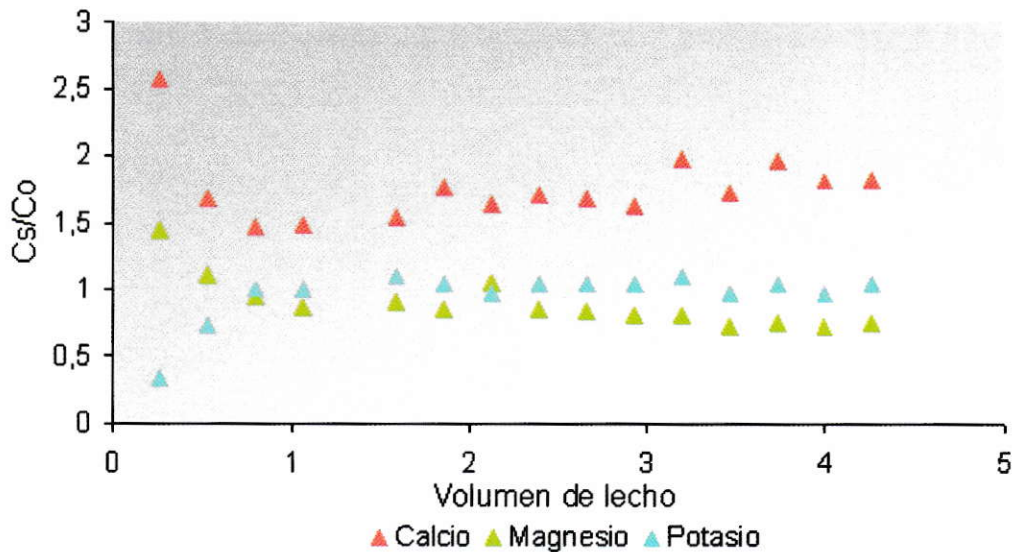


Figura 35. Ondas de elementos desorbidos por la zeolita modificada a partir de zeolita activada

Los resultados mostrados en la Figura 35 corresponden principalmente a cationes nativos de la zeolita natural. Estos ordenados según el mas desorbido al menos desorbido, son manganeso, estroncio, calcio, magnesio. El manganeso es el catión mayormente liberado producto del tratamiento del RIL de ENAMI con zeolitas modificadas con ODA, pese al tratamiento previo de activación, este resultado sugiere que en la etapa de activación este elemento no fue completamente reemplazado por protones y la fracción que quedo es ahora liberada. El manganeso y el estroncio luego del primer volumen de lecho estabilizan su concentración en la razón C_s/C_0 igual a 5,

esto es un incremento de cinco veces la concentración de estos elementos luego del tratamiento. Por otro lado el calcio y el magnesio en un primer momento son desorbidos por la zeolita modificada, pero rápidamente las concentraciones de estos elementos alcanzan la unidad en la razón C_s/C_o , esto indica que la concentración de salida es igual a la concentración de entrada en el RIL, por lo que estos elementos no constituyen un problema.

En la Figura 36 se muestra el comportamiento en las concentraciones de los cationes intercambiables cuando se usa zeolita modificada sin etapa previa de activación.

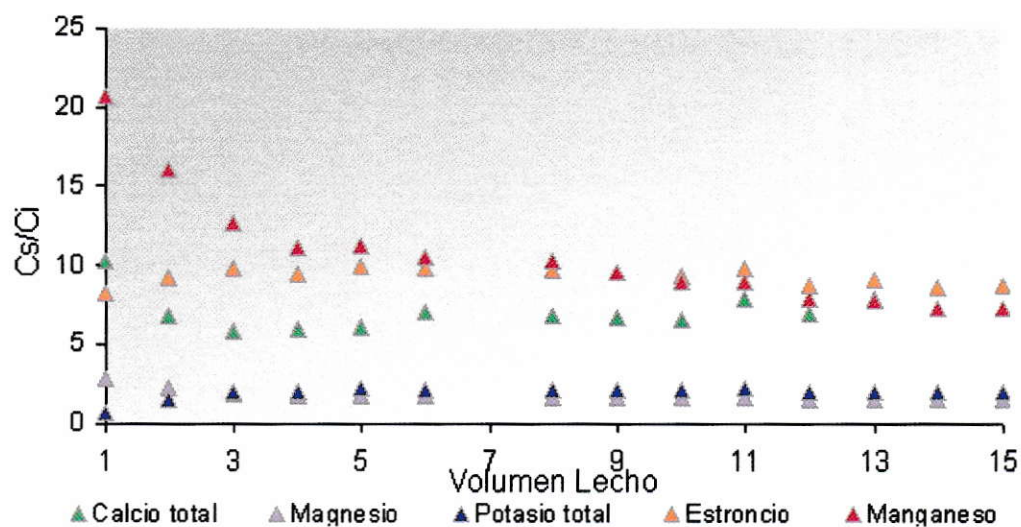


Figura 36. Ondas de elementos desorbidos por la zeolita a partir de zeolita natural

Los resultados mostrados en la Figura 36 corresponden a cationes tales como: manganeso, estroncio, calcio, magnesio y potasio ordenados de mayor a menor según la razón C_s/C_o .

A diferencia de los resultados mostrados en la Figura 35, las concentraciones de manganeso y estroncio son mayores en un 50 a 55 % incrementándose en razones C_s/C_o por sobre 10. En el caso del estroncio este incremento en la concentración de salida no es influyente en el tratamiento, ya que este elemento no está normado para la descarga al mar en el DS90/00, ver Tabla 14. El manganeso en cambio sí está normado por este decreto y el máximo permisible es 2 mg/L, si la concentración de salida se incrementa 10 veces, el valor final en la concentración de manganeso sería 2,7 superándose la norma en un 35%.

El calcio, magnesio y potasio también incrementan su concentración de salida, pero estos no influyen en la eficiencia del proceso ya que la descarga a la mar de estos elementos no está normada.

Con estos resultados, se reafirma la necesidad de incluir la etapa de activación en el procedimiento de obtención de zeolitas modificadas con ODA, primero porque provee a la zeolita de una superficie homogénea que facilita la adsorción de monómeros de ODA y por otro lado minimiza la desorción de elementos desde la zeolita natural al efluente tratado con esta tecnología.

4.2.2.3 ANÁLISIS FINAL DEL TRATAMIENTO

Como resultado final, se presenta a continuación un resumen con los resultados obtenidos para los principales elementos adsorbidos durante el tratamiento del RIL de ENAMI con zeolitas modificadas. Estos se muestran en la Figura 37 donde las barras de color gris representan la condición inicial en las concentraciones de los elementos sometidos a tratamiento y las barras de color verde, la condición final. La diferencia entre ambas corresponde al porcentaje de remoción.

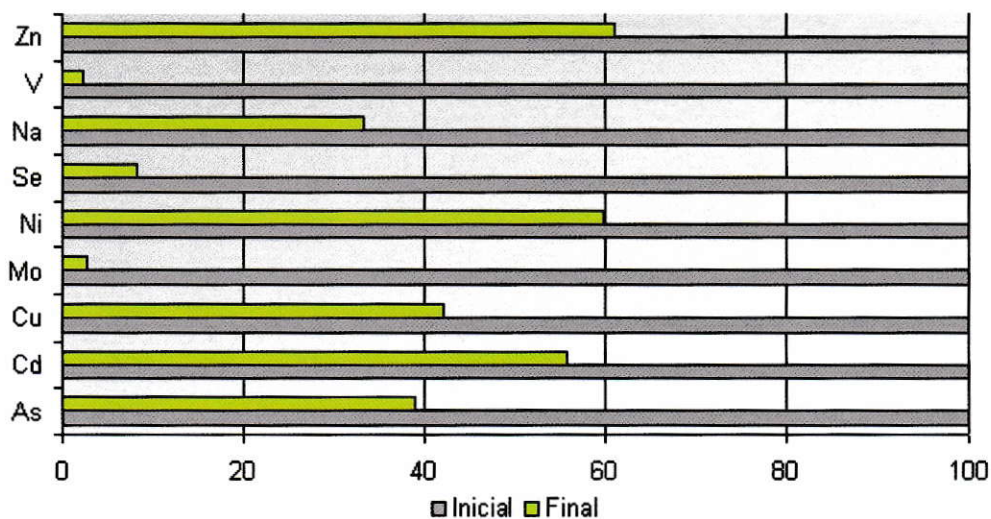


Figura 37. Efecto del tratamiento con zeolitas modificadas

Finalmente como resultado final se comparan las concentraciones de salida después del tratamiento con los límites máximos fijados por la normativa, DS 90/00. Este resultado se muestra en la Tabla 17.

TABLA 17 RESULTADO DEL TRATAMIENTO Y NORMATIVA NACIONAL

Tratamiento con zeolitas modificadas					
Elemento	Eficiencia %	Norma DS 90 (mg/L)	Ci (mg/L)	Cf (mg/L)	Observaciones
As	61,0	0,2	80	16,9	Supera la norma
Cd	44,1	0,02	0,02	0,01	Bajo la norma
Cu	57,9	1	1,06	0,36	Bajo la norma
Mo	97,2	0,1	0,11	0,005	Bajo la norma
Ni	40,1	2	0,25	0,12	Bajo la norma
Se	91,7	0,01	2,59	0,04	Supera la norma
Na	66,7	----	3440	579	No hay norma
V	97,7	----	0,06	0,005	No hay norma
Zn	38,9	5	0,70	0,39	Bajo la norma

El cumplimiento de la norma de arsénico supone un gran esfuerzo, ya que esta es superada en el RIL como promedio 2000 veces. En el caso del RIL utilizado en este estudio el arsénico antes del tratamiento supera la norma en 400 veces y una vez finalizado éste la superación de norma bordea las 80 veces, aún no es suficiente para cumplir con la normativa, por lo que se propone un tratamiento en serie considerando varias etapas de adsorción. En el caso del selenio, la norma se supera inicialmente 259 veces y después del tratamiento se supera 4 veces, por lo que con una etapa mas el selenio sería completamente abatido. El cadmio, cobre, níquel y molibdeno son abatidos completamente.

5. CONCLUSIONES

El estudio realizado demostró que la asociación detergente-zeolita, producto de la etapa de modificación, induce la formación de agregados hidrofóbicos que confieren a la zeolita modificada la capacidad de adsorber aniones. La orientación de los grupos polares del detergente hacia el exterior genera sitios de intercambio aniónico, este es el mecanismo principal de adsorción de los oxianiones de arsénico.

En los ensayos de remoción realizados en disoluciones sintéticas de arsénico inorgánico se demostró que las zeolitas modificadas adsorbieron efectivamente los oxianiones de arsénico (arsenito y arseniato).

Del estudio realizado se destaca el cumplimiento de los objetivos impuestos al inicio, ya que se estableció un procedimiento que permitió obtener zeolitas modificadas con detergentes catiónicos. Este procedimiento se compone principalmente de dos etapas; activación y modificación. Ambas etapas son influyentes en la capacidad de captación de arsénico que poseen las zeolitas modificadas.

La superficie homoiónica protonada provista por la etapa de activación favoreció la adsorción de monómeros de acetato de octadecilamonio (ODA) traducándose en el aumento de la capacidad de adsorción de arsénico de las zeolitas modificadas.

La modificación es la etapa más importante en el procedimiento de obtención de zeolitas modificadas, ya que determina la adsorción de monómeros de acetato de octadecilamonio (ODA), influyendo en la capacidad de captación de arsénico inorgánico (arsenito y arseniato).

Los resultados obtenidos, para la remoción de arsénico en disoluciones preparadas en forma sintética, permitieron comprender el mecanismo de adsorción por el cual el arsénico interactúa con la zeolita modificada, además de la identificación de las variables relevantes para el proceso. Este conocimiento del proceso de adsorción, con zeolitas modificadas, permitió la aplicación de éstas al tratamiento de un RIL proveniente de ENAMI – Ventanas.

De los resultados obtenidos en el tratamiento del RIL de ENAMI, se puede destacar que las zeolitas modificadas tienen la capacidad de adsorber simultáneamente oxianiones como arsenito (As(III)), arseniato (As(V)), oxianiones de molibdeno y selenio además de cationes como níquel, cadmio, plomo y cobre entre otros.

Las características propias del RIL, como su alta carga contaminante no resultó ser un impedimento para la utilización de zeolitas modificadas como material adsorbente del tratamiento de descontaminación. Los resultados en eficiencia de remoción son los mismos obtenidos para el estudio realizado en disoluciones sintéticas y para el RIL de ENAMI.

Para lograr la remoción total de arsénico en el RIL de ENAMI, el tratamiento de descontaminación debe considerar la existencia de etapas sucesivas. Hasta alcanzar los límites máximos permitidos por la ley, en este caso los fijados por el DS 90/2000.

El desarrollo de este proyecto se generó como respuesta a las necesidades actuales de Chile por incorporar nuevas tecnologías para el control ambiental. En este sentido zeolitas modificadas para adsorción de contaminantes disueltos se constituye como una buena alternativa dentro de los procesos de adsorción

6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Abusafa A, Yucel H. 2002. Removal of 137cs from aqueous solutions using different cationic forms of A natural zeolite: clinoptilolite"; Separation and Purification Technology. 28: 103-116.

Álvarez-Benedí J, Bolado Rodríguez S, Cancillo Carro I, Calvo Revuelta C. 2003. Dinámica de adsorción - desorción de arsénico en suelos de cultivo en Castilla Y León. VI: 331-338.

Armbruster T., Gunter M.E. 2001. Reviews in mineralogy and geochemistry volume 45 NATURAL ZEOLITES: Ocurrence, properties, applications.1: Crystal structures of natural zeolites.D. L. Bish, D. W. Ming (eds). Pp.1-4; 34-44.

Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (ATSDR). 2000. Reseña Toxicológica del Arsénico (en inglés). Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU, Servicio de Salud Pública.

Bouffard S and Duff S. 2000. Uptake of dehydroabiatic acid using organically-tailored Zeolites. Water Reserch. 34 no 9: 2469-2476.

Breck Donald. 1974. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, And Use. Chapter 1: introduction. New York: John Wiley (eds). Pp 0-19.

Breck Donald. 1974. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, And Use. Chapter 6: ion exchange reactions in zeolites. New York: John Wiley (eds). Pp 529-537.

Bonnin D. Mar. 28, 2000. Method of removing arsenic species from an aqueous medium using modified zeolite minerals. Patent number: 6,042,731.

Chabalina L, Días P, Ramírez M. 1991. Estudio de intercambio de equilibrio de metales pesados en zeolitas naturales cubanas"; Memorias 3ra Conferencia Internacional: Zeolitas Naturales Parte II. G. Rodríguez-Fuentes, J. A. González (eds). Pp 232-237.

Clean Air Technology Center. 1999. Zeolita un adsorbente versátil para descontaminación del aire. EPA.

Demir A, Gunay A. 2002. Ammonium removal from Aqueous Solution By Exchange Using Packed Bed Natural Zeolite. Water S.A. 28: 329-335.

Elizalde-Gonzalez M. P, Mattusch J and Wenrich R. 2001. Application of natural zeolites for preconcentration of arsenic species in water samples. J. Environ. Monit. 3: 22-26.

Elizalde-Gonzalez M.P., Mattusch J. and Wenrich R.. 2002. Behaviour of organoarsenic compounds in contact with natural zeolites. Environment, Biology and Toxicology. 16: 9-16.

Elizalde-Gonzalez M.P., Mattusch J., Einicke W-D. and Wenrich. R. 2001. Sorption on natural solids for arsenic removal. Chemical engineering Journal. 81:187-195.

Faghihian H.; Malekpour A.; Maragheh M.G. 2003. Removal of Radioactive Iodide by Surfactant-modified Zeolites. Adsorption Science and Technology. 21 no. 4: 373-381.

García J. E, Diaz R, Notario J S. 1993. Phenol adsorption on natural phillipsite. Reactive Polymers Science. 21 no 3:171-176.

Garcia R, Arraigada R. 1999. Retención de Cr(III) Y Hg(II) en zeolitas, influencia de la naturaleza de la zeolita y variables de proceso. Boletín de la Sociedad Chilena de Química. 44 no 4: 435-442.

Guenegou T, Tambute A, Jardy A and Caude M. 1998. Elimination of arsenic traces contained in liquid effluents by chromatographic treatment. Analisis. 26:352-357.

Chmielewská E, Jesenák K and Gáolovská K. 2003. Arsenate and Chromate removal with cationic Surfactant-Loaded and cation-exchanged Clinoptilolite-rich tuff vs Montmorillonite. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 68: 823-837.

Haron M J, Yunus W, Yong N, Tokunaga S. 2003. Sorption of arsenate and arsenite anions by iron(III)-poly (hydroxamic acid) complex. *Abstracts of Papers, 226th ACS National Meeting.* NY, United States.

Hering Janet G and Kneebone Penelope E. 2002. Environmental chemistry of arsenic 7: Biogeochemical controls on arsenic occurrence and mobility in water supplies. William T. Frankenberger. New York: Marcel Dekker (eds). Pp155-172

Hiemenz P C, Rajagopalan R. 1997. Principles of colloid and surface chemistry, 7: Adsorption from solution and monolayer formation. Marcel Dekker (eds) NY. Pp 297-301.

Inskeep. W.P, McDermott T.R, Fendorf, S. 2002. Environmental chemistry of arsenic 6: Aspects of arsenic chemistry in relation to occurrence, health and treatment. William T. Frankenberger. New York: Marcel Dekker (eds). Pp141-173

Kalló D. 2001. Reviews in mineralogy and geochemistry volume 45 NATURAL ZEOLITES: Occurrence, properties, applications. Chapter 15: Applications of natural zeolites in water and waste treatment. D. L. Bish, D. W. Ming (eds). Pp. 519-546.

Kumar B, Suzuki K. 2002. Arsenic round the world: a review. *Talanta.* 58: 201-235.

Koopal L K, Goloub T. 1995. Surfactant adsorption and surface solubilization, 6: Self-Assembly of ionic surfactants adsorbed on mineral oxides: Surface charge and salt effects. Pp: 79,83-100.

Leyva R. 1999. Absorción de metales pesados presentes en disoluciones acuosas. XX Encuentro Nacional Amidiq sobre zeolitas naturales de la región. 1 no 1: 527-528.

Leyva R. 2001. Intercambio iónico de amonio sobre clinoptilolita. Memoria del II congreso mexicano de zeolitas naturales. México. Pp 71-76.

Li Z and Bowman R. 2001. Retention of inorganic oxyanions by organo-Kaolinite. *Water Reserch.* 35 no 16: 3771-3776

Li Z, Bowman R.S. 2001. Regeneration of surfactant - modified zeolite after saturation with chromate and perchloroethylene. *Water Reserch.* 35 No 1: 322-326.

Li Z, Carey J W, Bowman R S. 1998. Thermodynamics of cationic surfactant sorption onto natural clinoptilolite. *Journal of colloids and Interfase Science.* Washington. American Chemical Society. 206: 369-380.

Li Z., Roy S. J.; Zou Y.; Bowman R.S. 1998. Long-term Chemical and biological stability of surfactant-modified Zeolite. *Environ. Sci. Technol.* 32: 2628-2632.

McCabe Warren L., Smith Julian C, Harriott Peter. 2002. Operaciones unitarias en Ingeniería Química. María Aurora Lanto Arriola (eds). México. McGraw-Hill. Pp 800-812.

Mcneill L.S, Chen H, Edwards M. 2002. Environmental chemistry of arsenic, 8. Arsenic (V)/(III) cycling in soils and natural waters: chemical and micobiological processes. William T. Frankenberger. New York : Marcel Dekker (eds). Pp183-243

Metcalf & Eddy. 1995. Ingeniería de aguas residuales: Tratamiento, vertido y reutilización; ingeniería sanitaria: una panorámica. George Tchobanoglous (eds). Franklin L. Burton. Editorial McGraw-Hill. España. Pp 358-369.

Ming D. W, Dixon J.B. 1987. Quantitative determination of clinoptilolite in soils by a cation exchange capacity method. *Clays and Clays Minerals.* 35 No 6: 463-468.

Ministerio de Obras Públicas. 1998. D.S.609: Norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos industriales líquidos a sistemas de alcantarillado.

Ministerio de Salud. 1978. NCh 1333. Agua para diferentes usos

Ministerio de Salud.1984. NCh 409 de clarada a través del DS 11/84. Calidades de agua para Uso Potable.

Ministerio de Obras Públicas .1998. D.S 609/98. Norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos industriales líquidos a sistemas de alcantarillado.

Ministerio Secretaría General de la Presidencia de la República. 2000. D.S.90: Norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales.

Ministerio Secretaría General de la Presidencia de la República. 2000. D.S. 46: Norma de emisión de residuos líquidos a aguas subterráneas.

Mukerjee P, Sharma R, Pyter R A. 1995. Surfactant adsorption and surface solubilization 2: Adsorption of Surfactant and Solubilization in adsorbed layers. Washington, DC. American Chemical Society. Pp 30-34.

Nguyen M L. 1998. Ammonium removal from wastewaters using natural New Zealand zeolites. New Zealand journal of agricultural research. 41:427-446.

O'Haver J H and Harwell J H. 1995. Surfactant adsorption and surface solubilization 4: Adsolubilization: Some expected and unexpected results. Ravi Sharma (eds). Washington, DC. American Chemical Society. Pp: 21-26.

Pabalan R. T., Bertetti F. P. 2001. Reviews in mineralogy and geochemistry volume 45 NATURAL ZEOLITES: Occurrence, properties, applications. Chapter 14: cation-Exchange Properties of natural zeolites. D. L. Bish, D. W. Ming (eds). Pp. 453-456; 509.

Ramaloho R S. 1993. Tratamiento terciario de las aguas residuales. Barcelona. Reverté S.A (eds). Pp 585-605.

Pinto, R. Lemos, L. Ribeiro, F. Kinetic. 2004. Modelling of the catalytic cracking of n-hexane and n-heptane over a zeolite catalyst. Applied Catalysis A: General 272: 23–28.

Rau I, Valiente G. 1999. Arsenic(V) removal from aqueous solutions by iron(III) loaded chelating resin. Chemosphere. 39 no 14: 2459-2466.

Reháková, M. Cuvanová, S. Dzivác, M. Rimar, J. 2005. Agricultural and agrochemical uses of natural Zeolite of the Clinoptilolite type. Current Opinion in Solid State and Materials Science . En Corrección.

Rodríguez-fuentes G, Rodríguez Iznaga I. 1997. Eliminación de metales tóxicos mediante zeolitas naturales. Abstracts of the 5th Internacional Conference on the Occurrence Properties and Utilization of Natural Zeolites. Pp 209-211.

Spiro D, Laurent D. 2000. A New highly selective resin for the removal of arsenate in groundwater. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 246, no 3: 597-600.

SM Métodos 3030,3500, 3114. 1998. Standard Methods for the examination of water and wastewater. 20th Ed.

Somasundaran P, Krishnakumar S and Kunjappu J T. 1995. Surfactant adsorption and surface solubilization, 7: Spectroscopic Characterization of Surfactant and polymer solloids at solid-liquid interfaces. Washington, Dc. American Chemical Society. Pp 105,109-110.

Sullivan L, Bowman R and Legicc I. 2003. Sorption of arsenic from soil-washing leachate by surfactant-modified zeolite. Environmental Quality. 32: 2387-2391.

Torres. M.E, Mardónes. M. 2003. Proyecto Fondef: Adaptación y desarrollo de tecnologías de aplicación de zeolitas naturales y su activación y modificación para aplicaciones ambientales y de proceso. Chile.

Twidwell L G, McCloskey J, Miranda P, Gale M. 1999. Technologies and potential technologies form removing arsenic from process and mine wastewater. Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology. I. Gaballah, J. Hager (eds). USA. Pp 1715-26.

Vujakovic A, Dakovic A, Lemic J, Radosavljevic A and Tomasevic-canovic M. 2003. Adsorption of inorganic anionic contaminants on surfactant modified minerals. J. Serb. Chem Soc. 68: 833-841.

Wang Y; Banziger J; Dubin P L; Filippelli G and Nuraje N. 2001. Adsorptive partitioning of an Polyelectrolyte-Immobilized micelles on porous glass and sand. Environ. Sci. Technol. 35: 2608-2611.

Xu Y, Ohki A and Maeda S. 1998. Adsorption of arsenic (V) by use of aluminium loaded Shirasu-Zeolites. Chemistry Letters, Chemical Society of Japan.

Artículos Online

Sitio del gobierno de Chile creado por CONAMA. 2002. Arsénico. Características y propiedades. <<http://www.hazmat.cl>>. [Consulta: Septiembre 2004].

CONAMA.cl. [Consulta: Diciembre 2004].

ATSDR Agencia para sustancias tóxicas para el control de enfermedades. Actualizado 2005. Curso de toxicología para comunidades Módulo IV Estudio de sustancias tóxicas.

Miliarium. Actualizado 2004.. Tecnologías para la eliminación del arsénico. <<http://www.miliarium.com/monografias/arsénico/toxicidad/toxicidad.asp>>.[Consulta: 26 Enero de 2005].

Lillo J. Peligros Geoquímicos: Arsénico de origen natural en las aguas. Universidad Rey J. Carlos. España.<[www.ucm.es/info/crismine/Ambiente Serena/Tema As.htm](http://www.ucm.es/info/crismine/Ambiente_Serena/Tema_As.htm)> .[Consulta: Agosto de 2004].

New México Tech. Bowman, R. S. Actualizada 18 Abril. Surfactant-Modified-Zeolites (SMZ) and Their Applications to Environmental Remediation. <<http://www.ees.nmt.edu/bowman/research/SMZ/homepage.html>> .[Consulta: Mayo de 2005].

Departamento de Investigación en Zeolitas ICUAP. Hernández M. <<http://www.buap.mx/investigacion/zeolitas/dere.htm> > .[Consulta: Marzo de 2004].

British Zeolite Association. Properties of zeolites. <<http://www.bza.org/zeolites.html>> .[Consulta: Marzo de 2005].

Vinythai. Zeolites. <<http://www.vinythai.co.th/ourchemicalproducts/causticsoda/>> .[Consulta: Mayo de 2005].



7. APÉNDICE I

7.1. ACTIVACION

Para desarrollar la activación de la zeolita se implemento una metodología de medición de la capacidad de intercambio catiónico de la zeolita protonada a continuación se presenta un ejemplo de cálculo y el fundamento de este cálculo.

Ejemplo de cálculo CIC

En el punto de equivalencia, la concentración de protones H^+ , es igual a la concentración de iones OH^- por lo que el volumen equivalente corresponde al volumen de hidróxido de sodio gastado hasta el viraje completo de la fenolftaleína, menos el volumen gastado en el blanco (el volumen gastado en el blanco corresponde al grado de acidez inicial de la zeolita activada). La capacidad de intercambio catiónico esta representada a través de la expresión de la Ecuación 7.1.

$$CIC = \frac{(V_t - V_b) * [NaOH]}{M_z} \quad (7.1)$$

donde

V_t y V_b corresponden al volumen titulado de la muestra y del blanco respectivamente.

$[NaOH]$ concentración molar de base.

M_z masa de zeolita activada, en peso seco.

Análisis dimensional

$CIC = [mL] * [moles/L] / [g] = mmol/g$, en el caso del protón H^+ $mmol = meq$.

$CIC = meq$ de H^+ /g de zeolita activada.

7.2 MODIFICACIÓN

Para definir la concentración de ODA para realizar la modificación fue necesario realizar un estudio previo para determinar la concentración micelar crítica en la que el ODA se asocia formando micelas. Esto se realizó a través de métodos fotofísicos como lo es la razón I_3/I_1 de la fluorescencia del pireno. Los resultados obtenidos para una serie de disoluciones de distintas concentraciones de ODA en solución se muestran en la Tabla 6.1 y se representan en la Figura 7.1.

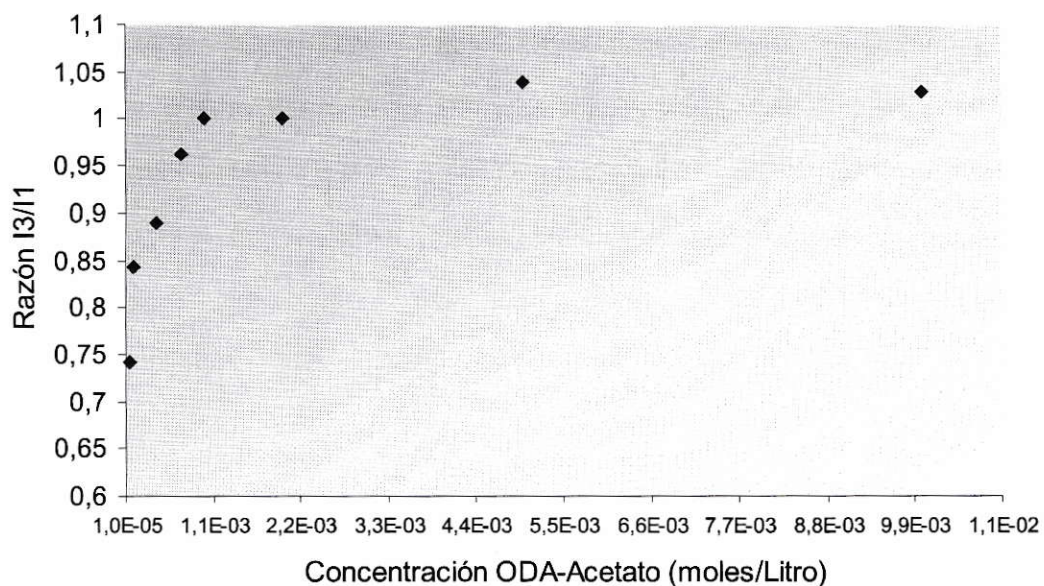


Figura 7.2 Determinación de la cmc ODA por fluorescencia del pireno, razón I_3/I_1

Tabla 7.1 Razón I_3/I_1 para disoluciones de ODA

ODA [M]	I_1	I_3	I_3/I_1
0,00005	2,7	2	0,74
0,0001	3,2	2,7	0,84
0,0004	2,7	2,4	0,89
0,0007	2,7	2,6	0,96
0,001	2,5	2,5	1
0,002	2,9	2,9	1
0,005	2,5	2,6	1,04
0,01	3,5	3,6	1,03

Con estos resultados fue posible determinar que la concentración micelar crítica del acetato de octadecilamonio es $1 \cdot 10^{-3}$ M. Esta concentración es donde se produce un quiebre en el comportamiento de los datos, da concentraciones mayores la razón permanece prácticamente constante.

7.3 REMOCIÓN

Capacidad de captación

Una manera de evaluar la captación de arsénico desde la solución a la zeolita modificada es a través de la capacidad de captación expresada en mg de As por gramo de zeolita modificada en la Ecuación 7.2, donde C_o y C_e corresponde a la concentración inicial y en equilibrio respectivamente. V es el volumen de solución. M_{smz} es la masa de zeolita modificada.

$$q = \frac{(C_o - C_e) * V}{M_{smz}} \quad (7.2)$$

Análisis dimensional

Capacidad de captación = $q = [\text{mg/L}] * [\text{L}] / [\text{g}] = \text{mg de As por g de zeolita}$

7.3.1 REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN RESIDUOS INDUSTRIALES LÍQUIDOS PROVENIENTES DE LA MINERÍA

En esta sección se encontraran los resultados obtenidos para el tratamiento del RIL de ENAMI con zeolitas modificadas con ODA.

**TABLA 7.2. ONDA DE ADSORCIÓN RIL DE ENAMI CON ZEOLITAS MODIFICADAS
CON ODA**

	RIL ENAMI	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7
Aluminio Total	0,5	23,3	18,1	14,2	13	12	11	17
Antimonio Total	0,07	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	0,04	<0,04	<0,04
Arsénico Total	80	16,9	40,6	59,6	61,1	69,2	68,9	55,7
Bario Total	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Berilio Total	<0,01	0,02	0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01
Bismuto Total	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Boro Total	0,3	1,3	0,11	0,15	0,3	0,3	0,4	0,3
Cadmio Total	0,02	0,01	0,014	0,015	0,02	0,02	0,02	0,02
Calcio Total	67	687	451	392	397	411	473	439
Cobalto Total	<0,01	0,07	0,04	0,032	0,03	0,03	0,03	0,04
Cobre Total	1,06	0,36	0,59	0,73	0,72	0,81	0,73	0,7
Cromo Total	<0,01	0,02	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Estaño Total	<0,1	0,09	0,07	0,08	<0,1	0,05	0,05	<0,1
Estroncio Total	0,32	2,63	2,94	3,13	3,01	3,18	3,11	3,23
Fósforo Total	0,6	0,71	1,06	1,39	1,3	1,5	1,4	1,3
Hierro Total	0,31	2,9	0,52	0,17	0,16	0,17	0,15	0,14
Litio Total	0,1	0,31	0,19	0,21	0,2	0,1	<0,1	0,1
Magnesio Total	18	51,8	39,7	33,7	31	32	31	38
Manganeso Total	0,14	2,82	2,19	1,72	1,52	1,54	1,43	2,01
Molibdeno Total	0,11	0,005	0,006	0	0,01	0,02	0,03	<0,01
Níquel Total	0,25	0,12	0,2	0,22	0,25	0,25	0,26	0,23
Plata Total	0,035	0,01	<0,004	0	0,004	0,005	0,005	<0,004
Plomo Total	0,03	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02

Potasio Total	6,7	4,5	9,8	13,4	13	15	14	13
Selenio Total	2,59	0,04	0,11	0,65	0,8	1,1	1,22	0,46
Silicio Total	16,7	23,7	20,3	19,42	18,6	20,2	19,4	20,8
Sodio Total	3440	579	1460	2260	2380	2700	2700	2080
Titanio	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Uranio Total	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Vanadio Total	0,06	0,01	0	0	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Zinc Total	0,7	0,39	0,57	0,65	0,64	0,7	0,7	0,65

	O8	O9	O10	O11	O12	O13	O14	O15
Aluminio Total	10	9,2	8,6	7,8	6,5	6	5,3	4,9
Antimonio Total	<0,04	<0,04	<0,04	0,05	0,05	0,04	0,07	0,05
Arsénico Total	71,4	72,3	71,5	75	69	71,8	70,3	72,7
Bario Total	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Berilio Total	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Bismuto Total	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Boro Total	0,4	0,3	1,2	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3
Cadmio Total	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02
Calcio Total	457	448	434	530	461	526	485	488
Cobalto Total	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
Cobre Total	0,69	0,69	0,62	0,62	0,53	0,51	0,46	0,47
Cromo Total	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Estaño Total	<0,1	<0,1	0,05	<0,1	0,07	<0,1	<0,1	<0,1
Estroncio Total	3,08	3,04	2,98	3,12	2,79	2,9	2,74	2,77
Fósforo Total	1,4	1,3	1,2	1,2	1	1,2	1,2	1,1
Hierro Total	0,12	0,1	0,12	0,12	0,08	0,07	0,11	0,17
Litio Total	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Magnesio Total	30	30	29	29	26	27	26	27
Manganeso Total	1,39	1,3	1,22	1,22	1,07	1,06	1	1
Molibdeno Total	0,02	0,04	0,05	0,06	0,05	0,06	0,08	0,08
Níquel Total	0,26	0,26	0,25	0,27	0,24	0,25	0,26	0,25
Plata Total	0,005	0,007	0,005	0,008	0,006	0,009	0,009	0,006
Plomo Total	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Potasio Total	14	14	14	15	13	14	13	14
Selenio Total	1,3	1,45	1,49	1,62	1,5	1,66	1,67	1,82

Potasio Total	13,344	16,16	16	12,32	23,76
Selenio Total	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Silicio Total	40,4128	38,5098	43,8728	51,3983	131,3243
Sodio Total	2869,28	2133,28	1829,28	1401,76	795,36
Titanio	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,40448
Uranio Total	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Vanadio Total	0,155339806		0,21359223	0,135922	0,135922
Zinc Total	1,344	6,23	1,106	1,848	4,48

TABLA 7.4 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN EN EL RIL DE ENAMI CON ZEOLITAS MODIFICADAS CON ODA A PARTIR DE ZEOLITA NATURAL

	ISN-1 CV	ISN-2 CV	ISN-3 CV	ISN-4 CV	ISN-5 CV
Aluminio Total	14,9847	79,4408	51,3818	56,1578	26
Antimonio Total	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04
Arsénico Total	69,39856	63,34636	54,17636	45,37316	39
Bario Total	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Berilio Total	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Bismuto Total	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Boro Total	1,82	1,96	1,89	2,058	2,058
Cadmio Total	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Calcio Total	508,832	851,232	856,032	1032,032	520
Cobalto Total	0,01	0,01	0,01	0,01	0,2
Cobre Total	0,92574	0,77562	0,57546	0,5421	0,4
Cromo Total	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Estaño Total	1,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Estroncio Total	2,48744	4,43208	4,24328	4,602	3,4
Fósforo Total	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Hierro Total	18,4052	38,16142	41,09842	27,19662	15,4
Litio Total	1,24	2,2	3,54	2,058	2,058
Magnesio Total	29,088	38,368	40,288	43,168	40
Manganeso Total	2,1091	4,91512	5,28192	6,54738	5,4
Molibdeno Total	0,15392	0,11544	0,17316	0,01	0,01
Níquel Total	0,21168	0,24696	0,29988	0,01	0,4