

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINERA Y METALÚRGICA



TESIS

**“SÍNTESIS Y APLICACIÓN DE MARCOS DE ZIF-8 EN LA
ADSORCIÓN DE CATIONES PRESENTES EN AGUAS DE
RELAVES”**

**PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE
INGENIERO DE MINAS**

**ELABORADO POR
GIANCARLO MANUEL QUISPE TALLEDO**

**ASESOR
Dr. Lic. ANTONIO NOLBERTO LAZO JARA**

LIMA-PERU

2022

AGRADECIMIENTO

Agradezco a la facultad FIGMM y a la UNI por la oportunidad de desarrollar un tema de investigación, útil para el mercado nacional y el cuidado del ambiente.

RESUMEN

El estudio de las zeolitas ha despertado un creciente interés por sus propiedades físicas y químicas que son utilizadas en diversas industrias, por ejemplo, en la industria del petróleo donde son usadas en la refinación de hidrocarburos o en la industria minera donde se utilizan en los trabajos de mitigación ambiental, como en la remoción de metales pesados de afluentes minero-metalúrgicos, el tratamiento de drenajes ácidos de minas, etc.

El presente trabajo se centra experimentalmente en la fabricación de compuestos similares a las zeolitas, con el fin de disponer de un mayor control sobre las propiedades de estos materiales, para ajustarlas a fines específicos que pueden presentarse en los diversos campos de la actividad humana.

ABSTRACT

The study of zeolites has aroused growing interest for their physical and chemical properties that are widely used by various industries, for example, in the oil industry where they are used in the refining of hydrocarbons or in the mining industry where they are used in the environmental mitigation works, such as the removal of heavy metals from mining metallurgical tributaries, the treatment of acid mine drainage, etc.

The present work focuses experimentally on the manufacture of Zeolites in an artificial way, in order to have a greater control over the properties of these materials to adjust them to specific purposes that can occur in the various fields of human activity.

PRÓLOGO

La necesidad de someter a tratamiento las aguas provenientes de relaves minero metalúrgicos, es esencial para la convivencia entre las actividades mineras, las actividades agrícolas y ganaderas en nuestro país y en el mundo. Debido a ello, surge la necesidad de encontrar métodos que puedan neutralizar los efectos nocivos de estos relaves. Entre ellos: el uso de zeolitas o el uso de marcos de imidazolato zeolíticos, entre otros.

Conocidos como ZIF (Zeolitic Imidazolate Framework), el uso de estos marcos de imidazolato zeolíticos es relativamente reciente. Teniendo su mayor utilidad en la separación de gases y en la purificación de agua.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTO

RESUMEN

ABSTRACT

PRÓLOGO

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE TABLAS

CAPITULO I	1
1.1 Generalidades	1
1.2 Descripción del Problema de Investigación.....	3
1.3 Objetivos del Estudio.....	3
1.3.1 Objetivo General.....	3
1.3.2 Objetivos Específicos	3
1.4 Antecedentes de Investigación	4
CAPITULO II.....	5
2.1 Marco Teórico	5
2.1.1 Aluminosilicatos	5

2.1.2 Formación Natural de las Zeolitas.....	6
2.1.3 Zeolitas Naturales y Sintéticas.....	9
2.1.3.1 Zeolitas Naturales	9
2.1.3.2 Zeolitas Sintéticas.....	9
2.1.4 Propiedades de la Zeolita.....	10
2.2 Marco Conceptual.....	12
2.2.1 Marcos de Imidazolato Zeolítico (ZIF)	12
2.2.2 Tamaño Máximo de Apertura de Poro	14
2.2.3 Máximo Tamaño Interno de Poro.....	15
2.2.4 Control sobre la Complejidad Estructural	15
CAPITULO III	16
3.1 Procedimiento de Síntesis de ZIF-8.....	16
3.2 Técnicas de Caracterización	17
3.2.1 Difracción de Rayos X.....	18
3.2.2 Fisisorción de Nitrógeno Gaseoso (Técnica BET)	18
3.2.3 Espectroscopia de Emisión por Plasma de Acoplamiento Inductivo	18
3.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	19
3.3 Síntesis del ZIF-8.....	19
3.4 Recolección y Preparación de Material de Relave.....	32
3.5 Filtrado de Solución Rica en Iones del Relave.....	35

3.6 Espectroscopia de Emisión por Plasma de Acoplamiento (ICP).....	37
CAPITULO IV	48
4.1 Resultado de la síntesis.....	48
4.2 Resultados del Filtrado.....	48
CONCLUSIONES	
RECOMENDACIONES	
BIBLIOGRAFIA	
ANEXOS	

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Estructura del ion silicato [1].	5
Figura 2.2: Carga de los aniones presentes en la estructura.	6
Figura 2.3: Se muestra un depósito natural de zeolita,	7
donde se aprecia la formación de estratos.	7
Figura 2.4: Relación entre las zeolitas y la temperatura a la cual se forman.	8
Figura 2.5: Se observa una imagen donde apreciamos las dimensiones aproximadas de los poros de dos tipos de zeolitas [1, 7].	10
Figura 2.6: Se observa una imagen simple que muestra la adsorción de iones por parte de las zeolitas.	11
Figura 2.7: En la imagen podemos apreciar algunos tipos de estructuras presentes en estructuras metal-orgánicas [8].	12
Figura 2.8: Valores del índice estérico para algunos enlazadores usados en la formación de ZIFs [9].	14
Figura 3.1: Estructura de la molécula de ZIF-8, obtenido utilizando el programa VESTA.	17
Figura 3.2: Diagrama de flujo para la síntesis del ZIF-8.	20
Figura 3.3: Vemos cuatro tubos que contienen la solución antes del proceso de centrifugación.	20

Figura 3.4: Se muestra el producto concentrado obtenido del proceso de centrifugado y el lavado de la muestra	21
Figura 3.5: En la imagen se presenta el resultado del proceso de secado en una cápsula cerámica.....	22
Figura 3.6: Se muestra el proceso de molienda de la muestra obtenida, haciendo uso de un mortero de ágata.....	22
Figura 3.7: Vemos la comparación de los patrones de difractograma entre el ZIF-8 y la muestra sintetizada. Claramente existe una diferencia notable entre ellas.	23
Figura 3.8: Se aprecia el lavado con etanol de la muestra, con el fin de eliminar las posibles impurezas.	23
Figura 3.9: Se observa la muestra seca tras ser extraída del horno.....	24
Figura 3.10: Se puede apreciar que la muestra ha sido pulverizada en un mortero de ágata.....	24
Figura 3.11: Vemos la comparación de los patrones de difractograma entre el ZIF-8 y la muestra sintetizada después del lavado con etanol. La similitud entre ambas es notable.	25
Figura 3.12: Vemos los compuestos reactantes y el agua desionizada en vasos de precipitado.....	26
Figura 3.13: Se muestran ambas soluciones, previas a la mezcla, en vasos de precipitado.....	26
Figura 3.14: Aquí se aprecia un tubo cónico con la muestra, después del centrifugado.	27

Figura 3.15: La sustancia concentrada es puesta en la mufla (horno) por 5 horas a 100°C.	28
Figura 3.16: Se muestra el sólido producto del proceso de secado.	28
Figura 3.17: Podemos apreciar el material molido en un mortero de ágata.....	29
Figura 3.18: El resultado del lavado con etanol es depositado en una cápsula cerámica para su secado.	30
Figura 3.19: Se aprecia el material en la cápsula luego del secado.	30
Figura 3.20: El material es molido en un mortero de ágata antes de ser almacenado.	31
Figura 3.21: Se aprecia el material producido y almacenado para las pruebas futuras.	31
Figura 3.22: Imagen obtenida usando microscopia electrónica de la muestra de ZIF-8, producida en la facultad de ciencias FC.	32
Figura 3.23: Se aprecia la ubicación del punto donde se extrajo la muestra de relave.	33
Figura 3.24: La figura muestra la excavación de los cinco puntos de muestra.	34
Figura 3.25: A la izquierda está el material extraído del relave. Y a la derecha está el recipiente donde se mezcló con agua desionizada.....	34
Figura 3.26: Se muestra la separación de los posibles sólidos presentes en el líquido.	35
Figura 3.27: Representación esquemática del proceso de filtrado.	36

Figura 3.28: Podemos ver las muestras identificadas con códigos L1, L2 y L3 de izquierda a derecha.....	37
Figura 3.29: Podemos ver el porcentaje de adsorción de plomo mediante el método de carbón activado [15].....	46

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1: Valores de rendimiento y estructura del ZIF-8, obtenidos a temperatura ambiente [12].....	17
Tabla 3.2: Contenido (en mg/L) de elementos en una muestra de 2ml de solución L1 representa el contenido inicial, L2 el contenido tras el uso de papel filtro y L1-L2 el contenido de elementos retenidos por el papel filtro.....	39
Tabla 3.3: Porcentaje de los elementos retenidos por el papel filtro de la tabla anterior. ...	40
Tabla 3.4: Contenido (en mg/L) de elementos en una muestra de 2ml de solución. L1 representa el contenido inicial, L3 el contenido tras el uso de papel de filtro y ZIF-8 (0.439gr) y L1-L3 el contenido de elementos retenidos por el papel de filtro y el ZIF-8.....	41
Tabla 3.5: Porcentaje de los elementos adsorbidos por la masa de ZIF-8 (0.439gr), sostenido por papel filtro.	42
Tabla 3.6: Porcentaje de los elementos adsorbidos por el papel de filtro y por la masa de ZIF-8 (0.439gr), sostenido por papel filtro.	43
Tabla 3.7: Porcentaje de elementos adsorbidos en su mayoría por el ZIF-8. Comparado con el papel filtro.....	44
Tabla 3.8: Mayores porcentajes de adsorción (más de 85%) de la masa de ZIF-8 (0.439gr) sostenido por el papel de filtro.	45
Tabla 4.1: Se muestran los porcentajes de adsorción del ZIF-8, para elementos que no han sido retenidos por el papel de filtro.	49

Tabla 4.2: Porcentajes, masas y ratios de adsorción del ZIF-8 (0.439 gramos), para elementos de mayor concentración en el relave.....	50
Tabla 4.3: Se muestran los mayores porcentajes de adsorción obtenidos.....	51

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

La necesidad de someter a tratamiento las aguas provenientes de relaves minero metalúrgicos, es primordial en la relación entre las actividades mineras, agrícolas y ganaderas del país. Por ello surge la necesidad de neutralizar los elementos nocivos en los relaves. Uno de los métodos usados para ello son las zeolitas, o también, como se propone en este trabajo, el uso de Marcos de Imidazolato Zeolíticos.

También llamados ZIF (Zeolitic Imidazolate Framework), el uso de estos compuestos es relativamente reciente. Teniendo su mayor utilidad en la separación de gases y en la purificación de agua. Estos materiales se basan en las zeolitas. Las cuales son aluminosilicatos hidratados que se presentan en estructuras cristalinas [1], contienen iones de naturaleza alcalina o alcalinotérrea que neutralizan las cargas negativas en los átomos de oxígeno que están presentes en su estructura, dichas cargas negativas aparecen debido a la insuficiencia de los átomos de aluminio para neutralizar todas las cargas de los átomos de oxígeno presentes en la estructura. Presentan cavidades que llegan a tener un ancho relativamente grande (del orden de los nanómetros).

Estas cavidades pueden contener iones y moléculas de agua con libertad para trasladarse por estas, lo que les permite a las zeolitas tener propiedades como el intercambio iónico y la deshidratación reversible. El agua no desempeña ningún papel en cuanto a las propiedades químicas de las zeolitas, pero de hecho sí puede ser partícipe de los fenómenos físicos que tienen lugar en el material. Además, las zeolitas son sólidos de naturaleza estable capaces de resistir condiciones ambientales que afectan a otros materiales [2].

En el caso de los ZIFs, estos presentan las mismas estructuras que las zeolitas formadas por aluminosilicatos, con la diferencia de ser compuestos metal-orgánicos. Su estudio durante los últimos años ha aumentado la variedad de compuestos nanoestructurados, y como las zeolitas, pueden ser usados en la adsorción de elementos y/o compuestos. Existen métodos usados para la adsorción de elementos presentes en relaves mineros. Tales como la utilización de humus y compost, o la aplicación de carbón activado. Pero estos procesos tienen algunas limitantes, especialmente el tiempo que requieren, que puede variar desde horas hasta semanas.

Con el propósito de aumentar la gama de métodos para este fin, la presente tesis propone la hipótesis general de que: los Marcos de Imidazolato Zeolíticos ZIF-8 (Zeolitic Imidazolate Framework - 8) se pueden utilizar en los relaves mineros para la adsorción de los elementos presentes, nocivos para el medio ambiente. Y busca demostrar esta hipótesis mediante la constatación de dos hipótesis específicas, las cuales son que: el compuesto ZIF-8 se puede utilizar en la remoción de los elementos

presentes en una solución acuosa extraída de relaves mineros, de la planta concentradora de la Universidad Nacional de Ingeniería; y puede presentar mejores resultados respecto a otros métodos, como el uso de carbón activado o el uso de humus y compost.

1.2 Descripción del Problema de Investigación

La necesidad de someter a tratamiento los relaves minero metalúrgicos es esencial para la convivencia entre las actividades mineras y las actividades agrícolas y ganaderas en nuestro país y en el mundo. Debido a ello surge la necesidad de encontrar métodos que puedan neutralizar los efectos nocivos de estos relaves. Entre ellos el uso de zeolitas o el uso de marcos de imidazolato zeolíticos (ZIFs).

1.3 Objetivos del Estudio

1.3.1 Objetivo General

Evaluar la capacidad de adsorción del compuesto ZIF-8 (Zeolitic Imidazolate Framework - 8) en una solución extraída de relaves mineros.

1.3.2 Objetivos Específicos

Evaluar el porcentaje de adsorción de elementos presentes en una solución acuosa extraída de relaves mineros de la planta concentradora de la Universidad Nacional de Ingeniería, por parte del compuesto ZIF-8.

1.4 Antecedentes de Investigación

A critical review of waste resources, synthesis, and applications for Zeolite LTA (autores: Fiona Collinsa , Alexandra Rozhkovskayaa , John G. Outramb, Graeme J. Millar). Se centra en la aplicación de zeolitas LTA como filtro.

Synthesis of Sodalite Zeolite and Adsorption Study of Crystal Violet Dye (autores: Marcos Klunk, Sudipta Dasgupta, Mohuli Das, Marcelo Gregory Cunha, and Paulo Roberto Wander Millar). Se centra en la síntesis y el análisis de la sodalita en lo referente a la adsorción.

Evaluación de la Capacidad de Adsorción de NH_4^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} y Mn^{2+} empleando Zeolitas Naturales y Sintéticas (autores: Marcelo Rodríguez Valdivia). Trata sobre el análisis de las zeolitas naturales y sintéticas en relación a su capacidad de adsorción de cationes.

Adsorción del plomo mediante carbón activo de coronta de maíz de aguas contaminadas con relaves mineros (autores: Gardenia Porras, Cristhian Martinez y Noé Pampa).

Tratamiento de aguas de efluentes minero – metalúrgicos utilizando, métodos pasivos y activos en sistemas experimentales (autores: Paolo Rimarachin y Félix Huaranga).

CAPITULO II

MARCOS TEÓRICO Y CONCEPTUAL

2.1 Marco Teórico

2.1.1 Aluminosilicatos

Los aluminosilicatos son minerales que contienen en su composición química, átomos de silicio, aluminio y oxígeno; los cuales se agrupan para formar estructuras que tienen como base estructural a los iones $(\text{SiO}_4)^{-4}$ y $(\text{AlO}_4)^{-5}$.

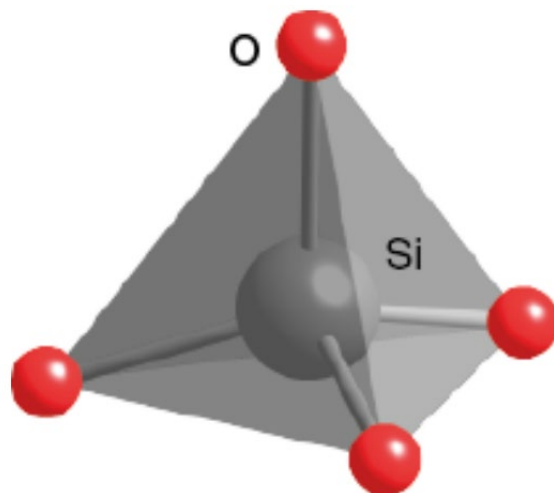


Figura 2.1: Estructura del ion silicato [1].
Fuente: Fly ash-based geopolymer cement as alternative to ordinary Portland cement in oil well cementing operations.

En la figura 1.1 podemos ver la base estructural de la zeolita. Estas bases estructurales a su vez se unen entre ellos por medio de los átomos de oxígeno, a los cuales les hace falta un electrón para estabilizarse. La figura 1.2 muestra una representación de los aniones que sirven de base estructural.

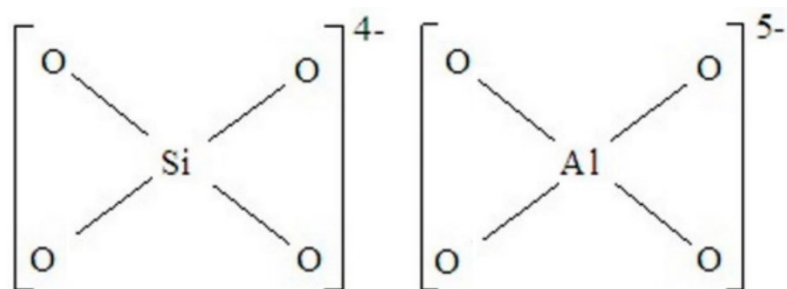


Figura 2.2: Carga de los aniones presentes en la estructura.
Fuente: elaboración propia.

En estos aluminosilicatos, el elemento silicio puede ser reemplazado por el elemento aluminio, lo que ocasiona que uno de los cuatro oxígenos en la estructura tetraédrica tenga una carga negativa de más. Razón por la cual estos átomos de oxígenos pueden atraer a cationes cercanos, buscando ser eléctricamente neutros.

2.1.2 Formación Natural de las Zeolitas

Para la síntesis de zeolitas primero debemos tener una idea general de cómo se forman en la naturaleza. Por millones de años la ceniza de grano fino generada por la actividad volcánica y despedida a la atmósfera (ricos en aluminosilicatos, elementos alcalinos y alcalinotérreos), fueron depositados por acción del viento y la gravedad en lagos salinos y en costas marinas cercanas, formando gruesas capas de ceniza, cuya potencia puede variar desde centímetros hasta decenas de metros de espesor. En la

figura 1.3 podemos ver una imagen clara de un depósito de zeolitas en la que se puede ver una estructura en forma de estratos, producto de millones de años de deposición de ceniza volcánica.



Figura 2.3: Se muestra un depósito natural de zeolita, donde se aprecia la formación de estratos.

Fuente: International zeolite announces landmark negotiation, cuba bussines report)

Durante este tiempo, estas capas de ceniza entraron en contacto con agua que contenía sales disueltas. Las reacciones químicas entre la ceniza volcánica y el agua a elevadas presiones y temperaturas, formaron las zeolitas naturales. Por otro lado, las zeolitas también pueden formarse cuando los estratos de ceniza son desplazadas al fondo del mar por millones de años. En este caso se caracterizan por ser aglomerados de cristales de muy reducidas dimensiones.

A menudo estos compuestos poseen caras cristalinas mal desarrolladas. En la figura 1.4 se aprecia la correspondencia entre la temperatura y la formación de las zeolitas en la naturaleza.

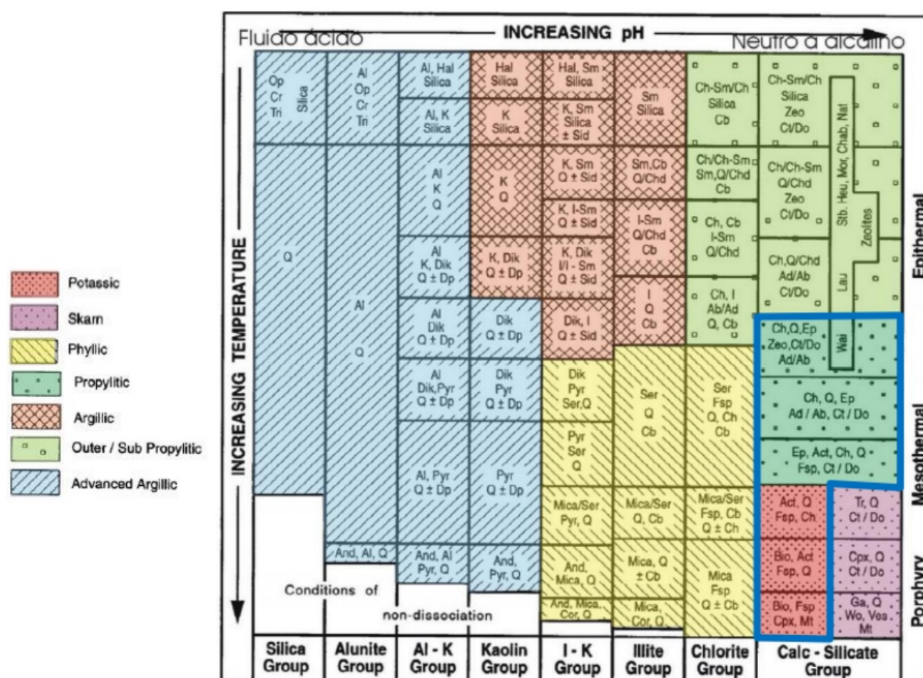


Figura 2.4: Relación entre las zeolitas y la temperatura a la cual se forman.
Fuente: Diagrama de alteraciones Hidrotermales, Corbett and Leach 1998.

En el Perú, no existen grandes yacimientos de zeolitas [3]. Uno de los hallazgos de zeolitas más reciente tuvo lugar en el año 2006, gracias a investigadores de la Universidad Nacional de Salta, durante la prospección de boratos en Jaucuyo, perteneciente al departamento de Puno, al sureste de Perú.

2.1.3 Zeolitas Naturales y Sintéticas

2.1.3.1 Zeolitas Naturales

De acuerdo con la US Geological Survey, existen a la fecha más de 60 tipos de zeolitas naturales identificadas. Algunas de ellas conocidas son: Stilbita, Heulandita, Natrolita, Phillipsita, Chabazita, Clinoptilolita o Mordenita. Las zeolitas en la naturaleza son menos homogéneas que las zeolitas sintéticas. Sus propiedades físicas y químicas dependen de las dimensiones de sus poros, son relativamente fáciles de extraer y necesitan poco tratamiento para su uso.

Una forma de diferenciar estas zeolitas entre sí, es su ratio Si/Al de su composición. La desventaja que tienen es que pocas zeolitas naturales son utilizables en la industria, por lo que se requiere la elaboración de zeolitas sintéticas para objetivos específicos. Además, las zeolitas naturales no son homogéneas en estructura ni composición, tienen impurezas y una menor variedad.

2.1.3.2 Zeolitas Sintéticas

Existe una enorme variedad de zeolitas sintéticas, y aparecen más cada año. Estas son diseñadas para propósitos específicos [4, 5], podemos mencionar entre las más conocidas a la Zeolita tipo A (usado comúnmente en detergentes), Zeolita tipo X (usadas para craqueo catalítico en la industria petrolera) y ZSM-5 (para la destilación de petróleo crudo). Las zeolitas sintéticas son homogéneas en composición y tienen una estructura definida, por lo que suelen mostrar mayor capacidad para el

intercambio iónico, a comparación de las zeolitas naturales. Además, son más estables a condiciones extremas de presión y temperatura. Un ejemplo sintetizado en nuestra universidad es la zeolita LTA [6], que ha sido caracterizado por microscopia electrónica de barrido en la facultad de ciencias FC.

2.1.4 Propiedades de la Zeolita

2.1.4.1 Porosidad

Las zeolitas presentan canales y cavidades regulares y uniformes de dimensiones moleculares. Este tipo de estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una superficie interna grande en relación a su superficie externa (figura 1.5).

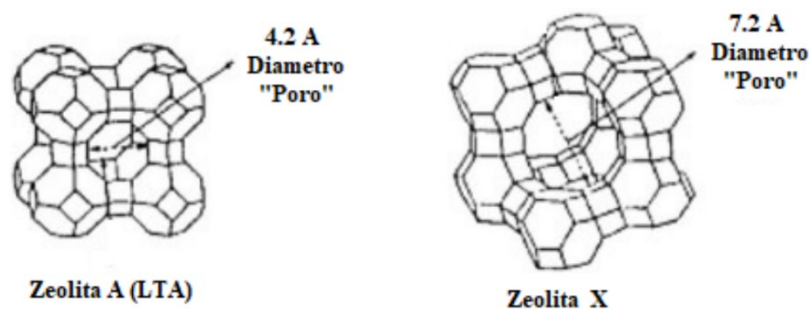


Figura 2.5: Se observa una imagen donde apreciamos las dimensiones aproximadas de los poros de dos tipos de zeolitas [1, 7].

Fuente: Síntesis, caracterización y actividad catalítica de zeolitas de tamaño de poro medio en la reacción de reducción de NOx.

2.1.4.2 Intercambio Iónico

Las zeolitas tienen la propiedad conocida como intercambio iónico que consiste en el intercambio de iones, que están alojados en su estructura por

otros iones sin que la estructura sea afectada. Por ejemplo, en el caso de la faujasita podemos cambiar los iones de sodio que están alojados en su estructura por iones de calcio. Es definido como el reemplazo estequiométrico de un equivalente de un ion en la fase sólida por un equivalente de otro ion en la fase líquida. Durante el proceso de intercambio iónico, los iones metálicos se mueven a través de los poros y canales de la zeolita reemplazando a los cationes intercambiables (Na, K, Ca o Mg).

2.1.4.3 Adsorción

La zeolita puede adsorber (figura 1.6) de forma selectiva materiales de acuerdo a su tamaño y carga eléctrica. Los canales y cavidades de una zeolita pueden estar llenas de moléculas de agua, que se ubican alrededor de los cationes de intercambio. Al calentar durante varias horas, las zeolitas pierden agua, y los canales quedan vacíos y capaces de adsorber cationes o radicales del tamaño adecuado. Las moléculas demasiado grandes no son adsorbidas (efecto tamiz molecular). La superficie de adsorción puede llegar a cientos de metros cuadrados por gramo, incluso algunas zeolitas ganan hasta 3 décimas de su peso seco, adsorbiendo gases.

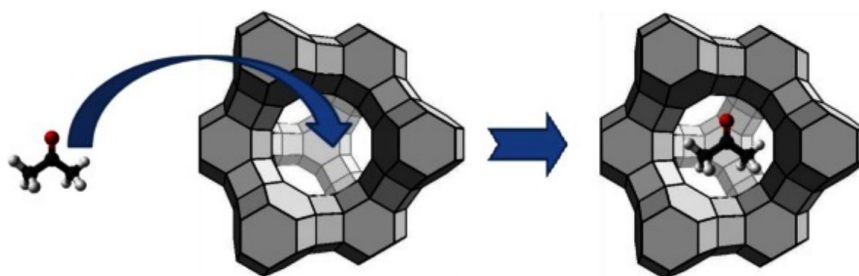


Figura 2.6: Se observa una imagen simple que muestra la adsorción de iones por parte de las zeolitas.

Fuente: Exploitation of Unique Properties of Zeolites in the Development of Gas Sensors.

2.2 Marco Conceptual

2.2.1 Marcos de Imidazolato Zeolítico (ZIF)

Las estructuras cristalinas de los ZIFs (Zeolitic Imidazolate Framework), comparten las mismas formas que presentan las zeolitas formadas por aluminosilicatos. En las zeolitas, las estructuras moleculares están construidas a partir de átomos de silicio y aluminio, unidos por átomos de oxígeno, formando tetraedros unidos por los vértices (figura 1.7). Mientras que en los ZIFs, los tetraedros de Silicio o Aluminio y los átomos de oxígenos que los unen, son remplazados por metales de transición unidos por moléculas de imidazolato respectivamente. De forma similar a las zeolitas, los Marcos o ZIFs, contienen poros y canales distribuidos periódicamente, que permiten el acceso a distintas especies moleculares, de tal forma que puede separar unas especies de otras.

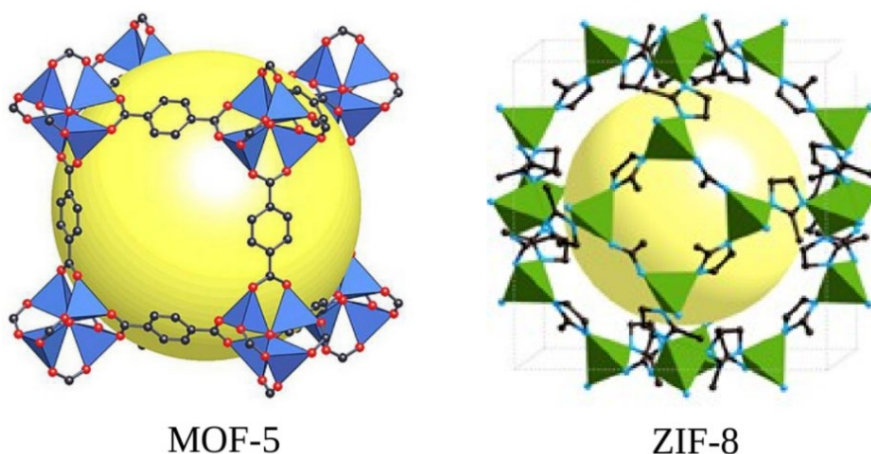


Figura 2.7: En la imagen podemos apreciar algunos tipos de estructuras presentes en estructuras metal-orgánicas [8].
Fuente: High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO₂ Capture.

Los ZIFs tienen una ventaja importante sobre las zeolitas, la cual consiste en que estas estructuras metal-orgánicas tienen una mayor flexibilidad en lo referente a la modificación de su superficie estructural. Comparado con otros marcos metal-orgánicos, los ZIFs muestran una mayor estabilidad química y térmica. Debido a ello, estos materiales han atraído la atención en muchas aplicaciones, relacionadas con separación y almacenamiento de gases, sensores químicos, catálisis, etc.

A pesar de que parámetros como la temperatura, concentración de reactivos o solventes empleados, pueden influir en la formación de ZIFs en cuanto a su forma. No existen principios generales para su formación. Además, la geometría de los enlazantes (como el 2- methylimidazole) es muy influyente en la forma del ZIF resultante. Lo que se ve representado por el llamado índice estérico [9], definido de la siguiente manera:

$$\text{Índice Estérico} = (V)(l)$$

Donde "V" es el volumen de los enlazantes y "l" es la distancia más grande de los sustituyentes del enlazador. El índice estérico nos da una medida relativa del tamaño y la forma del enlazante utilizado en la formación del ZIF (figura 1.8).

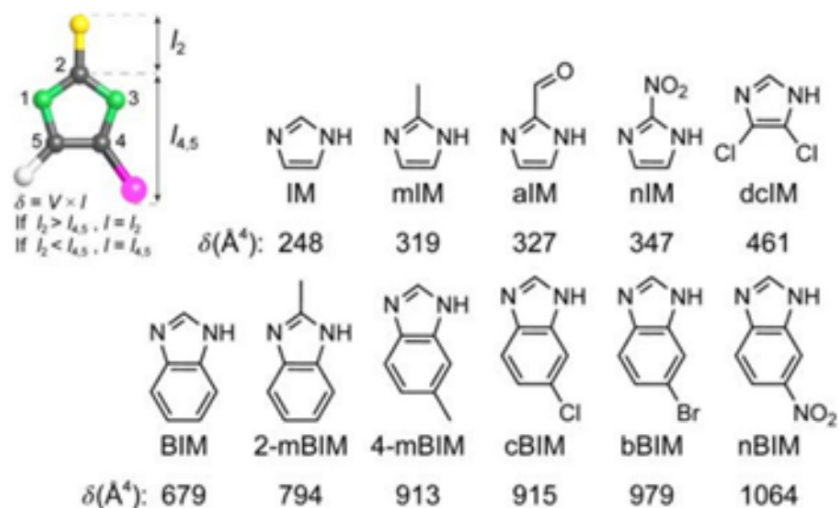


Figura 2.8: Valores del índice estérico para algunos enlazadores usados en la formación de ZIFs [9].

Fuente: Introduction to Reticular Chemistry:
Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks.

Se pueden mencionar tres principios básicos en la forma de los ZIFs, principios relacionados con el índice estérico. A continuación definiremos cada uno de ellos.

2.2.2 Tamaño Máximo de Apertura de Poro

El tamaño máximo de la entrada de un poro en un ZIF, está relacionado con el índice estérico de los enlazantes que lo constituyen. Por ejemplo, a mayor sea el valor del índice estérico del imidazolato utilizado, mayor será la entrada máxima de un poro en la estructura del ZIF. Y viceversa, a menor sea el valor del índice estérico del imidazolato utilizado, menor será la entrada máxima de un poro en la estructura del ZIF.

2.2.3 Máximo Tamaño Interno de Poro

La presencia de enlazantes con un alto índice estérico, no es garantía para la obtención de muestras de ZIF con poros de tamaño relativamente grande. La práctica ha demostrado que la síntesis de dichos poros requiere una combinación de enlazantes de índice estérico bajo, con enlazantes de índice estérico alto, en una proporción de alrededor de 85% a 15% respectivamente.

2.2.4 Control sobre la Complejidad Estructural

Si aumentamos el número de enlazantes utilizados en la síntesis de los ZIFs. El resultado será un número prácticamente ilimitado de estructuras complejas, que variarán en formas y tamaños.

CAPITULO III

DESARROLLO DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

3.1 Procedimiento de Síntesis de ZIF-8

Las pruebas realizadas con el compuesto ZIF-8 [10], muestran que el producto que se obtiene por medio de la disolución, tiene un grado de pureza considerable. Los pasos necesarios para la síntesis del ZIF-8, usados en este trabajo son los siguientes:

- Disolver 1.17 gramos de nitrato de zinc hexahidratado en 8 gramos de agua desionizada.
- Disolver 22.70 gramos de 2-metilimidazolio en 80 gramos de agua desionizada.
- Mezclar ambas soluciones y las agitar durante 5 minutos, a temperatura ambiente.
- Someter la mezcla a centrifugado durante 10 minutos y lavar el sólido con agua desionizada. Repetir este paso unas 4 veces.
- Finalmente, el producto es secado a 65°C [11] durante medio día.

Las investigaciones realizadas con respecto a la formación de ZIF-8 (figura 2,1), en solución acuosa y a temperatura ambiente, han demostrado ser un proceso no contaminante, lo que aporta una ventaja a este procedimiento.

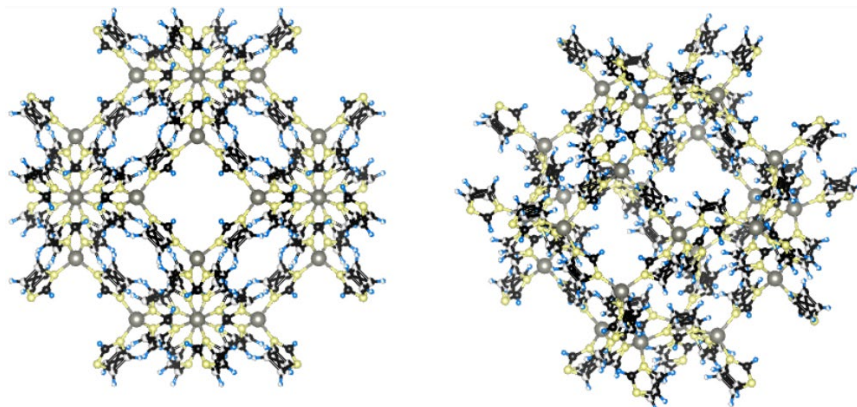


Figura 3.1: Estructura de la molécula de ZIF-8, obtenido utilizando el programa VESTA.

Fuente: Elaboración propia.

En la tabla 3.1 se muestra el rendimiento y la estructura de ZIF-8, obtenido a partir de distintos ratios molares. En los cuales tenemos un rendimiento de productos considerablemente altos.

Tabla 3.1: Valores de rendimiento y estructura del ZIF-8, obtenidos a temperatura ambiente [12].

Ratio Molar Zn:imidazol:agua	Estructura	Rendimiento
1:100:2228	SOD	89.6
1:80:2228	SOD	90.0
1:60:2228	SOD	94.2
1:40:2228	SOD	97.5

Fuente: Formation of high crystalline ZIF-8 in an aqueous solution.

3.2 Técnicas de Caracterización

En esta sección se describen brevemente las técnicas de caracterización más usadas en el estudio de materiales nanométricos.

3.2.1 Difracción de Rayos X

La difracción con rayos X es una de las principales técnicas para la determinación de estructuras presentes en los compuestos sólidos, cuya base está fundamentada en el fenómeno de la interferencia de haces monocromáticos de rayos X, sobre una muestra sólida determinada, (en el caso de este proyecto, dicha muestra es polvo policristalino) cuyo resultado se representa en una gráfica de la densidad electrónica de la muestra sólida irradiada [13]. De la cual se puede obtener información cristalográfica del material sólido, además de los parámetros de red y las posiciones atómicas.

3.2.2 Fisorción de Nitrógeno Gaseoso (Técnica BET)

La adsorción de un sólido, es de crucial importancia en el cálculo del área de la superficie interna de una muestra, el cual se relaciona con su estructura porosa. Una de las técnicas usadas para este fin es la adsorción física, o fisorción de los gases inertes por un sólido, considerando una temperatura constante. Este método fue propuesto por Emmett, Brunauer y Teller, y es conocido como método BET [14].

3.2.3 Espectroscopia de Emisión por Plasma de Acoplamiento Inductivo

Conocido como método ICP (por las siglas en inglés de Inductively Coupled Plasma) [14], consiste en el análisis químico cuantitativo de alta resolución (ppb), mediante la aplicación de plasma de argón sobre una mezcla líquida atomizada. Esta muestra se ioniza y los iones emiten luz a diferentes longitudes de onda,

características de cada elemento. De lo cual podemos obtener datos de concentración de masa por volumen, en lo referente al peso atómico de los elementos químicos detectados.

3.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El método crea una imagen de la superficie de la muestra. Consiste en recorrer dicha muestra con un haz de electrones, los cuales son recogidos y contados. A mayor la cantidad de electrones, mayor la claridad de la imagen, la cual se va presentado en una pantalla desde el inicio al final del barrido.

3.3 Síntesis del ZIF-8

Se procedió a elaborar una solución de nitrato de zinc Hexahidratado de aproximadamente 8ml, usando agua desionizada. Luego se hizo otra solución de 2-methylimidazole, aproximadamente 80ml. Para después combinarlas, adicionando unos 20ml de agua desionizada. La solución resultante (de aproximadamente 110ml) se somete a centrifugado (figura 3.1).

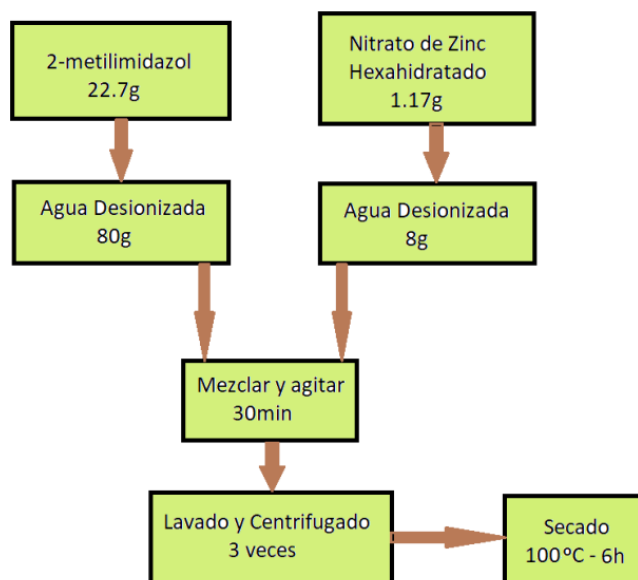


Figura 3.2: Diagrama de flujo para la síntesis del ZIF-8.
Fuente: Elaboración propia.

Se realizan tres ciclos de centrifugado, entre los cuales se ha llevado a cabo un lavado con agua desionizada, en cada una se extrajo aproximadamente unos 6ml de sólidos en suspensión. Después del proceso de centrifugado y lavado, el producto fue extraído mediante pisetas y colocado en tubos para el posterior proceso de secado. Este producto consistía de un líquido con una mayor concentración de partículas en suspensión (figura 3.2).



Figura 3.3: Vemos cuatro tubos que contienen la solución antes del proceso de centrifugación.
Fuente: Elaboración propia.

La cantidad de producto del centrifugado y lavado fue de un líquido de unos 20ml con partículas en suspensión. El proceso de secado fue llevado a cabo en una mufla. La temperatura de secado fue de aproximadamente 100°C, durante un tiempo de 6 horas (figura 3.3).

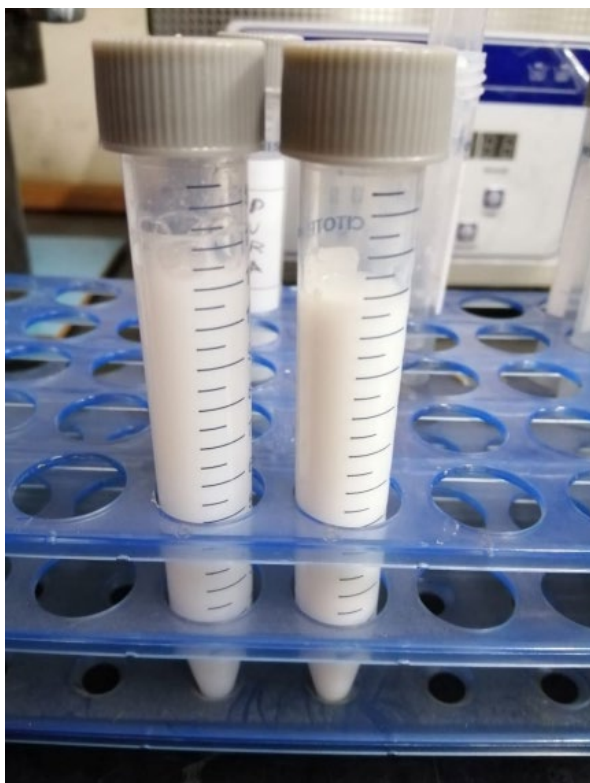


Figura 3.4: Se muestra el producto concentrado obtenido del proceso de centrifugado y el lavado de la muestra
Fuente: Elaboración propia.

El resultado del proceso fue un producto sólido en forma de polvo blanquecino, como se esperaba del ZIF-8 (figura 3.4).

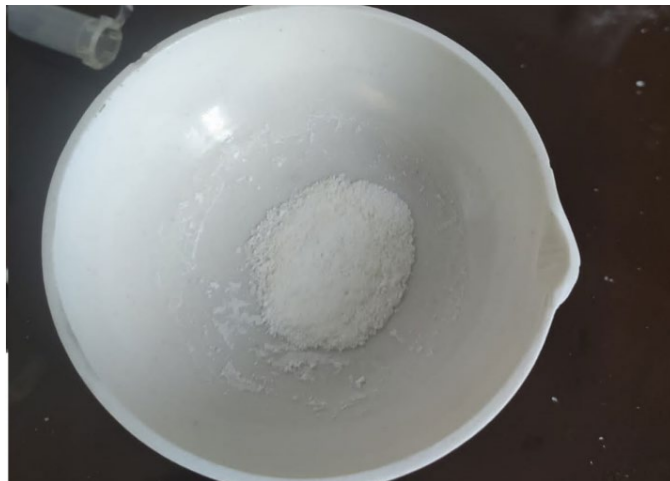


Figura 3.5: En la imagen se presenta el resultado del proceso de secado en una cápsula cerámica.
Fuente: Elaboración propia.

La muestra obtenida en la síntesis fue sometida a una prueba DRX con el fin de identificar que esta sea efectivamente el compuesto ZIF-8. Para lo cual se procedió a moler la muestra en un mortero de ágata (figura 3.5). Se utilizó el difractómetro de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, para obtener el difractograma de la muestra.



Figura 3.6: Se muestra el proceso de molienda de la muestra obtenida, haciendo uso de un mortero de ágata.
Fuente: Elaboración propia.

En este podemos apreciar (figura 3.6) picos que no corresponde al difractograma esperado del compuesto ZIF-8. Esto pone en evidencia la existencia de una sustancia distinta a la buscada. Para solucionar este percance, se sometió la muestra a un lavado con etanol (figura 3.7).

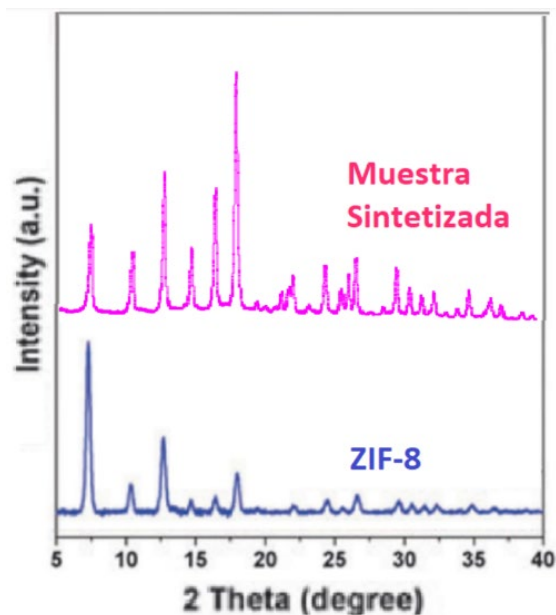


Figura 3.7: Vemos la comparación de los patrones de difractograma entre el ZIF-8 y la muestra sintetizada. Claramente existe una diferencia notable entre ellas.

Fuente: Elaboración propia.



Figura 3.8: Se aprecia el lavado con etanol de la muestra, con el fin de eliminar las posibles impurezas.

Fuente: Elaboración propia.

Una vez completado el lavado y el respectivo centrifugado de la muestra. Se procedió a secar la sustancia durante una hora a 100°C. Tras el proceso de secado (figura 3.8), procedemos a moler la muestra (figura 3.9) para una nueva prueba DRX. Luego, se realizó el difractograma de la muestra.



Figura 3.9: Se observa la muestra seca tras ser extraída del horno.
Fuente: Elaboración propia.



Figura 3.10: Se puede apreciar que la muestra ha sido pulverizada en un mortero de ágata.
Fuente: Elaboración propia.

Los resultados obtenidos, son muy similares al difractograma correspondiente al compuesto ZIF-8 (figura 3.10). Por lo que se comprueba que la muestra contiene en su mayoría dicho compuesto. Después de haber obtenido estos resultados en la síntesis del ZIF-8. Procedemos a la producción de un mayor número de muestras de este material, para ser sometido a las pruebas previstas. Para lo cual se determinaron, de acuerdo a un proceso de prueba y error, los siguientes pasos para aumentar la pureza de la muestra.

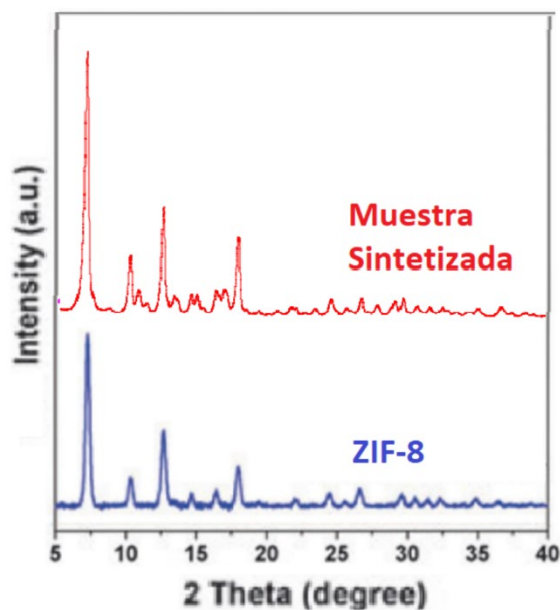


Figura 3.11: Vemos la comparación de los patrones de difractograma entre el ZIF-8 y la muestra sintetizada después del lavado con etanol. La similitud entre ambas es notable.
Fuente: Elaboración propia.

Se elabora una solución en la cual se usa como solvente el agua desionizada en una cantidad de 95ml. aproximadamente y como soluto al compuesto 2-methylimidazole en una cantidad de 22.7g. Se elabora otra solución en la cual se usa como solvente el agua desionizada en una cantidad de 11ml. aproximadamente y como soluto al

compuesto nitrato de zinc hexahidratado en una cantidad de 1.17g. Luego se mezclan ambas soluciones (figura 3.11 y figura 3.12). Momento cuando se produce la reacción química que da origen al compuesto ZIF-8 en suspensión.



Figura 3.12: Vemos los compuestos reactantes y el agua desionizada en vasos de precipitado.
Fuente: Elaboración propia.



Figura 3.13: Se muestran ambas soluciones, previas a la mezcla, en vasos de precipitado.
Fuente: Elaboración propia.

Esta sustancia acuosa se somete a un proceso de centrifugado con 5000 RPM durante un tiempo de 30 minutos, usando tubos cónicos de 10ml. (al cual se le llena con 7.5ml. de sustancia acuosa). Tras el centrifugado (figura 3.13), se toma la parte inferior (la que se concentra en la cabeza cónica) y se separa del resto. Obteniendo aproximadamente unos 15ml. de sustancia concentrada, donde se encuentra casi todo el sólido en suspensión (donde está contenido el ZIF-8).

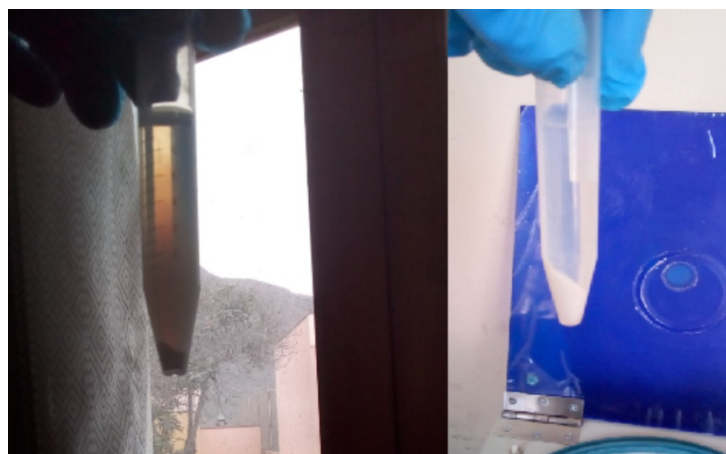


Figura 3.14: Aquí se aprecia un tubo cónico con la muestra, después del centrifugado.
Fuente: Elaboración propia.

Luego esta sustancia concentrada se somete a un proceso de secado en una mufla (figura 3.14), con una temperatura de 100°C, durante unas 5 horas. No es recomendable usar una temperatura mayor por el peligro de descomponer al ZIF-8. Una vez terminado este proceso, el sólido obtenido es aproximadamente de entre 1 y 1.5 gramos (figura 3.15). Los que son molidos en un mortero de ágata (figura 3.16) por cerca de 40 minutos.



Figura 3.15: La sustancia concentrada es puesta en la mufla (horno) por 5 horas a 100°C.
Fuente: Elaboración propia.



Figura 3.16: Se muestra el sólido producto del proceso de secado.
Fuente: Elaboración propia.



Figura 3.17: Podemos apreciar el material molido en un mortero de ágata.
Fuente: Elaboración propia.

Este sólido es sometido a un lavado con etanol. Para lo cual la sustancia sólida se separa en 4 tubos cónicos, los que son llenados hasta 7.5ml. de etanol. Y estos se someten a agitación durante 5 minutos. Luego estos tubos son centrifugados a 5000 RPM durante 30 minutos. Después se extrae el líquido, dejando al sólido como una pasta en el fondo del tubo.

Para luego volver a hacer un lavado con etanol, asegurándonos que el sólido vuelva a quedar suspendido mediante una agitación de 5 minutos. Y sometiéndolo a otro centrifugado de 5000 RPM durante 30 minutos.



Figura 3.18: El resultado del lavado con etanol es depositado en una cápsula cerámica para su secado.

Fuente: Elaboración propia.

Se extrae el líquido dejando la pasta en el fondo (figura 3.17). Para luego ser extraída y concentrada en aproximadamente 8ml. de etanol. Que será puesta en una mufla a 90°C durante 90 minutos. El sólido obtenido resulta ser ZIF-8 (posiblemente con al menos un 85% de pureza). Luego, se muele el material resultante (figura 3.18) y se almacena para las pruebas subsiguientes (figura 3.19).



Figura 3.19: Se aprecia el material en la cápsula luego del secado.

Fuente: Elaboración propia.



Figura 3.20: El material es molido en un mortero de ágata antes de ser almacenado.
Fuente: Elaboración propia.

Finalmente, el total de la muestra (figura 3.20) es sometida a un análisis DRX para constatar la presencia mayoritaria del compuesto ZIF-8. Se muestra en la figura 3.21, una imagen del compuesto ZIF-8 obtenida por microscopia de Barrido. Vemos la forma granulada que presenta la muestra a una escala de 500nm, lo que es común de materiales filtrantes.



Figura 3.21: Se aprecia el material producido y almacenado para las pruebas futuras.
Fuente: Elaboración propia.

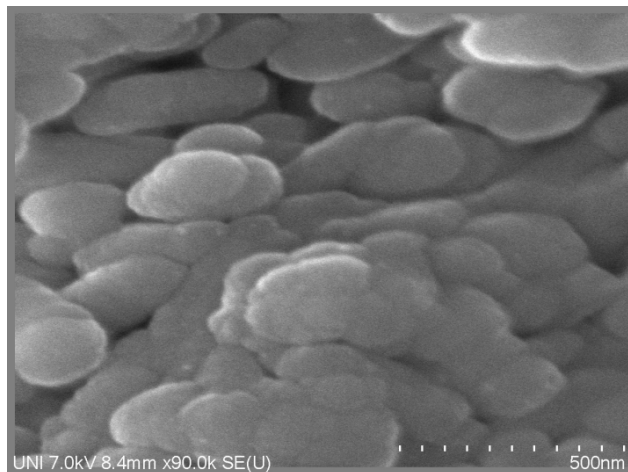


Figura 3.22: Imagen obtenida usando microscopía electrónica de la muestra de ZIF-8, producida en la facultad de ciencias FC.

Fuente: Elaboración propia.

3.4 Recolección y Preparación de Material de Relave

Para esta prueba se recolectó una muestra del relave de la planta concentradora de la FIGMM (figura 3.22). La ubicación de dicha muestra es de aproximadamente 277180.1 y 8670486.7, en coordenadas UTM (zona 18 hemisferio S). El desarrollo de esta toma de muestra se hizo de la siguiente manera. Se trazó una malla cuadrada de aproximadamente 1 metro de lado, con cinco puntos sobre el suelo. Para luego extraer muestras de estos, haciendo excavaciones en forma cónica de entre 20 y 25cm de profundidad, y un diámetro aproximado de medio metro.



Figura 3.23: Se aprecia la ubicación del punto donde se extrajo la muestra de relave.

Fuente: Elaboración propia.

En la figura 3.23 se ve unas excavaciones de aproximadamente 20 a 25 cm de profundidad, efectuado sobre los relaves de la planta concentradora. Una vez extraído el material, este se depositó en un balde para su almacenamiento. Tras lo cual se introdujo en un recipiente de plástico y se mezcló con agua desionizada. Para luego agitar dicho recipiente durante 10 minutos (figura 3.24).

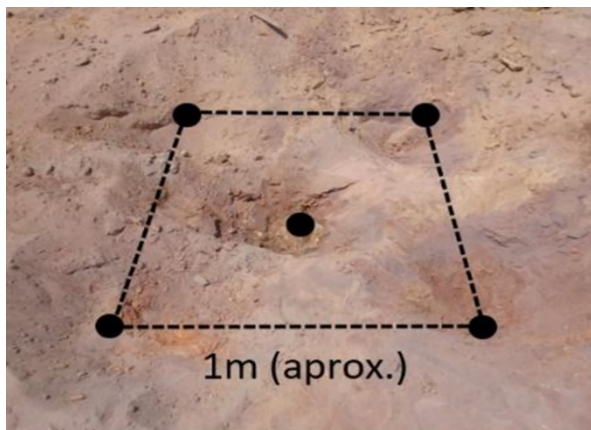


Figura 3.24: La figura muestra la excavación de los cinco puntos de muestra.
Fuente: Elaboración propia.



Figura 3.25: A la izquierda está el material extraído del relave. Y a la derecha está el recipiente donde se mezcló con agua desionizada.
Fuente: Elaboración propia.

Una vez hecho esto, se dejó el recipiente de plástico en una zona fresca y oscura, para que reposara por dos meses. Con el fin de que se generaran dos fases bien definidas, una fase sólida y una fase líquida, en la cual se encuentran en solución los iones del relave. De esta solución se extraen 6 mililitros para usarlos en las pruebas de filtrado.

3.5 Filtrado de Solución Rica en Iones del Relave

El material en el envase se dejó reposar durante más de dos meses, con el fin de que los sólidos suspendidos en el líquido se precipiten. Dejando una fase sólida en la base, y sobre ésta una fase líquida que contienen iones presentes en el relave. Esta solución es extraída y filtrada mediante papel filtro, para separar los posibles sólidos aun presentes en el líquido (figura 3.25).



Figura 3.26: Se muestra la separación de los posibles sólidos presentes en el líquido.

Fuente: Elaboración propia.

Una vez hecha esta separación previa, se somete la solución con iones de relaves al filtrado a través del compuesto ZIF-8 (figura 3.26), usando una masa de 0.439 gramos de este compuesto. Con la intención de obtener una solución con una menor cantidad de iones, y así probar que este compuesto es capaz de retenerlos.

Para lo cual se hizo pasar 2ml de solución de relaves (ricos en iones) por papel filtro primero y después por ZIF-8 (sostenido por papel filtro).

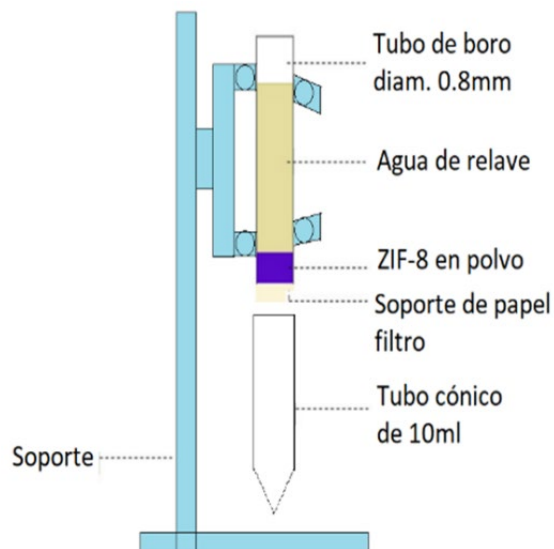


Figura 3.27: Representación esquemática del proceso de filtrado.
Fuente: Elaboración propia.

Una vez hecho el filtrado, los líquidos obtenidos en los tubos cónicos fueron diluidos en 250 ml. de agua desionizada (figura 3.27) para las pruebas. Estas muestras serán sometidas a análisis ICP, con el fin de determinar la composición exacta de los líquidos, y saber cuánto porcentaje de los iones permaneció en las muestras después del filtrado con ZIF-8.



Figura 3.28: Podemos ver las muestras identificadas con códigos L1, L2 y L3 de izquierda a derecha.
Fuente: Elaboración propia.

3.6 Espectroscopia de Emisión por Plasma de Acoplamiento (ICP)

Esta prueba se determina la cantidad de elementos metálicos y no metálicos presentes en la solución de relave que quedan atrapados en la muestra de ZIF-8. Para lo cual se llevaron las sustancias obtenidas en la parte anterior, etiquetadas como L1, L2 y L3 a la empresa SAG Servicios Analíticos Generales. Que se encargó de hacer el análisis de espectroscopia de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP). Con el fin de determinar la cantidad de elementos (en miligramos por litro), presente en las soluciones acuosas iniciales de 2ml de volumen, producidas tras el filtrado del relave (Anexo).

En este análisis se hicieron ensayos sobre el contenido de elementos tales como: Boro, magnesio, silicio, sílice, silicatos, titanio, manganeso, hierro, cobalto, zinc, arsénico, molibdeno, plata, antimonio, cesio, lutecio, tantalio, wolframio, talio, plomo, bismuto, torio, entre otros.

De estos ensayos se extrajeron los resultados que se muestran a continuación (Tabla 3,1; Tabla 3,2; Tabla 3,3 y Tabla 3,4). Donde se puede apreciar la cantidad de elementos presentes en las muestras antes (muestra L1) y después del filtrado de los mismos mediante papel de filtro (muestra L2) y mediante ZIF-8 sostenido por papel de filtro (muestra L3). La masa de ZIF-8 utilizada para el filtrado fue de 0.439 gramos.

Tabla 3.2: Contenido (en mg/L) de elementos en una muestra de 2ml de solución. L1 representa el contenido inicial, L2 el contenido tras el uso de papel filtro y L1-L2 el contenido de elementos retenidos por el papel filtro.

Ensayo de Metales	Límite de Muestreo	L1	L2	L1-L2
Boro(B)	0.0002	0.018	0.0159	0.0021
Magnesio (Mg)	0.004	6.126	6.090	0.036
Silicio (Si)	0.004	0.361	0.314	0.047
Sílice	0.008	0.773	0.672	0.101
Silicato	0.01	0.98	0.85	0.14
Titanio (Ti)	0.00005	0.00042	0.00015	0.00027
Manganeso (Mn)	0.00001	8.20234	7.98244	0.2199
Hierro (Fe)	0.00005	0.0469	0.02592	0.02098
Cobalto (Co)	0.000006	0.029726	0.029276	0.00045
Zinc (Zn)	0.00005	42.63513	42.59668	0.03845
Arsénico (As)	0.00001	0.00269	0.00114	0.00155
Molibdeno (Mo)	0.00005	0.00069	0.00014	0.00055
Plata (Ag)	0.00002	0.00464	0.00227	0.00237
Antimonio (Sb)	0.0001	0.0024	0.0022	0.0002
Cesio (Cs)	0.00002	0.00013	0.00004	0.00009
Lutecio (Lu)	0.000001	0.000024	0.000005	0.000001
Tantalio (Ta)	0.00001	0.00026	0.0001	0.00016
Wolframio (W)	0.00002	0.00079	0.00021	0.00058
Talio (Tl)	0.00002	0.00084	0.00019	0.00065
Plomo (Pb)	0.0001	0.0089	0.003	0.0059
Bismuto (Bi)	0.000004	0.001517	0.000332	0.001185
Torio (Th)	0.000005	0.000521	0.000229	0.000292

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 3.3: Porcentaje de los elementos retenidos por el papel filtro de la tabla anterior.

Ensayo de Metales	Porcentaje (%)
Boro(B)	11.66
Magnesio (Mg)	0.58
Silicio (Si)	13.01
Sílice	13.06
Silicato	14.28
Titanio (Ti)	64.28
Manganeso (Mn)	2.68
Hierro (Fe)	44.73
Cobalto (Co)	1.51
Zinc (Zn)	0.09
Arsénico (As)	57.62
Molibdeno (Mo)	79.71
Plata (Ag)	51.07
Antimonio (Sb)	8.33
Cesio (Cs)	69.23
Lutecio (Lu)	4.16
Tantalio (Ta)	61.53
Wolframio (W)	73.41
Talio (Tl)	77.38
Plomo (Pb)	66.29
Bismuto (Bi)	78.11
Torio (Th)	56.04

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 3.4: Contenido (en mg/L) de elementos en una muestra de 2ml de solución. L1 representa el contenido inicial, L3 el contenido tras el uso de papel de filtro y ZIF-8 (0.439gr) y L1-L3 el contenido de elementos retenidos por el papel de filtro y el ZIF-8.

Ensayo de Metales	Límite de Muestreo	L1	L3	L1-L3
Boro(B)	0.0002	0.018	0.0129	0.0061
Magnesio (Mg)	0.004	6.126	2.412	3.714
Silicio (Si)	0.004	0.361	0.105	0.256
Sílice	0.008	0.773	0.225	0.548
Silicato	0.01	0.98	0.28	0.7
Titanio (Ti)	0.00005	0.00042	-----	-----
Manganeso (Mn)	0.00001	8.20234	3.02685	5.17549
Hierro (Fe)	0.00005	0.0469	0.00229	0.04461
Cobalto (Co)	0.000006	0.029726	0.008065	0.021661
Zinc (Zn)	0.00005	42.63513	5.07285	37.56228
Arsénico (As)	0.00001	0.00269	0.00003	0.00266
Molibdeno (Mo)	0.00005	0.00069	0.00005	0.00064
Plata (Ag)	0.00002	0.00464	0.0015	0.00314
Antimonio (Sb)	0.0001	0.0024	-----	-----
Cesio (Cs)	0.00002	0.00013	0.00002	0.00011
Lutecio (Lu)	0.000001	0.000024	0.000001	0.000023
Tantalio (Ta)	0.00001	0.00026	0.00008	0.00018
Wolframio (W)	0.00002	0.00079	0.00011	0.00068
Talio (Tl)	0.00002	0.00084	0.00009	0.00075
Plomo (Pb)	0.0001	0.0089	0.0004	0.0085
Bismuto (Bi)	0.000004	0.001517	0.000261	0.001256
Torio (Th)	0.000005	0.000521	0.000079	0.000442

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 3.5: Porcentaje de los elementos adsorbidos por la masa de ZIF-8 (0.439gr), sostenido por papel filtro.

Ensayo de Metales	Porcentaje (%)
Boro(B)	33.88
Magnesio (Mg)	60.62
Silicio (Si)	70.91
Sílice	70.89
Silicato	71.42
Titanio (Ti)	-----
Manganeso (Mn)	63.09
Hierro (Fe)	95.11
Cobalto (Co)	72.86
Zinc (Zn)	88.10
Arsénico (As)	98.88
Molibdeno (Mo)	92.75
Plata (Ag)	67.67
Antimonio (Sb)	-----
Cesio (Cs)	84.61
Lutecio (Lu)	95.83
Tantalio (Ta)	69.23
Wolframio (W)	86.07
Talio (Tl)	89.28
Plomo (Pb)	95.5
Bismuto (Bi)	82.79
Torio (Th)	84.83

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 3.6: Porcentaje de los elementos adsorbidos por el papel de filtro y por la masa de ZIF-8 (0.439gr), sostenido por papel filtro.

Ensayo de Metales	Límite de Muestreo	L1 (mg/L)	Papel Filtro	ZIF-8 y Papel Filtro
Boro(B)	0.0002	0.018	11.66	33.88
Magnesio (Mg)	0.004	6.126	0.58	60.62
Silicio (Si)	0.004	0.361	13.01	70.91
Sílice	0.008	0.773	13.06	70.89
Silicato	0.01	0.98	14.28	71.42
Titanio (Ti)	0.00005	0.00042	64.28	-----
Manganeso (Mn)	0.00001	8.20234	2.68	63.09
Hierro (Fe)	0.00005	0.0469	44.73	95.11
Cobalto (Co)	0.000006	0.029726	1.51	72.86
Zinc (Zn)	0.00005	42.63513	0.09	88.10
Arsénico (As)	0.00001	0.00269	57.62	98.88
Molibdeno (Mo)	0.00005	0.00069	79.71	92.75
Plata (Ag)	0.00002	0.00464	51.07	67.67
Antimonio (Sb)	0.0001	0.0024	8.33	-----
Cesio (Cs)	0.00002	0.00013	69.23	84.61
Lutecio (Lu)	0.000001	0.000024	4.16	95.83
Tantalio (Ta)	0.00001	0.00026	61.53	69.23
Wolframio (W)	0.00002	0.00079	73.41	86.07
Talio (Tl)	0.00002	0.00084	77.38	89.28
Plomo (Pb)	0.0001	0.0089	66.29	95.5
Bismuto (Bi)	0.000004	0.001517	78.11	82.79
Torio (Th)	0.000005	0.000521	56.04	84.83

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 3.7: Porcentaje de elementos adsorbidos en su mayoría por el ZIF-8. Comparado con el papel filtro.

Ensayo de Metales	Papel Filtro	ZIF-8 y Papel de filtro
Magnesio (Mg)	0.58	60.62
Manganeso (Mn)	2.68	63.09
Cobalto (Co)	1.51	72.86
Zinc (Zn)	0.09	88.10
Lutecio (Lu)	4.16	95.83

Fuente: Elaboración propia.

De estos resultados (Tabla 3,6) obtenidos a partir del análisis ICP, se puede asegurar que por sí sólo el papel filtro tiene capacidad para retener los elementos presentes en las solución de relaves. Pero se tiene siempre una mayor adsorción cuando se incluye el compuesto ZIF-8. Sobre todo hay elementos que prácticamente no son retenidos por el papel filtro, por lo que en estos casos, la adsorción presentada se debe prácticamente a la acción del ZIF-8. Lo que vale la pena destacar.

Pero además se deben resaltar aquellos elementos casi totalmente adsorbidos por el ZIF-8 (sostenido por papel filtro), pues eso podría suponer la base de un método de filtrado sencillo para relaves con grandes concentraciones de estos elementos.

Tabla 3.8: Mayores porcentajes de adsorción (más de 85%) de la masa de ZIF-8 (0.439gr) sostenido por el papel de filtro.

Ensayo de Metales	Porcentaje (%)
Hierro (Fe)	95.11
Zinc (Zn)	88.10
Arsénico (As)	98.88
Molibdeno (Mo)	92.75
Lutecio (Lu)	95.83
Wolframio (W)	86.07
Talio (Tl)	89.28
Plomo (Pb)	95.5

Fuente: Elaboración propia.

En la Tabla 3.7 podemos destacar el caso del elemento arsénico. Pues se aprecia que la adsorción de este es casi total. Para lo cual, en caso de relaves con una concentración grande de arsénico, la aplicación de ZIF-8 ha de ser una opción considerable. Por otro lado, podemos hacer comparaciones con otros métodos de filtrado de relaves para constatar los puntos fuertes del filtrado con ZIF-8.

El método de remoción de plomo por medio de carbón activado, ofrece una opción razonable para la extracción de este elemento. Pero a su vez presenta ciertas limitaciones en comparación con el filtrado por ZIF-8. En la figura 3.28, podemos apreciar el porcentaje de plomo removido de una muestra de relave minero a través de la aplicación de carbón activado [15]. A pesar de que es capaz de extraer un buen

porcentaje de plomo, el tiempo que toma (horas) podría en algunos casos limitar su aplicación

En cambio, en el presente trabajo se ha apreciado que la aplicación del ZIF-8 para el filtrado del elemento plomo, y el de todos los elementos, ha demorado apenas 30 minutos. Lo cual contrasta con las horas que requiere el método de carbón activado, además que sus porcentajes no superan el porcentaje de adsorción que presenta el ZIF-8 (95.5% , comparado con la adsorción del carbón activado que alcanza un 94.15%).

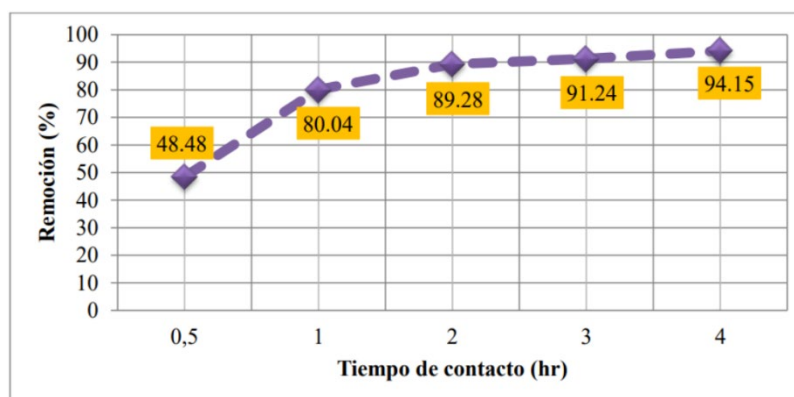


Figura 3.29: Podemos ver el porcentaje de adsorción de plomo mediante el método de carbón activado [15].

Fuente: Adsorción del plomo mediante carbón activo de coronta de maíz de aguas contaminadas con relaves mineros

Pero también se pueden comparar de forma similar los resultados obtenidos con otros métodos para la adsorción de distintos tipos de metales o elementos presentes en relaves mineros. Tal es el caso de la adsorción a través del humus y compost comercial [16], en la que la adsorción del elemento zinc alcanza un porcentaje máximo de 85.67% en 15 días (según lo reportado [15]), a diferencia de la adsorción del mismo elemento utilizando el compuesto ZIF-8, que alcanza un porcentaje de 88.10% en 30 minutos.

Aunque es justo considerar que el filtrado en este trabajo se dio en condiciones de laboratorio, con cantidades pequeñas. Lo cual influyó en el tiempo de adsorción de los elementos.

CAPITULO IV

ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Resultado de la síntesis

Del proceso de síntesis del ZIF-8 y su caracterización estructural mediante difracción de rayos-x se concluye lo siguiente:

- La muestra, inmediatamente después del secado, presenta una fase preliminar al ZIF-8, de una coloración ligeramente amarillenta. Indicando la presencia de otros compuestos sólidos en menor proporción.
- El lavado de la muestra con etanol y su centrifugación, aumenta la proporción de ZIF-8 (por la coloración blanca que adquiere). Que se estima como mínimo a un 85%.

4.2 Resultados del Filtrado

Del análisis ICP (Espectroscopia de Emisión por Plasma de Acoplamiento Inductivo), realizado sobre las muestras L1, L2 y L3, se concluye lo siguiente:

- Como es de esperar, el papel de filtro tiene cierta capacidad para retener los elementos presentes, pero en este trabajo no se estudió este efecto. Aunque

como se ve en la Tabla 3.5 y los datos disponibles en el anexo, podemos afirmar que la capacidad de retención del papel de filtro es ínfima, debido a que para los elementos más escasos, la retención es relativamente grande. Mientras que cuando las cantidades son mayores a un miligramo por litro, el papel filtro es muy malo para retenerlos.

- Hay elementos en la solución de relave (como el magnesio, manganeso, cobalto, zinc y lutecio) que pasan a través del papel de filtro sin grandes alteraciones en su concentración. Por lo que deducimos que el papel de filtro no tiene un efecto notable en la separación de estos elementos. Es justamente con estos donde podemos apreciar los más claros resultados con respecto a la adsorción del compuesto ZIF-8 sobre los elementos presentes en la solución extraída de un relave minero (Tabla 4.1).

Tabla 4.1: Se muestran los porcentajes de adsorción del ZIF-8, para elementos que no han sido retenidos por el papel de filtro.

Ensayo de Metales	Papel Filtro	ZIF-8 y Papel de filtro
Magnesio (Mg)	0.58	60.62
Manganeso (Mn)	2.68	63.09
Cobalto (Co)	1.51	72.86
Zinc (Zn)	0.09	88.10
Lutecio (Lu)	4.16	95.83

Fuente: Elaboración propia.

- Teniendo en cuenta que la masa del compuesto ZIF-8 utilizado en las pruebas fue de 0.439 gramos, podemos obtener los valores de adsorción obtenidas en estas pruebas (Tabla 4.2), para un tiempo de adsorción de 30 minutos.

Tabla 4.2: Porcentajes, masas y ratios de adsorción del ZIF-8 (0.439 gramos), para elementos de mayor concentración en el relave.

Ensayo de Metales	Porcentaje de Adsorción (%)	Masa (mg)	Ratio (mg elemento /gr. ZIF-8)
Magnesio (Mg)	60.62	0.928	2.115
Manganeso (Mn)	63.09	1.293	2.947
Zinc (Zn)	88.10	9.39	21.39

Fuente: Elaboración propia.

- El elemento Zinc el más abundante en el agua de relave. Además, como se muestra en la Tabla 4.3 el compuesto ZIF-8 tiene una capacidad considerable para adsorber elementos tales como: hierro, zinc, arsénico, molibdeno, lutecio, wolframio, talio y plomo. Haciendo mención especial al elemento arsénico, del cual pudo adsorber un porcentaje de 98.88%, lo que casi eliminó la presencia de dicho elemento de la solución acuosa.

Tabla 4.3: Se muestran los mayores porcentajes de adsorción obtenidos.

Ensayo de Metales	Porcentaje (%)
Hierro (Fe)	95.11
Zinc (Zn)	88.10
Arsénico (As)	98.88
Molibdeno (Mo)	92.75
Lutecio (Lu)	95.83
Wolframio (W)	86.07
Talio (Tl)	89.28
Plomo (Pb)	95.5

Fuente: Elaboración propia.

Dados todos estos resultados, se puede concluir lo siguiente:

Con respecto a la hipótesis general: Queda demostrado que los marcos de imidazolato zeolíticos (como el ZIF-8) se pueden utilizar en los relaves mineros para la adsorción de los elementos presentes.

Con respecto a las hipótesis específicas: El compuesto ZIF-8 sí puede utilizarse en la remoción de los elementos presentes en una solución acuosa extraída de relaves mineros. Y para ciertos elementos presentes en los relaves, la adsorción mediante la aplicación del compuesto ZIF-8, presentar mejores resultados respecto a otros métodos. Como en el caso del carbón activado, donde la aplicación de ZIF-8 proporciona mejores resultados en la remoción de plomo. O como en el caso de humus y compost, donde la aplicación de ZIF-8 presenta mejores resultados en la remoción de zinc.

CONCLUSIONES

- Durante la síntesis del compuesto ZIF-8, se puede conseguir aumentar la pureza de la muestra mediante el lavado con etanol (2 veces como mínimo).
- El ZIF-8 muestra una considerable capacidad para remover elementos como: hierro, zinc, arsénico, molibdeno, lutecio, wolframio, talio y plomo. Con porcentajes de adsorción de entre 86.07% (para el wolframio) y 98.88% (para el arsénico).
- En el presente trabajo, teniendo un relave minero rico en Zinc (9.39mg para 2ml, es decir, 4.695gr por litro), el compuesto ZIF-8 pudo adsorber un porcentaje de 88.1% , en un lapso no mayor a 30 minutos. Por lo que se podría esperar porcentajes mayores para un tiempo mayor.
- La adsorción del elemento arsénico fue casi total (con un porcentaje del 98.88%). Lo que demuestra que el compuesto ZIF-8 es un buen candidato para la purificación de aguas contaminadas con este elemento.
- El papel filtro no es bueno para retener los elementos presentes en la solución.

RECOMENDACIONES

- En la síntesis del compuesto ZIF-8, sería preferible hacer dos o más lavados con etanol. Y hacer pruebas DRX después de cada uno, con el fin de determinar cuál sería la cantidad exacta de lavados necesaria.
- Contar con una centrifugadora que tenga una capacidad de al menos 5000RPM.

BIBLIOGRAFÍA

1. Qisheng Huo, and Jiesheng Chen. Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure. (2007).
2. Kyo Sung Park, Zheng Ni, and Adrien P. Cote. Exceptional Chemical and Thermal Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks. (2006).
3. J. Costafreda, D. martin. Las Zeolitas Naturales de Iberoamerica. (2016).
4. Zhang, H., Microwave-assisted solvent-free Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework 67, *Jornal of Nanomaterials*, Vol. 9pp. (2016).
5. Zhou, R., Synthesis of zeolite T by microwave and conventional heating, *Microporous and mesoporous materials*, 124, 117-122. (2009).
6. A. Lazo, J. Yparraguirre, R. Sedano. Síntesis y caracterización de Zeolita (LTA) y de marcos zeolíticos de Imidazolato (ZIF-67) por el método de microondas. (2019).
7. Carlos F. Linares, Mireya R. de Goldwasser Francisco Machado, and G. Rodríguez Fuentes. Zeolitas Sintéticas versus Zeolitas Naturales como Catalizadores Básicos. (1999).
8. Rahul Banerjee, Anh Phan. High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO₂ Capture. (2008).
9. Omar M. Yaghi, Markus J. Kalmutzki, and Christian S. Diercks. Introduction to Reticular Chemistry: Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks. (2019).
10. Yichang Pan, Yunyang Liu, Gaofeng Zeng, Lan Zhao and Zhiping Lai. Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in

- an aqueous system. (2010).
11. Aisheng Huang, and Jurgen Caro. Application of Microwave Heating on the Facile Synthesis of Porous Molecular Sieve Membranes. (2011).
 12. K. Kida, M. Okita. Formation of high crystalline ZIF-8 in an aqueous solution. (2013).
 13. J. Patterson, B. Bailey, Solid-State Physics, 2nd edition, Springer, USA (2010).
 14. M. Diaz, A. Lazo. Síntesis y caracterización Estructural del Marco de Imidazolato Zeolitico ZIF-67. (2019).
 15. G. Porras, C. Martinez, N. Pampa. Adsorción del plomo mediante carbón activo de coronta de maíz de aguas contaminadas con relaves mineros. (2019).
 16. P. Rimarachin, F. Huaranga. Tratamiento de aguas de efluentes minero metalúrgicos utilizando, métodos pasivos y activos en sistemas experimentales. (2015).

ANEXO

Anexo n°1: Informe de Análisis ICP de las Soluciones antes y después de la Filtración



INFORME DE ENSAYO N° 156634-2021

RAZÓN SOCIAL	: UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
DOMICILIO LEGAL	: AV. TÚPAC AMARU NRO. 210 KM. 4.5 TÚPAC AMARU - RIMAC - LIMA - LIMA
SOLICITADO POR	: GIANCARLO MANUEL QUISPE TALLEDO
REFERENCIA	: ANÁLISIS DE RELAVE MINERO
PROCEDENCIA	: RESERVADA POR EL CLIENTE
FECHA(S) DE RECEPCIÓN DE MUESTRAS	: 2021-11-23
FECHA(S) DE ANÁLISIS	: 2021-11-23 AL 2021-11-30
FECHA(S) DE MUESTREO	: 2021-11-23
MUESTREADO POR	: EL CLIENTE
CONDICIÓN DE LA MUESTRA	: LOS RESULTADOS DE ANÁLISIS SE APLICAN A LA MUESTRA(S) TAL COMO SE RECIBIÓ.

I. METODOLOGÍA DE ENSAYO:

Ensayo	Método	LC	Unidades
Total and Dissolved Metals: Silver, Aluminum, Arsenic, Barium, Beryllium, Cadmium, Cobalt, Chrome, Copper, Mercury, Manganese, Molybdenum, Nickel, Lead, Antimony, Selenium, Thallium, Thorium, Uranium, Vanadium, Zinc Validated: Lithium, Bismuth, Boron, Sodium, Magnesium, Silicon, Silica, Silicate, Phosphorus, Potassium, Calcium, Titanium, Iron, Gallium, Germanium, Rubidium, Strontium, Zirconium, Niobium, Indium, Tin, Cesium, Lanthanum, Cerium, Terbium, Lutetium, Tantalum, Tungsten, Yttrium, Hafnium, Tellurium.	EPA Method 200.8 Revision 5.4 (1994). Determination of trace elements in waters and wastes by Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry. // Method 190911. Total Metals and Dissolved (Validated), Referenced in EPA Method 200.8. Determination of Trace Elements in Waters and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. Revision 5.4. 1994.	---	mg/L

L.C.: límite de cuantificación.


 Ing. Marilú Tello Paucar
 Director Técnico
 C.H.P. N° 219624
 Servicios Analíticos Generales S.A.C.

INFORME DE ENSAYO N° 156634-2021

II. RESULTADOS:

Producto declarado			Relave Minero	Relave Minero	Relave Minero
Fecha de muestreo			2021-11-23	2021-11-23	2021-11-23
Hora de inicio de muestreo (h)			09:00	09:00	09:00
Condiciones de la muestra			Refrigerada/ Preservada	Refrigerada/ Preservada	Refrigerada/ Preservada
Código del Cliente			L1	L2	L3
Código del Laboratorio			21111701	21111702	21111703
Ensayo	L.D.M.	Unidades	Resultados		
Metales totales					
Litio (Li)	0.00006	mg/L	0.00087	0.00094	0.00031
Berilio (Be)	0.00001	mg/L	0.00001	<0.00001	<0.00001
Boro (B)	0.0002	mg/L	0.018	0.0159	0.0129
Sodio (Na)	0.003	mg/L	0.052	0.060	0.016
Magnesio (Mg)	0.004	mg/L	6.126	6.090	2.412
Aluminio (Al)	0.004	mg/L	0.010	0.014	<0.004
Silicio (Si)	0.004	mg/L	0.361	0.314	0.105
Silice (SiO ₂)	0.008	mg/L	0.773	0.672	0.225
Silicato (SiO ₃)	0.01	mg/L	0.98	0.85	0.28
Fosforo (P)	0.002	mg/L	<0.002	<0.002	<0.002
Potasio (K)	0.007	mg/L	0.059	<0.007	<0.007
Calcio (Ca)	0.004	mg/L	4.253	4.378	1.766
Titanio (Ti)	0.00005	mg/L	0.00042	0.00015	<0.00005
Vanadio (V)	0.00004	mg/L	0.0001	0.00006	0.00006
Cromo (Cr)	0.0002	mg/L	<0.0002	<0.0002	<0.0002
Manganeso (Mn)	0.00001	mg/L	8.20234	7.98244	3.02685
Hierro (Fe)	0.00005	mg/L	0.0469	0.02592	0.00229
Cobalto (Co)	0.000006	mg/L	0.029726	0.029276	0.008065
Niquel (Ni)	0.00002	mg/L	0.03412	0.03471	0.0105
Cobre (Cu)	0.0001	mg/L	0.1794	0.1839	0.0197
Zinc (Zn)	0.00005	mg/L	42.63513	42.59668	5.07285
Galio (Ga)	0.00002	mg/L	0.00007	0.00003	<0.00002
Germanio (Ge)	0.00002	mg/L	0.00002	<0.00002	<0.00002
Arsenico (As)	0.00001	mg/L	0.00269	0.00114	0.00003
Selenio (Se)	0.0002	mg/L	0.0007	0.0005	<0.0002
Rubidio (Rb)	0.00002	mg/L	0.00008	0.00006	0.00003
Estroncio (Sr)	0.00001	mg/L	0.00164	0.00188	0.00083
Zirconio (Zr)	0.00002	mg/L	0.00013	0.00004	0.00003
Niobio (Nb)	0.00001	mg/L	0.00049	0.0002	0.00014
Molibdeno (Mo)	0.00005	mg/L	0.00069	0.00014	0.00005
Plata (Ag)	0.00002	mg/L	0.00464	0.00227	0.0015
Cadmio (Cd)	0.00002	mg/L	0.2878	0.29522	0.10737
Indio (In)	0.00002	mg/L	0.00029	0.00004	<0.00002
Antimonio (Sb)	0.0004	mg/L	0.0009	<0.0004	<0.0004
Tellurio (Te)	0.0001	mg/L	0.0024	0.0022	<0.0001
Cesio (Cs)	0.00002	mg/L	0.0017	<0.0004	<0.0004
Bario (Ba)	0.00002	mg/L	0.00013	0.00004	0.00002
Lantano (La)	0.000002	mg/L	0.00042	0.00047	0.00037
Cerio (Ce)	0.000004	mg/L	0.000024	0.000006	<0.000002
Terbio (Tb)	0.00001	mg/L	0.000029	0.000008	<0.000004
Yterbio (Y)	0.00001	mg/L	0.00003	<0.00001	<0.00001
Lutecio (Lu)	0.000001	mg/L	0.00003	0.00001	<0.00001
Hafnio (Hf)	0.00002	mg/L	0.000024	0.000005	0.000001
Tantalio (Ta)	0.00001	mg/L	0.0001	0.000031	0.000036
Wolframio (W) Tungsteno	0.00002	mg/L	0.00026	0.0001	0.00008
Mercurio (Hg)	0.00002	mg/L	0.00079	0.00021	0.00011
Talio (Tl)	0.00002	mg/L	0.00003	<0.00002	<0.00002
Plomo (Pb)	0.0001	mg/L	0.00084	0.00019	0.00009
Bismuto (Bi)	0.000004	mg/L	0.00089	0.0003	0.0004
Torio (Th)	0.000005	mg/L	0.001517	0.000332	0.000261
Uranio (U)	0.000002	mg/L	0.000521	0.000229	0.000079
			0.000376	0.000073	0.000041

L.D.M.: límite de detección del método.

Lima, 07 de Diciembre del 2021.

SM: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (SMEWW) - APHA-AWWA-WEF 23rd. Ed. 2017. EPA: U.S. Environmental Protection Agency. ASTM: American Society for Testing and Materials - NTP: Norma Técnica Peruana
OBSERVACIONES: Está prohibida la reproducción parcial o total del presente documento a menos que sea bajo la autorización escrita de Servicios Analíticos Generales S.A.C. Sólo es válido para las muestras referidas en el presente informe
Las muestras serán conservadas de acuerdo al período de peribilidad del parámetro analizado con un máximo de 30 días calendario de haber ingresado la muestra al laboratorio

NOTA: Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce.

• Para corroborar la AUTENTICIDAD del presente informe comunicarse al correo laboratorio@sagperu.com. • Cualquier modificación no autorizada, fraude o falsificación del contenido o de la apariencia de este documento es ilegal y los culpables pueden ser procesados de acuerdo a ley.