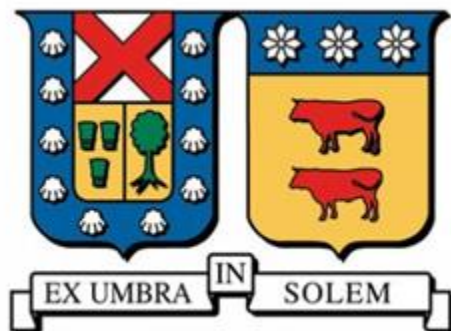


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL

VALPARAÍSO- CHILE



Uso de nanopartículas de hierro cero-valentes (nZVI) para la remoción de selenio desde un RIL de refinería de petróleo

Autor:

SEBASTIÁN ALEJANDRO COLLADO LAGOS

Memoria para optar al título de:

INGENIERO CIVIL QUÍMICO

Profesor Guía:

Dr. Henrik Hansen

Profesora Correferente:

MSc. Claudia Gutiérrez

Valparaíso, Marzo 2024

Agradecimientos

Terminando esta etapa de mi vida quiero agradecer a mis padres Luis y Elisa por su apoyo e infinita paciencia, a mis hermanos, amigos de toda la vida y abuelos por darme la motivación para aumentar mis ganas de poder terminar mis estudios.

También agradecer a todos los profesores, compañeros y amigos que hice en mi camino por la universidad.

Finalmente agradezco a Claudia y al profesor Henrik por recibirme, por su buena disposición y por la paciencia que me han tenido en este periodo de mi vida.

Resumen Ejecutivo

El uso de nanopartículas de hierro cero-valentes (nZVI) ha sido ampliamente estudiado en los últimos años, ya que se ha demostrado que son partículas muy reactivas capaz de ceder electrones con facilidad, lo que permite que sea capaz de reducir y remover una gran cantidad de contaminantes presentes en aguas subterráneas y efluentes residuales. Es por ello, que en este trabajo se evalúa la posibilidad de utilizar nZVI para la remoción de selenio presente en RILes reales de refinería de petróleo provenientes de la empresa ENAP refinería Aconcagua.

Para poder estudiar la eficiencia del proceso en la remoción de selenio, se debe llevar a cabo un trabajo de laboratorio que consta de dos etapas, primero la síntesis de las nZVI a partir del método de reducción de cloruro férrico con borohidruro de sodio en una atmósfera inerte de nitrógeno y una segunda etapa, de remoción de selenio mediante la reacción del RIL con las nZVI por medio de agitación mecánica. Posterior al tratamiento del RIL, se envía a cuantificar la concentración de selenio presente en el clarificado, con el objetivo de poder comparar si este valor es menor al aceptado por la norma chilena, conociendo que la concentración máxima de selenio permitida en residuos líquidos que se descargan en cuerpos de agua con protección litoral en Chile es de 0,01 mg/L.

Por medio de los resultados del análisis de microscopia SEM se comprueba que las nZVI sintetizadas tienen un porcentaje de Fe de 95,1% del cual un 82,2% se encontraría como Fe^0 y un 12,9% como óxido de hierro posiblemente en forma de magnetita Fe_3O_4 .

Se llevan a cabo 12 experiencias de laboratorio, en estas se varía el pH inicial del RIL a valores de 3 y 5 según corresponda, con una dosis de nZVI de 3800 y 11400 mol Fe/mol Se y el tiempo de tratamiento utilizado es de 30, 60 y 90 minutos. La concentración de selenio inicial en el RIL determinado por la Norma Chilena 2313/30 es de 0,154 mg/L en promedio para las muestras de RIL utilizadas. Los resultados de la concentración final de selenio que se analizan en laboratorio entregan valores que varían entre 0,014 y 0,031 mg/L de selenio, lo que equivale a un rendimiento de remoción entre un 80,2 y 90,7 % de selenio.

Por medio de un diseño factorial 2^3 que analiza como factores a el pH inicial del RIL, la dosis de nZVI y el tiempo de tratamiento, se concluye que los factores que más intervienen en un aumento en el porcentaje de remoción de selenio son en orden de importancia, el tiempo de tratamiento, la dosis de nZVI, el pH inicial del RIL y la interacción entre el pH y el tiempo de tratamiento.

Finalmente, se concluye que el proceso de remoción de selenio presente en RILes de refinería de petróleo utilizando nZVI y agitación mecánica tiene una gran eficiencia para el RIL en estudio ya que de los 12 experimentos realizados en laboratorio 11 cumplieron con la normativa ambiental chilena e inclusive, el experimento que no cumple tiene un valor cercano al límite máximo permitido por la norma.

Índice General

<i>Agradecimientos.....</i>	2
<i>Resumen Ejecutivo.....</i>	3
<i>Índice General</i>	4
<i>Índice de Tablas</i>	8
<i>Índice de Figuras</i>	9
<i>Nomenclatura</i>	12
<i>Capítulo I : Introducción y Objetivos.....</i>	14
1.1. Introducción	14
1.2. Objetivos	16
1.2.1. Objetivo General	16
1.2.2. Objetivos Específicos.....	16
<i>Capítulo II : Antecedentes Generales.....</i>	17
2.1. Selenio.....	17
2.1.1. El elemento.....	17
2.1.2. Estados de oxidación y especies	17
2.1.3. Usos.....	20
2.1.4. Abundancia.....	21
2.1.5. Isótopos	21
2.1.6. Toxicidad y Problemas de salud	21
2.1.7. Fuentes de emisión	22

2.2.	Normativa de protección ambiental contra residuos líquidos	23
2.3.	Tratamiento de residuos industriales líquidos (RILes) con selenio.....	24
2.4.	Caso de estudio	27
2.4.1.	Refinerías y generación de RILes con selenio	27
2.4.2.	Proceso productivo ENAP refinería Aconcagua	27
2.4.3.	Tratamiento de RILes con selenio en ENAP refinería Aconcagua.....	28
2.4.4.	Tratamiento de RILes utilizando nanopartículas de hierro cero-valentes (nZVI)	29
Capítulo III : Antecedentes Teóricos		31
3.1.	Nanopartículas de hierro cero-valentes (nZVI)	31
3.1.1.	Propiedades.....	31
3.1.2.	Métodos de síntesis de nZVI	33
3.1.3.	Modificaciones.....	34
3.1.4.	Almacenamiento	35
3.1.5.	Caracterización	35
3.1.6.	Usos actuales de las nanopartículas de hierro.....	36
3.1.7.	Mecanismo de reacción de las nZVI para remover metales pesados.....	37
3.1.8.	Mecanismo de reacción de las nZVI para remover selenio	38
3.1.9.	Investigaciones previas sobre remoción de selenio	41
3.1.10.	Dosis de nanopartículas de hierro cero-valentes.....	42
Capítulo IV : Materiales y Métodos		44
4.1.	Síntesis de nanopartículas de hierro cero-valentes (nZVI)	44
4.1.1.	Reactivos	44
4.1.2.	Materiales.....	44
4.1.3.	Equipos.....	45

4.1.4.	Procedimiento	46
4.2.	Caracterización de nanopartículas de hierro cero-valentes (nZVI)	48
4.2.1.	Equipos.....	49
4.3.	Tratamiento de RIL con nanopartículas de hierro cero-valentes (nZVI)	49
4.3.1.	Reactivos	49
4.3.2.	Materiales.....	49
4.3.3.	Equipos.....	50
4.3.4.	Procedimiento	50
4.4.	Planificación experimental	52
Capítulo V : Resultados.....		54
5.1.	Síntesis de nanopartículas de hierro cero-valentes (nZVI)	54
5.2.	Caracterización de nanopartículas de hierro cero-valentes (nZVI)	55
5.2.1.	Microscopio electrónico de barrido (SEM)	55
5.2.2.	Microscopio electrónico de barrido de transmisión (STEM).....	59
5.2.3.	Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)	61
5.3.	Caracterización del RIL Industrial.....	62
5.4.	Tratamiento de RIL con nZVI.....	64
Capítulo VI : Análisis de Resultados y Discusión		66
6.1.	Síntesis de nanopartículas de hierro cero-valentes (nZVI)	66
6.2.	Caracterización de nanopartículas de hierro cero-valentes (nZVI)	70
6.2.1.	Microscopio electrónico de barrido (SEM) y transmisión (STEM)	70
6.2.2.	Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)	72

6.3.	Análisis de los resultados experimentales	73
6.4.	Tratamiento de RIL con nZVI.....	75
6.4.1	Condición de operación: pH inicial del RIL ajustado = 3	75
6.4.2	Condición de operación: pH inicial del RIL ajustado = 5	78
6.5.	Diseño experimental factorial	82
Capítulo VII : Conclusiones y Recomendaciones		88
Referencias.....		91
Anexos.....		96
Anexo A: Resultados de laboratorio de análisis químico e instrumental USM		96
Anexo B: Cálculo de las dosis de nanopartículas a utilizar en el RIL según razón molar de dosificación		98
Anexo C: Resultados adicionales del análisis EDS para las muestras de nZVI analizadas.....		99
Anexo D: Cálculo de masa teórica de nZVI sintetizadas.....		99
Anexo E: Estimación del porcentaje de masa de hierro (Fe^0), hierro (Fe_3O_4) y oxígeno (Fe_3O_4) en las nZVI.....		100
Anexo F: Cálculos del diseño factorial 2^3		102

Índice de Tablas

Tabla 1 Especies más comunes del selenio según su forma [5]	19
Tabla 2 Límites máximos de selenio permitido según cuerpo de agua de descarga DS N°90 [2].....	24
Tabla 3 Tabla comparativa de principales métodos de remoción de selenio [5].....	25
Tabla 4 Comparación de diferentes métodos de síntesis de nZVI [21]	33
Tabla 5 Planificación Experimental.....	52
Tabla 6 Orden del trabajo experimental realizado.....	53
Tabla 7 Resultados obtenidos en la síntesis de nanopartículas de hierro cero-valentes (nZVI)	54
Tabla 8 Porcentajes en masa de O y Fe en las nZVI para la muestra 3, obtenidos mediante EDS	61
Tabla 9 Composición del residuo líquido de ENAP refinería Aconcagua.....	63
Tabla 10 Concentración de selenio inicial en bidón 1, 3 y 4 de RIL de ENAP refinería Aconcagua	63
Tabla 11 Caracterización de la muestra de RIL inicial en bidón 4 realizada en el Departamento de Química UTFSM.....	64
Tabla 12 Resultados experimentales.....	65
Tabla 13 Porcentajes en masa de Fe (0), Fe (II y III) y O respecto a la masa total obtenida	67
Tabla 14 Porcentaje en masa de Fe en sus respectivas formas, respecto al hierro total	68

Tabla 15 Masa de hierro cero-valente experimental y teórica de las nZVI, junto con rendimiento de la reacción	69
Tabla 16 Resumen de los resultados experimentales.....	73
Tabla 17 Notación de Yates para diseño factorial.....	82
Tabla 18 Resultados del análisis de varianza	83
Tabla 19 Análisis de varianza obtenido del software Minitab	84
Tabla 20 Porcentajes en masa de O y Fe en nZVI para muestra 1, obtenido mediante EDS	99
Tabla 21 Porcentajes en masa de O y Fe en nZVI para muestra 2, obtenido mediante EDS	99
Tabla 22 Porcentajes de hierro y oxígeno calculados para cada muestra	101
Tabla 23 Porcentajes de hierro asumiendo el oxígeno como Fe_3O_4	102

Índice de Figuras

Figura 1 Diagrama de Pourbaix del selenio [4].....	18
Figura 2 Diagrama ilustrativo de líneas con contenido de selenio en ENAP.....	28
Figura 3 Estructura de las nZVI sintetizadas [20]	31
Figura 4 Mecanismos de eliminación de contaminantes utilizando nZVI [21]	37
Figura 5 Mecanismo de remoción de metales pesados mediante nZVI [21]	38
Figura 6 Mecanismo de reacción de las nZVI sobre las especies de selenio inorgánico [5].....	41

Figura 7 Montaje de síntesis de nZVI: (a) Diagrama del equipo (b) Montaje en laboratorio	46
Figura 8 Diagrama del reactor utilizado para el tratamiento del RIL usando nZVI.....	51
Figura 9 nZVI producidas en laboratorio.....	55
Figura 10 SEM nZVI Magnitud 80 X.....	56
Figura 11 SEM nZVI Magnitud 15 kX.....	57
Figura 12 SEM nZVI Magnitud 20 kX.....	57
Figura 13 SEM nZVI Magnitud 50 kX escala 200 nm	58
Figura 14 SEM nZVI Magnitud 50 kX escala 300 nm	58
Figura 15 STEM nZVI Magnitud 50 kX.....	59
Figura 16 STEM nZVI Magnitud 200 kX.....	60
Figura 17 STEM nZVI Magnitud 200 kX con medición.....	60
Figura 18 Análisis TEM a una partícula de Fe^0 aislada [22].....	71
Figura 19 Resultados experimentales a pH inicial 3: (a) Concentración final de selenio normalizada versus tiempo (b) Porcentaje de remoción de selenio versus tiempo	75
Figura 20 Remoción de selenio versus dosis de nZVI a pH inicial 3	77
Figura 21 pH final del RIL a condición de pH inicial 3	77

Figura 22 Resultados experimentales a pH inicial 5: (a) Concentración final de selenio normalizada versus tiempo (b) Porcentaje de remoción de selenio versus tiempo	78
Figura 23 Remoción de selenio versus dosis de nZVI a pH inicial 5	80
Figura 24 pH final del RIL a condición de pH inicial 5	81
Figura 25 Diagrama de Pareto obtenido mediante software Minitab	85
Figura 26 Gráfica de efectos principales de cada factor obtenido por software Minitab	86
Figura 27 Gráfica de interacción entre los factores en estudio obtenida por software Minitab	87
Figura 28 Resultados de los análisis de selenio en los experimentos 1 al 10 y muestra inicial de los bidones 1 y 4.....	96
Figura 29 Codificación del análisis de laboratorio	97
Figura 30 Resultados de los análisis de selenio en los experimentos 11 y 12 y muestra inicial del bidón 3.....	97

Nomenclatura

$nZVI$	Nano Zero Valent Iron / Nanopartículas de hierro cero-valentes
Fe^0	Hierro cero valente
$SeO_3^{2-}, Se^{4+}, Se(IV)$	Selenito
$SeO_4^{2-}, Se^{6+}, Se(VI)$	Selenato
μg	Microgramos
mg	Miligramos
RIL	Residuo industrial líquido
ppm	Partes por millón
pH	Potencial de hidrógeno
RPM	Revoluciones por minuto
C_f / C_i	Concentración final / concentración inicial
SS_i	Suma de cuadrados del factor i
GL_i	Grados de libertad del factor i

MS_i	Cuadrado medio del factor i
F_i	Factor estadístico de Fisher del factor i

Capítulo I : Introducción y Objetivos

1.1. Introducción

El selenio es un elemento químico esencial en la vida del ser humano, al ser requerido por el organismo a bajas concentraciones siendo de 63 a 135 $\mu\text{g/día}$ [1] la ingesta que se puede considerar como beneficiosa para las funciones fisiológicas humanas de una persona adulta, pero que dada su toxicidad a dosis mayores a 400 $\mu\text{g/día}$ [1] se vuelve peligroso para la salud de las personas. Dado lo anterior y conociendo que los productos marinos son uno de los alimentos con mayor fuente de selenio, existe la necesidad de controlar la cantidad de selenio presente en Riles o aguas contaminadas antes de su descarga al mar. En este trabajo se investigan los diferentes métodos de remoción de las especies de selenio inorgánicas presentes en Riles de refinería de petróleo, con el objetivo de poder cumplir con la normativa ambiental chilena vigente, dada por el Decreto Supremo 90, que establece el límite máximo permisible de selenio en 0,01 mg/L para su descarga en cuerpos de agua fluviales, lacustres y zonas con protección litoral y en 0,03 mg/L en cuerpos de agua sin protección litoral [2].

Investigaciones previas [3] indican como método eficiente para la remoción del selenio el uso de nanopartículas cero-valentes (nZVI) utilizando agitación mecánica y posterior filtrado, por lo que se propone estudiar la eficiencia de este tratamiento variando las condiciones iniciales de pH del RIL, la dosis de nanopartículas agregadas y el tiempo de agitación utilizado. Para ello se realiza un trabajo de experimentación en laboratorio que consta de dos etapas, la primera corresponde a la síntesis de las nanopartículas de hierro utilizando el método de reducción de cloruro férrico con borohidruro de sodio. La

segunda y más importante etapa, es la de remoción de selenio desde un RIL real, proveniente de una refinería de petróleo utilizando las nanopartículas previamente sintetizadas.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo General

Realizar un estudio experimental del proceso de utilización de nZVI a escala de laboratorio, para evaluar el grado de remoción de selenio presente en RILes provenientes de la empresa ENAP refinería Aconcagua, variando los parámetros más importantes para su optimización.

1.2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar nanopartículas de hierro cero valentes (nZVI) mediante el método de reducción de cloruro férrico con borohidruro de sodio en atmósfera inerte.
- Caracterizar las nanopartículas realizando un análisis de microscopía SEM- EDS, para cuantificar el porcentaje de hierro cero-valente en estas y determinar su grado de oxidación.
- Caracterizar las nanopartículas por medio de un análisis de microscopia STEM, para determinar su tamaño y verificar si se encuentran dentro del rango para ser consideradas de tamaño nanométrico.
- Efectuar pruebas de remoción de selenio mediante la utilización de nanopartículas de hierro cero-valentes (nZVI) en RILes, obteniendo valores óptimos para pH inicial del RIL, tiempo de agitación y dosis de nanopartículas a emplear.
- Proponer nuevos experimentos a realizar en el laboratorio, de forma de poder mejorar aún más la eficiencia de remoción de selenio en investigaciones futuras.

Capítulo II : Antecedentes Generales

2.1. Selenio

2.1.1. El elemento

El selenio (símbolo químico “Se”) es un elemento químico no metálico que se encuentra en el grupo VI A (calcógenos) y periodo 4 de la tabla periódica, su número atómico es 34 y tiene un peso atómico de 78,96 g/mol.

El número de coordinación preferida del átomo de Se es dos, con un ángulo de enlace óptimo de 105°. La configuración de enlace del Se es bastante flexible y puede presentar diferentes formas alotrópicas en su estado condensado. Las formas alotrópicas cristalinas incluyen la hexagonal (forma gris metálica construida a partir de cadenas de Se), las formas monoclinicas α -, β - y γ - (forma de color rojo intenso compuesta por 8 anillos de Se), romboédrica (6 anillos de Se), ortorrómbica (7 anillos de Se) y las formas cúbicas α - y β -. Por otro lado, las formas alotrópicas no cristalinas pueden ser amorfas (de color rojo, negro y marrón) o vítreas [4].

2.1.2. Estados de oxidación y especies

Los principales estados de oxidación del Se son +6 (selenato), +4 (selenito), 0 (Se elemental) y -2 (seleniuro). El Se (IV) o su forma (SeO_3^{2-}) es la especie principal en potenciales de oxidación cercanos a 0 y ambientes neutros a alcalinos, mientras que el Se (VI) predomina en potenciales de oxidación elevados y un amplio rango de pH. También se observa que, en los rangos de potencial de oxidación moderados y en orden creciente respecto a el pH, el Se (IV) es la especie principal, en sus formas H_2SeO_3 , $HSeO_3^-$ y SeO_3^{2-}

respectivamente. En ambientes reductores (potencial de oxidación negativo), el Se (0) insoluble en agua puede existir en un amplio rango de pH. Mientras que, bajo condiciones fuertemente reductoras, se encuentran las especies de Se (-2) que dependen del pH en las formas de H_2Se gas seleniuro de hidrógeno, HSe^- ion seleniuro de hidrógeno y Se^{2-} siendo este último un seleniuro metálico insoluble termodinámicamente estable. Todas estas especies pueden observarse en la Figura 1 “Diagrama de Pourbaix del Selenio” [4].

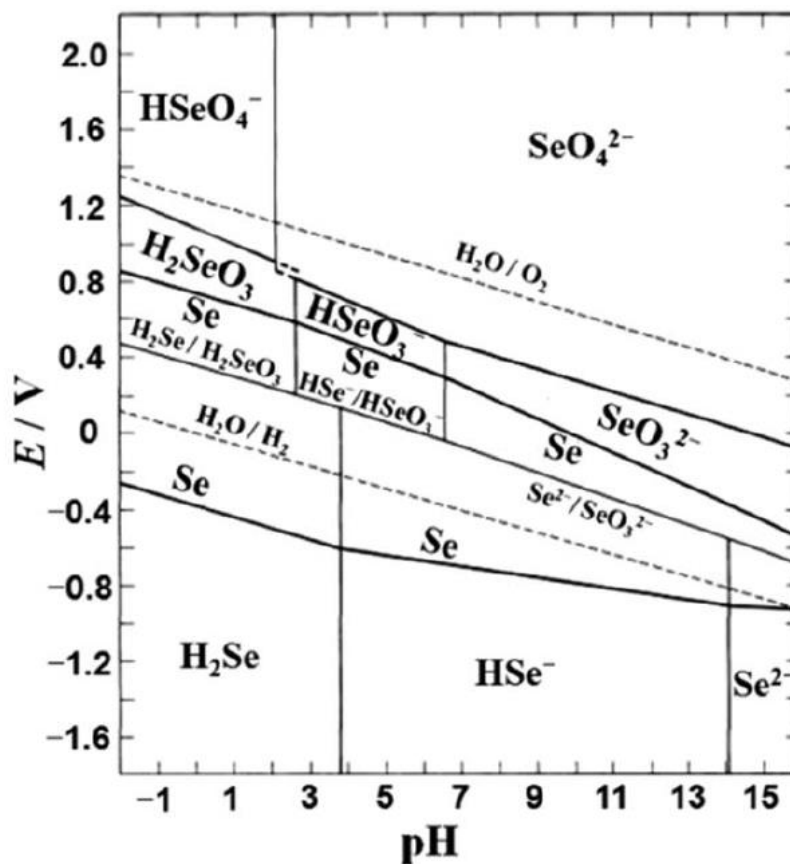


Figura 1 Diagrama de Pourbaix del selenio [4]

El Selenio existe tanto en forma inorgánica como orgánica; dentro de ellas, las especies inorgánicas más comunes en medio acuoso son el selenato (VI) y selenito (IV), mientras que

las formas orgánicas principales existen como selenometionina (SeMet) y selenocisteína (SeCys), siendo también muy común en la industria petrolera la presencia de seleniocianato (SeCN⁻) [1]. Estas especies se resumen en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1 Especies más comunes del selenio según su forma [5]

Compuesto	Estado de oxidación	Forma	Solubilidad g/L	Ejemplos
Seleniuros	-II, -I	Inorgánico	Insoluble	H ₂ Se, SO ₃ Se ₂ ⁻
Selenio Elemental	0	Inorgánico	Insoluble	Se ⁰
Selenito	+IV	Inorgánico	>850 (20°C)	SeO ₃ ²⁻ , HSeO ₃ ⁻ , H ₂ SeO ₃
Selenato	+VI	Inorgánico	>840 (20°C)	SeO ₄ ²⁻ , HSeO ₄ ⁻
Dióxido de Selenio	+IV	Gas		SeO ₂
Especies Metiladas	-II	Orgánico		(CH ₃) ₂ Se
Selenometionina	-II	Orgánico		C ₅ H ₁₁ NO ₂ Se
Selenocisteína	-II	Orgánico		C ₃ H ₇ NO ₂ Se
Seleniocianato	-I	Orgánico		SeCN ⁻

2.1.3. Usos

El selenio tiene una gran cantidad de usos, dentro de los más comunes se encuentran [4]:

- **Nutrición:** El selenio es un micronutriente esencial para los seres humanos y se encuentra en algunos alimentos. Es necesario para el funcionamiento adecuado del organismo.
- **Suplemento dietético:** Se utilizan suplementos de selenio para tratar deficiencias nutricionales y mejorar la salud en regiones donde la dieta puede ser deficiente en este mineral.
- **Antioxidante:** El selenio actúa como un antioxidante natural, protegiendo las células del daño causado por los radicales libres. Esto puede beneficiar la salud cardiovascular y la prevención de enfermedades crónicas.
- **Vidrio y cerámica:** Se utiliza en la fabricación de vidrio y cerámica para eliminar impurezas y mejorar las propiedades de resistencia y durabilidad.
- **Electrónica:** Se utiliza en la fabricación de celdas fotoeléctricas y rectificadores, componentes esenciales en dispositivos electrónicos y sistemas de energía solar.
- **Fotografía:** Históricamente se ha utilizado en la tonificación de fotografías en blanco y negro para mejorar la estabilidad y durabilidad de las imágenes.
- **Agricultura:** El selenio es un micronutriente importante para el crecimiento de las plantas, y se pueden aplicar fertilizantes que contienen selenio para corregir deficiencias en el suelo.
- **Metalurgia:** Se utiliza en la refinación de metales no ferrosos, como el plomo y el cobre, para eliminar impurezas y mejorar la calidad del metal.

2.1.4. Abundancia

Algunos estudios han considerado una abundancia representativa del selenio en la corteza terrestre de 0,05 ppm en minerales de sulfuro, otras estimaciones indican que esta oscilaría entre 0,03 y 0,08 ppm. Por otro lado, el petróleo crudo generalmente contiene menos de 0,5 ppm de selenio. Se estima que el agua de mar contiene sólo 0,5 partes por billón (ppb) de selenio, y el agua potable suele contener menos de 1 ppb. Además, los carbones generalmente contienen de 0,5 a 12 ppm de selenio [6].

2.1.5. Isótopos

Los isótopos del selenio terrestre están presentes en los siguientes porcentajes:

^{74}Se (0.89%), ^{76}Se (9.36%), ^{77}Se (7.63%), ^{78}Se (23.78%), ^{80}Se (49.61%), ^{82}Se (8.73%), siendo los primeros cinco isótopos estables y radiactivo el ^{82}Se con una vida media de 1.08×10^{20} años [6].

2.1.6. Toxicidad y Problemas de salud

Entre los elementos traza esenciales para una persona adulta, el selenio tiene uno de los rangos más estrechos entre una dosis tóxica ($>400 \mu\text{g/día}$) y una dosis deficiente en la dieta ($<40 \mu\text{g/día}$) [7]. Otro estudio indica un rango de 63 a $135 \mu\text{g/día}$ como beneficioso para las funciones fisiológicas humanas y que los síntomas de toxicidad por selenio ocurren con una ingesta de mayor a $800 \mu\text{g/día}$ [1]. El Instituto de Medicina de la Academia Nacional de Ciencias ha establecido $400 \mu\text{g/día}$ de selenio como el límite superior seguro tolerable [1]. En general, para recién nacidos y niños con peso menor a 40 kg se recomienda una dosis

diaria de selenio de 2 a 3 $\mu\text{g}/\text{kg}$, mientras que para adolescentes se recomienda una dosis de 40-60 $\mu\text{g}/\text{día}$ [8].

El selenio se vuelve tóxico cuando su contenido se lleva apenas más allá de su nivel óptimo y puede causar enfermedades como el carcinoma de próstata, cáncer hepático, citotoxicidad (letal para las células) y alteración del ADN (genotoxicidad).

El contenido de Se en el agua de la biósfera, se presenta principalmente en forma de especies inorgánicas como selenato y selenito, las cuales por lo general muestran niveles de toxicidad que son aproximadamente 40 veces más altos comparados a los de las especies orgánicas.

La selenosis (ingesta elevada de selenio) puede provocar diversas enfermedades en los seres humanos relacionadas principalmente con enfermedades nerviosas o dérmicas, caída del cabello, defectos en la piel y las uñas, movimientos irregulares y, en ocasiones, provocar parálisis. Mientras que el compuesto de selenio llamado seleniuro de hidrógeno es extremadamente tóxico y causa muchos problemas de salud tales como la tos, dolores de cabeza, irritación de los ojos, vómitos, neumonía química, bronquitis y también enfermedades cardiovasculares [9].

2.1.7. Fuentes de emisión

Se tienen dos fuentes principales de emisión de selenio. La primera de ellas corresponde a las fuentes naturales, que incluyen la liberación de selenio a partir de materiales como el carbón, rocas de fosfato, lutolitas y depósitos de piedra caliza. Esto debido a fenómenos naturales como las erupciones volcánicas, la erosión de las rocas, la volatilización por actividad biótica y el rocío oceánico. En segundo lugar, se encuentran las fuentes

antropogénicas, lo cual quiere decir que tienen relación con la actividad humana, estas son por ejemplo los procesos de combustión de carbón, la minería, agricultura y las refinerías de petróleo y gas [1].

Por otro lado, las fuentes alimenticias más ricas en cantidad de selenio tomando en cuenta la porción sugerida en alimentación son principalmente las nueces, productos marinos como los mariscos, atunes, sardinas, camarones, carnes, huevos y productos lácteos. Con lo cual se puede destacar la gran importancia de evitar la contaminación con selenio de esta variedad productos [10].

2.2. Normativa de protección ambiental contra residuos líquidos

La normativa chilena aplicable a residuos industriales líquidos corresponde al Decreto Supremo N° 90, este decreto establece la norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales. La norma tiene como objetivo de protección ambiental prevenir la contaminación de las aguas marinas y continentales superficiales de la República, mediante el control de contaminantes asociados a los residuos líquidos que se descargan a estos cuerpos receptores. Específicamente para el caso del selenio, esta indica que debe realizarse un análisis según la norma NCh 2313/30. Método de Espectrofotometría de absorción atómica con generación continua de hidruros, con el objetivo de determinar el selenio total presente en el RIL [2].

Para poder llevar a cabo la descarga del RIL el análisis debe entregar un resultado menor a la cantidad de mg/L indicada para cada cuerpo de agua receptor, dichos límites se indican en la tabla 2:

Tabla 2 Límites máximos de selenio permitido según cuerpo de agua de descarga DS N°90 [2]

Descarga de Ril en	Límite máximo de Se permisible, mg/L
Cuerpos de agua fluviales (Tabla N°1)	0,01
Cuerpos de agua fluviales, considerando capacidad de dilución del receptor (Tabla N°2)	0,1
Cuerpos de agua lacustres (Tabla N°3)	0,01
Cuerpos de agua marinos dentro de la zona de protección litoral (Tabla N°4)	0,01
Cuerpos de agua marinos fuera de la zona de protección litoral (Tabla N°5)	0,03

2.3. Tratamiento de residuos industriales líquidos (RILes) con selenio

Los métodos de remoción de selenio desde aguas residuales se dividen en tres categorías:

Métodos Químicos: Incluye entre sus tecnologías a los procesos de coprecipitación, adsorción, técnicas de reducción (comúnmente utilizando hierro y coprecipitación o hierro de valencia cero), procesos de coagulación/floculación, coagulación férrica y precipitación, electrocoagulación, electrodiálisis y la fotorreducción.

Métodos Físicos: Incluye los procesos de adsorción, osmosis reversa, intercambio iónico, nanofiltración y evaporación.

Métodos biológicos: Incluye los diferentes procesos de biorremediación, fitorremediación, uso de reactores biológicos, biosorción, tratamientos bacterianos, reducción microbiana, entre otros procesos muy actuales que aún están en estudio [5].

La tabla 3 presenta una comparación de algunos de los métodos de remoción de selenio más importantes en la industria.

Tabla 3 Tabla comparativa de principales métodos de remoción de selenio [5]

Tratamiento	Método	Ventajas	Desventajas
Coprecipitación	Precipitación con adsorción de selenio simultánea en superficies de ferrihidrita o hidróxido férrico	- Tecnología simple - Bajos tiempos de tratamiento - Eficiente en remoción de selenito - Remoción de otros contaminantes	- Requiere de reactivos químicos costosos - Requiere de pre-tratamientos - Ineficiente en remoción de selenio a concentraciones bajas - No remueve selenato - Genera lodos como residuos
Coagulación/ Floculación	Formación de flóculos y separación de los productos formados	-Tecnología Simple -Ampliamente utilizada en la industria junto a coprecipitación -Reducción de sólidos en suspensión -Mecanismo bien conocido	-Alto consumo de dosis de coagulante -Necesidad de monitoreo del pH del efluente -Gran volumen de lodos generados
Adsorción	Utiliza como adsorbente a óxidos metálicos, hidróxido férrico, alúmina activada o carbón activado	- Tecnología simple - Cinética rápida - Remoción de otros contaminantes	- Costos de inversión altos - Saturación rápida - Requiere de pre-tratamientos - Eliminación del adsorbente como residuo

Intercambio iónico	Intercambio de oxianiones usando resinas	- Tecnología simple - La remoción de selenato se ve favorecida respecto al selenito - Puede remover selenio a bajas concentraciones - Remoción de otros contaminantes	- Costos de inversión altos - Requiere de grandes columnas - Saturación rápida - Requiere de pre-tratamientos - Eliminación de las resinas como residuo
Filtración con membranas	Filtración con membrana impulsada por una diferencia de presión	- Requiere de poco espacio - No requiere de reactivos químicos - Remueve sales de menos de 0,001 μm - Efectivo para remover selenito y selenato	- Costos de inversión altos - Alto consumo energético - Altos costos de operación y mantención - Requiere de pre-tratamientos - Eliminación del concentrado como residuo
Métodos electroquímicos con electrodos de sacrificio	Iones son liberados por los electrodos que reaccionan con el selenio para formar un precipitado insoluble	- Efectivo para remover selenito y selenato - Puede remover selenio a bajas concentraciones - Remoción de otros contaminantes	- Escala de laboratorio - Alto consumo energético - Puede formar el gas tóxico seleniuro de hidrógeno
Métodos biológicos	Bacterias, hongos, microbios o algas reducen al selenio para generar formas insolubles que pueden ser removidas mediante precipitación o adsorción	- Tecnología simple - Puede remover selenito a bajas concentraciones - Remoción de otros contaminantes	- Requiere de pre-tratamientos - Requiere la adición de nutrientes - Genera lodos como residuos
Fitorremediación	Una biotecnología verde que utiliza fitoextracción y fitovolatilización Las plantas se utilizan para inmovilizar los contaminantes y almacenarlos en sus raíces y/o rizomas	-Bajo costo -Ecológico, eficaz y viable para remover el selenio -Bajos costos de construcción, operación y mantenimiento -Elimina otros contaminantes	-Nueva tecnología desarrollada solo a escala laboratorio -El rendimiento depende de varios factores: condiciones ambientales, actividad biológica, competencia entre metales y metaloides

2.4. Caso de estudio

2.4.1. Refinerías y generación de RILes con selenio

Las refinerías de petróleo son plantas petroquímicas que tienen la función de obtener productos derivados del petróleo, a partir de crudo para uso como combustible, calentamiento, pavimentación, generación de electricidad, entre otros. Los distintos componentes del crudo de petróleo son obtenidos a través de su refinación, la cual consta de tres procesos principales: separación, conversión y tratamiento [11].

El selenio ingresa a una refinería debido a su presencia en el crudo de petróleo, en forma de diversos compuestos de organoselenio y en una razón másica estimada de 1:1000 con respecto al total del crudo [12]. Este elemento es transferido a las corrientes de RILes a lo largo del proceso de refinación, siendo acumulado en los efluentes de aguas de lavado tratadas por las unidades de Sour Water Stripping, las cuales remueven el amoníaco y ácido sulfhídrico de las aguas ácidas generadas por las refinerías.

2.4.2. Proceso productivo ENAP refinería Aconcagua

El proceso productivo de ENAP refinería Aconcagua consiste en el tratamiento de petróleo crudo para obtener distintos tipos de combustibles, como gasolinas, kerosene, diésel, gas licuado y fuel oil. El crudo es fraccionado en la unidad de Topping o destilación primaria, esta unidad calienta el petróleo a 370 °C, para luego pasar a una torre de fraccionamiento que separa los productos, obteniendo en orden descendente por la torre: gas licuado, gasolina, nafta, kerosene, diésel, gas oil y, por último, crudo reducido [13]. Los productos obtenidos son procesados por distintas unidades de conversión y purificación.

Como se mencionó anteriormente, el selenio de los RILes de la refinería proviene del crudo. En distintas etapas de los procesos de conversión y purificación de ENAP se generan aguas ácidas que contienen selenio, estas aguas son tratadas para ser finalmente enviadas a las Plantas de Fenoles.

2.4.3. Tratamiento de RILes con selenio en ENAP refinería Aconcagua

El proceso de tratamiento de RILes con selenio en ENAP se muestra en la Figura 2, las líneas de color azul son los flujos que contienen selenio.

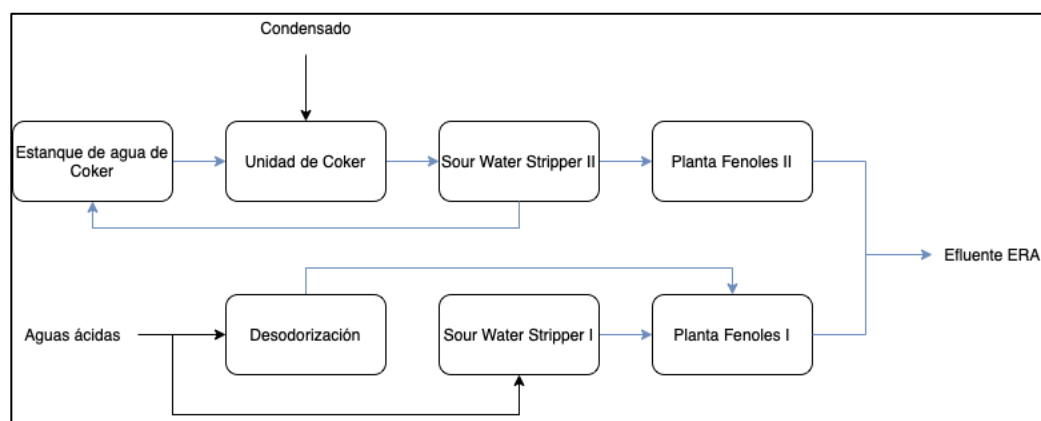


Figura 2 Diagrama ilustrativo de líneas con contenido de selenio en ENAP

Las aguas ácidas generadas por el proceso productivo de ENAP son tratadas en la Unidad Sour Water Stripper I (SWS-1) y Desodorización. La unidad Sour Water Stripper se encarga de eliminar amoníaco y ácido sulfhídrico, la eliminación de estos componentes se realiza enviando las aguas ácidas a una torre de stripping o desorción donde se aplica calor mediante vapor [14]. Por otra parte, la desodorización elimina compuestos sulfurados mediante una oxidación con aire. Los efluentes líquidos de estas dos unidades son enviados a la Planta de Fenoles I.

La unidad de Coker de refinería Aconcagua, procesa los fondos provenientes de los procesos previos, para convertirlos en gasolina, diésel, gas liviano, gas oil y coke [15]. Las aguas residuales generadas en el lavado inter-etapa de la unidad de Coker también contienen selenio. Estos RILes son enviados a la unidad de Sour Water Stripper II (SWS-2) y finalmente a la Planta de Fenoles II.

Las Plantas de Fenoles tienen el objetivo de purificar el agua residual, eliminando o reduciendo su contenido de fenoles, grasas y aceites mediante tratamientos biológicos que eliminan el fenol del agua. Finalmente, los efluentes de estas plantas son descargados mediante un emisario submarino de ENAP refinería Aconcagua (ERA), ubicado en el lado sur de la playa la Boca, Concón [16].

Ahora bien, se han producido eventos en los cuales las concentraciones de selenio en el emisario submarino han superado la norma permitida por el Decreto Supremo N°90, por la misma razón es que la empresa busca diferentes alternativas para la eliminación del selenio excedente.

2.4.4. Tratamiento de RILes utilizando nanopartículas de hierro cero-valentes (nZVI)

El término nanopartícula se refiere a una partícula con dimensiones de largo, ancho y espesor menores a 100 nm, su tamaño pequeño genera que tenga una superficie específica alta y sean efectivas para remover contaminantes de residuos líquidos [17]. Las nanopartículas de hierro cero-valente (o nanoscale zero-valent iron) son sólidos altamente reactivos que están compuestas principalmente de hierro elemental. Estas son utilizadas mayoritariamente para la remediación de suelos y aguas subterráneas, como también para la

remoción de contaminantes de aguas residuales. Actualmente, se está investigando su aplicación en procesos catalíticos.

Su mayor desventaja es que reaccionan rápidamente con el oxígeno y agua, su oxidación genera óxidos y/o hidróxidos de hierro, lo que hace que tengan una alta tendencia a aglomerarse y precipitar, haciendo su aplicación en procesos de remediación más compleja [18]. Sin embargo, esto genera que adquieran la propiedad de adsorbente de ciertos elementos y compuestos, resultando en una ventaja para remover algunos contaminantes de aguas residuales.

Capítulo III : Antecedentes Teóricos

3.1. Nanopartículas de hierro cero-valentes (nZVI)

3.1.1. Propiedades

Estructura: las nanopartículas de hierro cero-valente tienen un tamaño de partícula de entre 20 y 100 nm y una superficie específica de entre 20 y 40 m²/g [19], aunque puede variar dependiendo del tipo de síntesis con que se elaboran, para el método de síntesis de reducción de una sal férrica con borohidruro de sodio, estas cuentan con un núcleo de hierro cero-valente envuelto en una capa exterior de óxidos de hierro, tal como se aprecia en la figura 3.

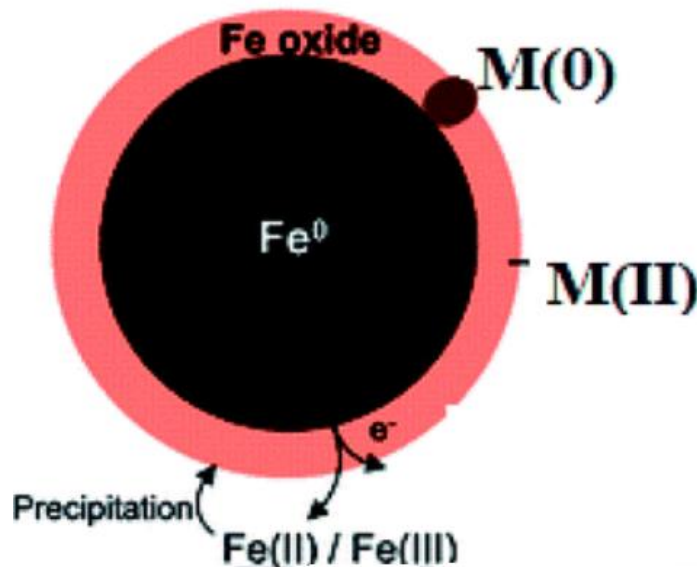


Figura 3 Estructura de las nZVI sintetizadas [20]

Reactividad: La química de las nanopartículas de hierro está dominada por la extrema reactividad del hierro con los agentes oxidantes, por lo que, en su manejo se debe tener especial cuidado con el aire. Se sabe que el hierro finamente dividido es pirofórico (puede

inflamarse espontáneamente en el aire), algo que siempre debe tenerse en cuenta al manipular nanopartículas de hierro. La capa de óxido de hierro formada mediante esta síntesis es fuertemente adherente y actúa como una barrera contra la oxidación, evitando la evolución repentina de calor que se produce cuando una superficie prístina de hierro entra en contacto con el aire. Por otra parte, el Fe^0 está sujeto a corrosión en cuanto interactúa con el agua, incluso en ausencia de oxígeno, aunque la tasa de corrosión anaeróbica depende en gran medida del pH del medio. En un entorno cerrado, la corrosión se auto inhibe porque se producen iones de hidróxido, lo que provoca un aumento del pH y, en consecuencia, una reducción de la velocidad de corrosión. En cuanto a su uso, se ha demostrado que las nZVI reaccionan con compuestos orgánicos clorados, nitroaromáticos, metales pesados y diversos aniones inorgánicos [19].

Propiedades magnéticas: los coloides de nanopartículas de hierro cero-valente son materiales ferromagnéticos, tienen un polo positivo y otro negativo, por lo tanto, cada una de ellas se comporta como una partícula magnética de un dominio con un momento dipolar magnético permanente e intrínseco, incluso en ausencia de un campo magnético externo aplicado. La atracción magnética es la fuerza impulsora dominante para la aglomeración de las nanopartículas, lo que afecta negativamente la estabilidad de la suspensión y el transporte en medios porosos saturados. El momento dipolar magnético (μ) calculado con la formula $\mu = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot M_s$ es directamente proporcional al radio de la nanopartícula y a la magnetización de saturación (M_s), lo que indica que a menor radio (r) habría una menor aglomeración de las partículas de hierro, lo cual explicaría el por qué es conveniente trabajar con partículas de tamaño reducido [19].

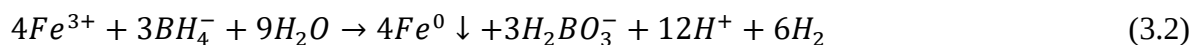
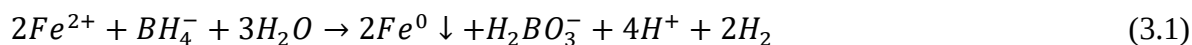
3.1.2. Métodos de síntesis de nZVI

Existen diversos métodos físicos y químicos para la síntesis de nZVI, como la molienda, abrasión, litografía, nucleación a partir de soluciones homogéneas o gas, recocido a temperaturas elevadas y reacción con agentes reductores. Estos métodos de síntesis se agrupan en dos enfoques amplios: los enfoques ascendente y descendente. El enfoque ascendente implica ensamblar átomos y moléculas individuales para formar estructuras de tamaño nanométrico, utiliza una amplia gama de reductores para convertir el hierro disuelto en solución, en nZVI. Mientras que, el enfoque descendente, por el contrario, implica la trituración de partículas masivas (microescala o granulares) de hierro en partículas finas de tamaño nanométrico por medios mecánicos o químicos. La elección del método de síntesis influye tanto en el tamaño como en la forma de las nanopartículas producidas. En la tabla 4 se presenta una comparativa con algunos de los métodos de síntesis más conocidos:

Tabla 4 Comparación de diferentes métodos de síntesis de nZVI [21]

Método de síntesis	Ventajas	Desventajas
Reducción de borohidruro	Fácil de manejar	Alto costo
Reducción de hidrógeno	Proceso escalable	Paso de síntesis complejo
Reducción carbotérmica	Barato	Alta temperatura
Estrategia asistida por ultrasonido	Tamaño uniforme y pequeño	Oxidación no deseada
Electrólisis	Sencillo, barato y rápido	Tendencia a formar clusters
Método de fresado o molienda	Fácil para una síntesis a gran escala	Agregación no deseada
Síntesis verde	Amigable con el medio ambiente	Insuficientemente estudiado

El método comúnmente utilizado en laboratorios para la producción de nanopartículas de hierro es el de reducción de una sal de hierro con borohidruro de sodio en un ambiente seco y una atmósfera inerte de nitrógeno, según las siguientes ecuaciones [19]:



Aunque otro estudio propone la siguiente reacción para la síntesis de las nanopartículas de hierro [22]:



3.1.3. Modificaciones

A pesar de su eficacia en la eliminación de contaminantes, las nZVI tienen algunas debilidades entre las que se incluyen su falta de estabilidad, difícil separación del medio que se está purificando, rápida pasivación del material y movilidad limitada de las partículas debido a la formación de aglomerados. Para contrarrestar los aspectos negativos que acompañan al uso de las nZVI y aumentar su eficacia, estas se han ido modificando cada vez con mayor frecuencia [23].

Los métodos más frecuentes de modificación de nZVI incluyen:

- Mezclas de otros metales con las nZVI.
- Recubrimientos de la superficie de las nZVI.
- Emulsificación de las nZVI.
- Deposición de las nZVI en un portador (encapsulamiento de las nZVI).

Aunque por lo general para trabajos a pequeña escala, como los estudios de laboratorio, no es necesario realizar este tipo de modificaciones, es interesante conocer que para la remediación de aguas o suelos es conveniente llevar a cabo una modificación que aumente la eficiencia del proceso.

3.1.4. Almacenamiento

Debido a su alta reactividad con el oxígeno presente en el aire se deben tomar precauciones al momento de la síntesis, los polvos de nZVI deben manipularse en lo posible en condiciones estrictamente anaeróbicas, por ejemplo, en una cámara de guante con atmósfera inerte y seca, o purgar con gas inerte como nitrógeno o argón. Es recomendable almacenar las nanopartículas de hierro cero-valentes como producto seco en recipientes herméticos, bajo gas inerte seco y bajas temperaturas [19]. También, investigaciones previas han determinado que mantener las nanopartículas con una delgada capa de etanol en su superficie permite preservarlas de mejor manera [24].

3.1.5. Caracterización

La caracterización de las nanopartículas de hierro cero-valentes permite determinar el contenido de Fe^0 en estas y su grado de oxidación, además de características físicas como morfología, área específica y distribución de tamaño de partícula. Existen diversas técnicas de caracterización de nanopartículas producidas en laboratorio, dependiendo de la propiedad que se desee caracterizar, estas son [19]:

- Morfología y distribución de tamaño de partícula: la visualización de las nanopartículas se puede realizar mediante técnicas de microscopía, por ejemplo, con un microscopio electrónico de barrido (SEM) o un microscopio electrónico de transmisión (TEM).

- Área específica: se mide la adsorción y desorción de N_2 a bajas temperaturas en analizadores de área superficial.
- Distribución de tamaño de partícula: se obtiene mediante métodos que se basan en la interacción de las partículas con la luz visible, como lo es la dispersión dinámica de la luz (DLS).
- Contenido de Fe_0 : el método más simple consiste en la cuantificación volumétrica de H_2 gaseoso formado por una digestión ácida de las nZVI, según el desplazamiento de una columna de agua. También puede ser medido mediante difracción de rayos X (XRD), fluorescencia de rayos X (XRF), espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR), espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) acoplada a SEM y espectroscopía de Moessbauer [19].

3.1.6. Usos actuales de las nanopartículas de hierro

En comparación con el uso de ZVI a macro escala o microescala, las nZVI poseen varias ventajas para la remediación de aguas subterráneas y el tratamiento de aguas residuales: (1) mayores tasas de eliminación de contaminantes; (2) disminución de la dosis de ZVI; (3) riesgo de liberación intermedia tóxica controlable; y (4) una gama más amplia de tratamiento de contaminantes. Por estas ventajas, las nZVI se han utilizado ampliamente para remediar aguas subterráneas y aguas residuales contaminadas por compuestos orgánicos clorados (COC), compuestos nitroaromáticos (NAC), metales pesados, nitratos, colorantes y fenoles. Además, las nZVI también se han utilizado para construir barreras permeables (PRB) de alta reactividad para eliminar una gran cantidad de contaminantes, entre ellos se incluye a

los compuestos clorados, aniones inorgánicos (NO_3^- , ClO_4^- , AsO_2^-) y metales disueltos (CrO_4^- , UO_2^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+}) en aguas subterráneas [21].

A modo general, los mecanismos de las nZVI para la eliminación de contaminantes pueden resumirse en la figura 4.

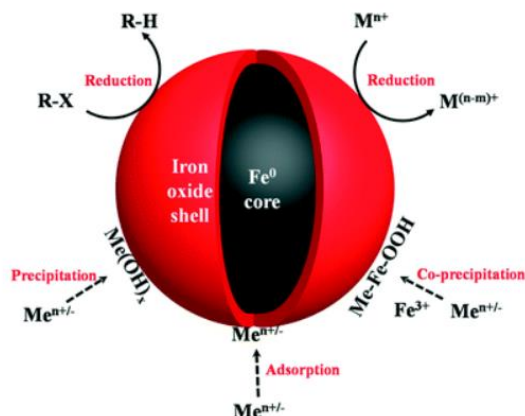


Figura 4 Mecanismos de eliminación de contaminantes utilizando nZVI [21]

En donde R-X representa a los compuestos orgánicos clorados, M^{n+} representa a los contaminantes inorgánicos/ orgánicos y $\text{Me}^{n+/ -}$ representa a los iones metálicos.

3.1.7. Mecanismo de reacción de las nZVI para remover metales pesados

Muchos iones de metales pesados son tóxicos y cancerígenos. A diferencia de los contaminantes orgánicos, los metales pesados no son biodegradables y tienden a acumularse en los organismos vivos. En este escenario las nZVI son capaces de remover eficazmente varios iones de metales pesados, incluidos Cr (VI), Ni^{2+} , Hg^{2+} , Pb (II), Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , UO_2^{2+} y Se (VI), e iones inorgánicos, como el As (V)/As (III). Los mecanismos de eliminación de iones pesados con nZVI están relacionados principalmente con el potencial redox estándar (E^0_h) del ion metálico. Para lo cual, los metales con E^0_h más positivo que el

de Fe^0 (por ejemplo, Cr(VI) , Cu^{2+} , UO_2^{2+} y Se(VI)) se reducen preferentemente a estados de valencia más bajos cuando se absorben en la capa de óxido y luego coprecipita como óxidos/hidróxidos de hierro, estos iones metálicos también podrían eliminarse mediante sorción/formación de complejos superficiales con productos de corrosión del hierro. Para los metales (por ejemplo, Zn^{2+} , Ba^{2+}) con E^0_{h} más negativo que el de Fe^0 , se eliminan mediante adsorción en la capa de óxido de hierro. Cabe señalar que la adsorción, la reacción redox y la coprecipitación ocurre principalmente en la superficie de las nZVI [21]. Estas reacciones pueden resumirse en la figura 5.

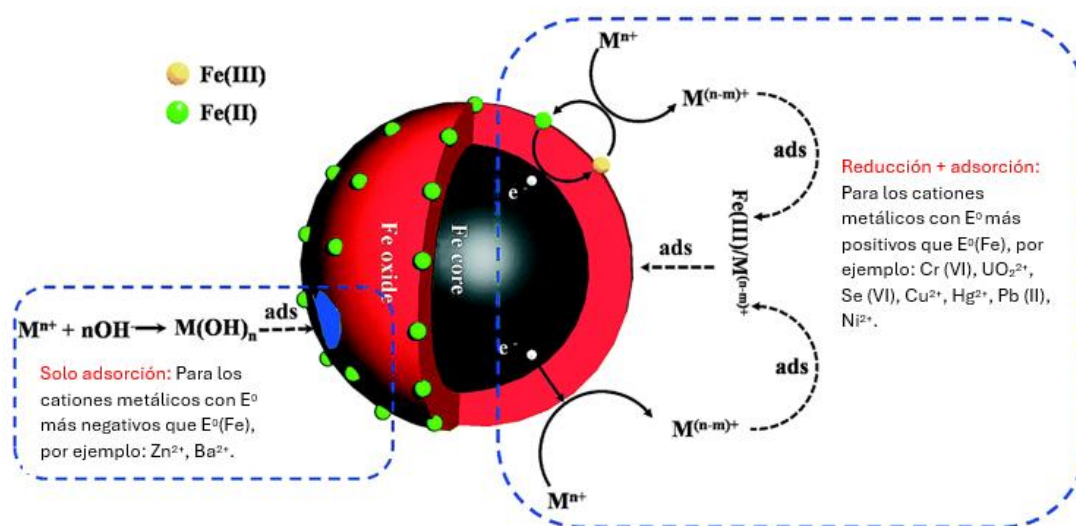


Figura 5 Mecanismo de remoción de metales pesados mediante nZVI [21]

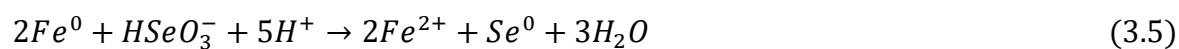
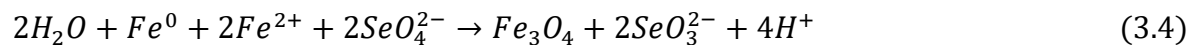
3.1.8. Mecanismo de reacción de las nZVI para remover selenio

Como ya se ha mencionado las nanopartículas de hierro poseen en su núcleo el hierro de valencia cero, el cual está cubierto por una capa óxidos de hierro (FeO , Fe(II) , Fe(III)), lo cual permite que se produzcan las reacciones de reducción de las distintas especies del selenio.

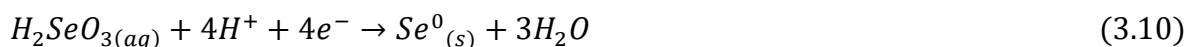
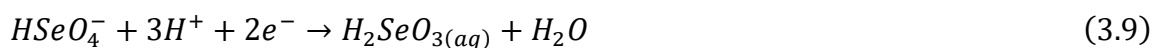
La reducción de selenio mediante nZVI es posible gracias a una combinación de mecanismos de adsorción y reacción química, este se caracteriza por un proceso de corrosión que resulta en la formación de hierro ferroso y otros subproductos como óxido verde, magnetita (Fe_3O_4), lepidocrocita (γ -FeOOH), ferrihidrita ($Fe(OH)_3$) y goethita (α -FeOOH) [1].

En estudios anteriores [5] se ha demostrado que los contaminantes se adsorben en el borde de óxido de hierro mediante reacciones de complejación de la superficie, mientras que el núcleo metálico actúa como donador de electrones (reductor). Debido a la gran superficie de las nZVI y la presencia de óxidos de hierro de valencia mixta en la cubierta, la tasa de remoción es relativamente rápida [1].

La remoción de Se (VI) mediante nZVI es un proceso de dos etapas que implica un cambio en su estado de oxidación, primeramente, el Se (VI) se reduce a Se (IV) y una mayor reducción produce el Se^0 . El proceso alternativo es la adsorción directa del Se reducido (IV) por ferrihidrita o ferri-oxihidróxido de sólidos amorfos formados durante la reacción redox con las nZVI. Las ecuaciones químicas (3.4) y (3.5) describen a modo general el proceso de remoción de selenio [1].



Otro estudio indica que las reacciones involucradas en la reducción de las especies del selenio inorgánico son las siguientes [5]:



De las ecuaciones (3.7) y (3.8) se puede notar que la formación de OH^- y H_2 , aumentan el pH de la solución y disminuyen el potencial redox durante la remoción de Se (VI) por el hierro de valencia cero.

En resumen, la remoción de Se (VI) mediante hierro de valencia cero puede describirse como la adsorción de Se (VI) soluble en la capa de óxido de hierro seguida de la reducción a especies de Se menos solubles, como el Se (IV), y la posterior reducción a especies de Se insoluble como el selenio elemental [Se (0)] o seleniuro [Se(-II)].

Finalmente, en estudios espectroscópicos anteriores [25] [26], que incluyen la espectroscopia de absorción de rayos X cerca del borde, la espectroscopia de estructura fina de absorción de rayos X extendida y la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, muestran que el Se (VI) se adsorbe temprano en superficies de hierro de valencia cero, pero que con el aumento del tiempo de reacción se reduce a Se(IV), Se(0), $FeSe_2$ [Se(-I)] y, finalmente,

seleniuro (FeSe) [$\text{Se}(-\text{II})$], lo que sugiere un mecanismo de reducción gradual de $\text{Se}(\text{VI})$, por acción del hierro de valencia cero durante el proceso de remoción de selenio.

El mecanismo de reacción de las nZVI sobre las especies inorgánicas de selenio puede resumirse en la figura 6.

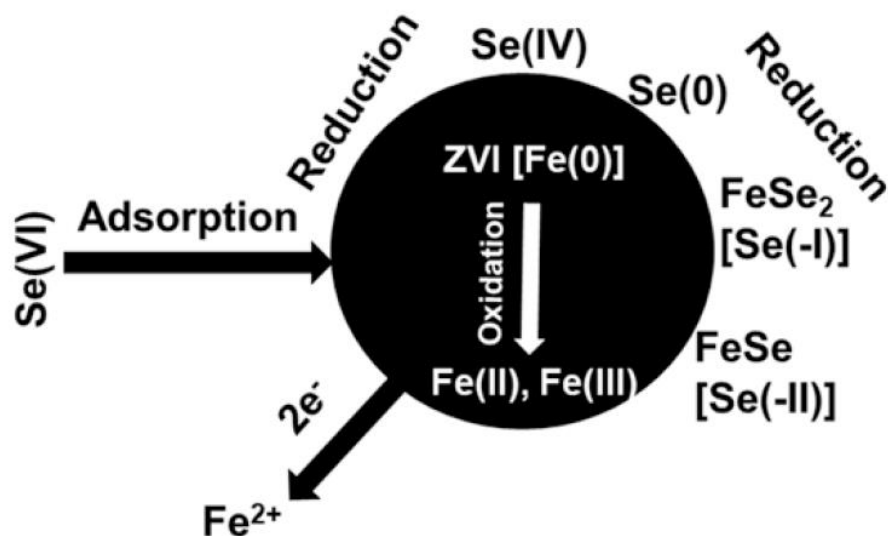


Figura 6 Mecanismo de reacción de las nZVI sobre las especies de selenio inorgánico [5]

3.1.9. Investigaciones previas sobre remoción de selenio

Uno de los trabajos más actuales en el que se utilizan nanopartículas de hierro para la remoción de selenio corresponde a “Electrochemical peroxidation using iron nanoparticles and anodic iron dissolution to remove selenium from oil refinery wastewater” de Hansen et al. [27] en 2019, en este trabajo se analizan dos fuentes de hierro cero-valente para realizar la peroxidación electroquímica: la adición de un material externo para proporcionar el hierro necesario correspondiente a nanopartículas de hierro cero-valente (nZVI) compradas a la empresa Nanoiron, y el uso de una disolución anódica de hierro con electrodos de sacrificio. Para el caso de las nanopartículas, se utilizaron electrodos inertes de grafito, obteniendo

eficiencias de remoción del 93%. Por otro lado, con la disolución anódica de hierro, se utilizaron electrodos de acero de carbono, obteniendo eficiencias de remoción del 64%, mostrando que el uso de nanopartículas era preferente. Sin embargo, en el trabajo se identificó que, debido a los largos periodos de almacenamiento desde el envío por parte del proveedor Nanoiron, las nanopartículas utilizadas estaban oxidadas, razón por la cual se utilizaron razones molares de Fe/Se superiores a 2000, recomendando realizar investigaciones adicionales sobre el efecto de la razón molar Fe/Se en la remoción de selenio.

Otro de los estudios recientes en el que se utilizan nZVI para la remoción de selenio es el de la memoria “Uso del proceso de peroxidación electroquímica con nanopartículas de hierro cero-valente (nZVI) para la remoción de selenio” realizada en el año 2023 [3], en la cual se concluye que para el RIL real de refinería de petróleo estudiado, el uso de nanopartículas de hierro, con agitación, sin la utilización de corriente eléctrica aumenta la eficiencia por sobre el proceso de peroxidación electroquímica, llegando a una remoción máxima de 94,5% para una dosis de nZVI de 11400 mol Fe/mol Se y un tiempo de tratamiento de 60 minutos, cumpliendo con la normativa ambiental chilena.

3.1.10. Dosis de nanopartículas de hierro cero-valentes

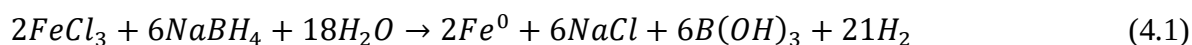
Se ha reportado que las dosis utilizadas para la remoción de selenito y selenato de aguas residuales sintéticas han sido de 5 a 120 mg/L de nZVI (4 a 45 molFe/molSe) para remover Se (IV) en concentraciones de 1 a 12 mg/L, y dosis de 15 a 635 mg/L (48 a 580 molFe/molSe) para remover Se (VI) en concentraciones de 1 a 12 mg/L, observándose eficiencias de remoción del orden del 99% [28].

Con respecto a RILes reales de refinerías, las dosis utilizadas en investigaciones previas han sido de 2000 y 6000 molFe/molSe total para una concentración inicial de selenio de 0,30 mg/L, obteniéndose eficiencias de hasta un 93%, sin embargo, no se puede concluir si la eficiencia mejora al aumentar la dosis de nZVI [27]. Mientras que en [3] se comprueba que, para una concentración inicial de selenio de 0,16 mg/L, al utilizar dosis de 950, 3800 y 11400 molFe/molSe la remoción de las especies de selenio inorgánico aumenta directamente con el incremento de la dosis de nZVI, obteniendo para la dosis mayor una remoción máxima de 94,5%.

Capítulo IV : Materiales y Métodos

4.1. Síntesis de nanopartículas de hierro cero-valentes (nZVI)

La síntesis de las nanopartículas de hierro cero-valentes (nZVI) se realiza mediante el método de reducción de cloruro férrico hexahidratado (0,33 M) con borohidruro de sodio (0,5 M) como agente reductor, bajo una atmósfera inerte con nitrógeno y medio de etanol para prevenir la rápida oxidación de las nanopartículas con el aire [22], según:



4.1.1. Reactivos

- Cloruro férrico (III) hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), Merck, Alemania
- Borohidruro de sodio ($NaBH_4$), Merck, Alemania
- Etanol absoluto seco (Max. 0,01% H_2O), Merck, Alemania
- Agua desionizada, G.A. Ventas, Chile
- Nitrógeno gaseoso, Air Liquide, Chile

4.1.2. Materiales

- Balón de tres bocas de 1 L
- Bureta de 50 mL
- Codo esmerilado para entrada de nitrógeno gaseoso
- Manguera para nitrógeno gaseoso
- Soporte universal con nueces y pinzas
- Vasos precipitados de 100 mL
- Varilla de vidrio

- Matraz aforado de 100 mL
- Embudo
- Cuchara plástica
- Espátula
- Placas Petri
- Papel filtro de diámetro 7 cm, poro 3 μm , Adventec MFS, Japón
- Matraz Kitasato de 250 mL
- Embudo Büchner
- Manguera para conexión a bomba de vacío
- Desecador
- Piseta
- Probeta de 100 mL precisión 1mL
- Papel Parafilm PM 996
- Gotario

4.1.3. Equipos

- Estufa Binder convección forzada 10-250 °C, FD-S 115, Alemania
- Balanza analítica Radwag precisión 0,1 mg, AS 220/C/2, Polonia
- Bomba de vacío de membrana Boeco 1/8 HP Max 650 mmHg, R-300, Alemania
- Agitador mecánico de paleta

4.1.4. Procedimiento

1. Se instala el equipo para la síntesis de nZVI: el balón de tres bocas es utilizado para realizar la síntesis de nanopartículas, para ello éste se sujeta con un soporte desde la boca central, por esta misma boca se introduce en el balón un agitador mecánico de paletas cuyo motor también es asegurado con un soporte universal. La punta de una bureta se introduce en la boca izquierda del balón de manera de asegurar que el goteo caiga directamente en la solución contenida en el balón y se sujeta mediante pinzas, mientras que por la boca derecha del balón se burbujea nitrógeno gaseoso. El montaje se puede observar en la Figura 7.

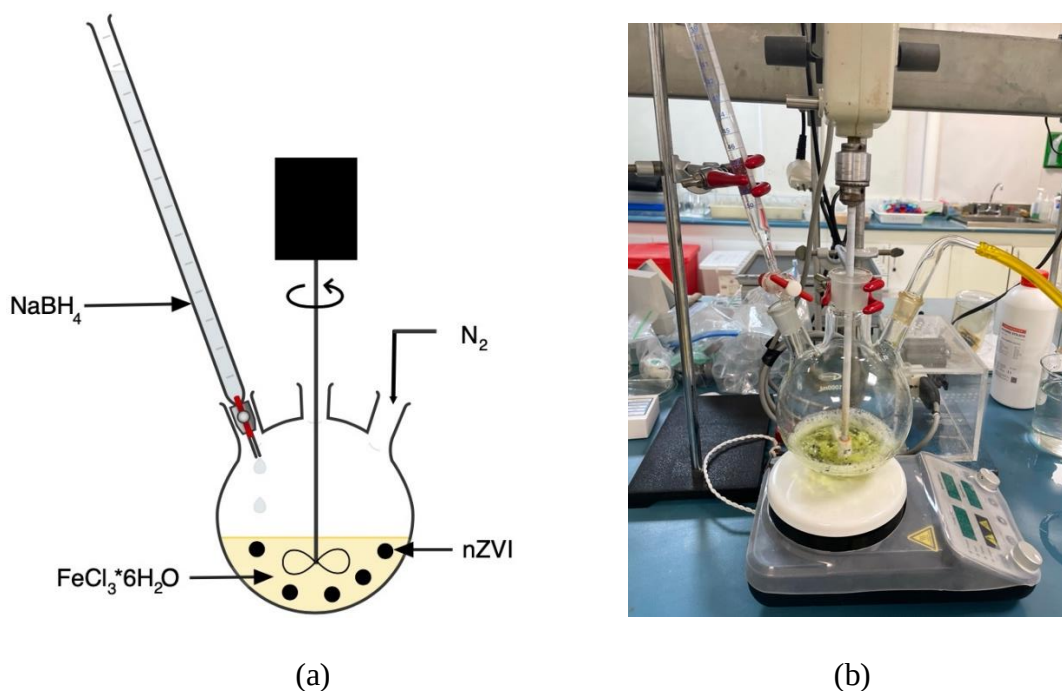


Figura 7 Montaje de síntesis de nZVI: (a) Diagrama del equipo (b) Montaje en laboratorio

2. Utilizando una balanza analítica se miden 3,7825-3,7835 g de borohidruro de sodio en un vaso precipitado de 100 mL.

3. Utilizando una balanza analítica se miden 5,4055-5,4065 g de cloruro férrico hexahidratado en un vaso precipitado de 200 mL.
4. Se miden 48 mL de etanol y 12 mL de agua desionizada con una probeta, se mezclan en un vaso precipitado. Se traspasa la mezcla al vaso precipitado que contiene el cloruro férrico para preparar la solución 0,33 M de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, homogeneizando la solución a través de agitación manual con varilla de vidrio.
5. Se agrega la solución de cloruro férrico al balón de tres bocas y se inicia la agitación a 200 rpm. Se comienza a burbujear nitrógeno de manera de desplazar el oxígeno que está dentro del balón y evitar la oxidación del Fe^0 generado posteriormente, el burbujeo se mantiene hasta terminar la reacción.
6. Se preparan 200 mL de NaBH_4 0,5 M bajo campana. La cantidad de borohidruro de sodio medido se disuelve poco a poco con agua desionizada debido a su alta reactividad y generación de hidrógeno gaseoso. Una vez disuelto, se traspasa a un matraz aforado de 100 mL con un embudo. La solución se traspasa a una piseta y se repite el procedimiento anterior, solo con agua desionizada, para obtener 200 mL de solución.
7. Se llena la bureta con solución de borohidruro de sodio utilizando la piseta.
8. Se inicia la reacción, abriendo la válvula de la bureta a una velocidad de goteo de borohidruro de sodio de entre 0,18 y 0,22 mL/s.
9. Se va llenando la bureta con la solución de borohidruro de sodio hasta agotarla.
10. Una vez agregada toda la solución de la piseta en la bureta, se continúa con la agitación durante 15 min para asegurar la completitud de la reacción.
11. Terminada la reacción, se corta el flujo de nitrógeno gaseoso y se detiene la agitación.
12. Con un embudo Büchner, se filtra la solución del balón utilizando papel filtro de masa conocida y registrada, y las nanopartículas se lavan tres veces con agua desionizada y

tres veces con etanol absoluto seco para eliminar las sales de subproducto y evitar la oxidación del Fe^0 . El papel filtro con las nanopartículas es colocado en una placa Petri (cuya masa es medida con anterioridad) y secado en la estufa a 50 °C por 24 horas.

13. La placa Petri con nanopartículas es colocada en un desecador por 15 minutos, una vez alcanzada la masa constante se obtiene la masa seca de las nanopartículas sintetizadas utilizando una balanza analítica.
14. Para su almacenamiento, las nanopartículas son colocadas en un vaso precipitado con una capa de etanol y atmósfera de nitrógeno gaseoso, este se sella con parafilm y es guardado en un refrigerador para mantener las nanopartículas a una temperatura baja y evitar su oxidación.

4.2. Caracterización de nanopartículas de hierro cero-valentes (nZVI)

La caracterización de las nanopartículas de hierro cero-valente sintetizadas, se realiza utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) acoplado a espectroscopía de energía dispersiva (EDS) en el Laboratorio de Microscopía Electrónica Barrido y Microanálisis del Departamento de Física de la Universidad Técnica Federico Santa María (UTFSM). El principal objetivo de este análisis es obtener los porcentajes en masa de hierro y oxígeno para una pequeña cantidad de muestra y con esto poder determinar el grado de oxidación de esta. El análisis se realiza para tres muestras distintas sintetizadas el día anterior para así evitar la oxidación de las partículas. La caracterización mediante Microscopio electrónico de barrido de transmisión (STEM) se realiza en el Instituto de Química y Bioquímica de la Universidad de Valparaíso. Este análisis se hace para obtener el tamaño de las nanopartículas y observar su morfología.

4.2.1. Equipos

- Microscopio electrónico de barrido (SEM) Zeiss, EVO MA 10, Alemania
- Detector de deriva de silicio (SDD) para EDS Oxford Instruments, X-act, Inglaterra
- Microscopio electrónico de barrido de transmisión (STEM) ThermoFischer Scientific, Quattro S, Estados Unidos

4.3. Tratamiento de RIL con nanopartículas de hierro cero-valentes (nZVI)

Se realizan experiencias de remoción de selenio con adición de nZVI y agitación mecánica a un litro de RIL real de refinería de petróleo, para ello se ajusta con anterioridad el pH inicial del RIL según corresponda.

4.3.1. Reactivos

- Residuo industrial líquido de ENAP refinería Aconcagua
- Nanopartículas de hierro cero-valente (nZVI) sintetizadas en el laboratorio
- Ácido sulfúrico 95-98% (H_2SO_4), Winkler, Chile
- Hidróxido de sodio en lentejas 97,0% (NaOH), Winkler, Chile
- Agua desionizada, G.A. Ventas, Chile

4.3.2. Materiales

- Probeta de 1000 mL precisión 10 mL
- Pesa sustancia
- Cuchara de plástico
- Varilla de vidrio

- Vasos precipitados de 500 mL
- Soporte universal con pinzas y nueces
- Piseta
- Reactor de acrílico de capacidad útil 2 L
- Matraz Kitasato de 500 mL
- Embudo Büchner
- Papel filtro de diámetro 7 cm, poro 3 μm , Adventec MFS, Japón
- Manguera para conexión a bomba de vacío
- Botellas de vidrio de 1000 mL
- Botellas de vidrio de 500 mL

4.3.3. Equipos

- Agitador mecánico de paleta
- pH-metro, SI Analytics, Lab 855, Alemania
- Balanza analítica Radwag precisión 0,1 mg, AS 220/C/2, Polonia
- Bomba de vacío de membrana Boeco 1/8 HP Max 650 mmHg, R-300, Alemania

4.3.4. Procedimiento

1. Con una balanza analítica, se mide la masa de las nanopartículas de hierro según dosificación de 11400 o 3800 mol Fe/mol Se (Anexo B).
2. Se agrega al reactor 1 L de RIL medido con una probeta.
3. Se debe calibrar el pH-metro utilizando buffers de pH 2, 5, 7 y 10 para cumplir con el rango de medición de pH requerido.
4. Se mide el pH inicial del RIL y se anota su valor.

5. Se ajusta el pH del RIL a un valor de 3 o 5 según el experimento, utilizando soluciones preparadas previamente de H_2SO_4 y NaOH a distintas molaridades.
6. Se agregan las nanopartículas de hierro cero-valentes (nZVI) al interior del reactor.
7. Se instala el equipo para el tratamiento del RIL con nZVI. Se introduce en el reactor el agitador de paleta y se conecta a su motor. El montaje se puede observar en la Figura 8.

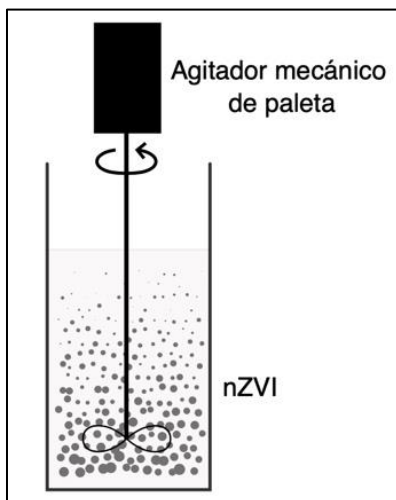


Figura 8 Diagrama del reactor utilizado para el tratamiento del RIL usando nZVI

8. Se enciende el agitador y se ajusta la agitación a 200 RPM, comienza el tratamiento del RIL.
9. Terminado el tiempo de tratamiento (según el tiempo correspondiente al experimento), se detiene la agitación y se quita la paleta.
10. Utilizando un embudo Büchner junto con un matraz Kitasato conectado a la bomba de vacío, se filtra el RIL tratado usando un papel filtro y todo el líquido filtrado y homogeneizado se almacena en dos botellas de 500 mL previamente ambientadas con un poco del filtrado.
11. Se mide el pH final con un pH-metro.

12. Una de las botellas con el filtrado se envía a laboratorio para analizar el selenio total según el método de espectrofotometría de absorción atómica con generación continua de hidruros y la muestra restante se almacena en un refrigerador.

4.4. Planificación experimental

Se realizan 12 experimentos a distintas condiciones de pH y tiempo de agitación, para ello se trabaja con 2 dosis distintas de nanopartículas de hierro (estas medidas han sido probadas en experimentos anteriores y se han obtenido resultados favorables para el tipo de RIL [3]) la dosis alta equivale una razón molar de 11400 $\left[\frac{mol\ Fe}{mol\ Se}\right]$ mientras que la dosis baja a 3800 $\left[\frac{mol\ Fe}{mol\ Se}\right]$, las cuales fueron medidas en la experimentación en un rango de [1,6053 ; 1,6073] gramos para la dosis alta y de [0,5340 ; 0,5360] gramos para la dosis baja (cálculos en Anexo B). Se utilizan valores de pH inicial de 3 y 5 para cada caso y tiempo de agitación de 30, 60 y 90 minutos según corresponda, todo lo anterior es resumido en la tabla 5.

Tabla 5 Planificación Experimental

Dosis Alta				
pH inicial del RIL	5			
Tiempo de agitación [minutos]	30	60	90	
pH inicial del RIL	3			
Tiempo de agitación [minutos]	30	60	90	
Dosis Baja				
pH inicial del RIL	5			
Tiempo de agitación [minutos]	30	60	90	
pH inicial del RIL	3			
Tiempo de agitación [minutos]	30	60	90	

El orden de realización de cada experimento en el laboratorio se muestra en la tabla 6, donde para cada uno de ellos se utiliza una agitación de 200 RPM y se tiene una temperatura ambiente de entre 17 y 20 °C.

Tabla 6 Orden del trabajo experimental realizado

Experimento	Dosis nZVI mol Fe/mol Se	pH ajustado RIL	Tiempo agitación, min
1	11400	5	60
2	3800	5	60
3	3800	5	90
4	11400	5	30
5	11400	3	60
6	3800	5	30
7	3800	3	90
8	11400	3	30
9	3800	3	60
10	3800	3	30
11	11400	3	90
12	11400	5	90

Capítulo V : Resultados

5.1. Síntesis de nanopartículas de hierro cero-valentes (nZVI)

En la Tabla 7 se muestran los resultados de la síntesis de nZVI: la fecha de síntesis, la masa de los reactivos medida ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y NaBH_4), el volumen de las soluciones empleadas y, por último, la masa de nZVI obtenida una vez secas.

Tabla 7 Resultados obtenidos en la síntesis de nanopartículas de hierro cero-valentes (nZVI)

Fecha síntesis	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		NaBH_4 ,		nZVI
	Masa, g	Volumen Solución, mL	Masa, g	Volumen solución, mL	Masa, g
02-mayo-23	5,4062	60	3,783	200	1,177
02-mayo-23	5,4058	60	3,7835	200	1,239
04-mayo-23	5,4063	60	3,7828	200	1,129
04-mayo-23	5,4065	60	3,7828	200	1,243
08-mayo-23	5,4064	60	3,7831	200	1,172
08-mayo-23	5,4065	60	3,7827	200	1,150
11-mayo-23	5,4065	60	3,7835	200	1,250
11-mayo-23	5,4064	60	3,7832	200	1,191
15-mayo-23	5,4062	60	3,7827	200	1,208
21-agosto-23	5,4065	60	3,7835	200	1,183
21- agosto -23	5,4065	60	3,7835	200	1,167
21- agosto -23	5,4056	60	3,7833	200	1,119
Promedio	5,4063	60	3,7831	200	1,186
Desviación estándar	0,0003	0	0,0003	0	0,043

En la Figura 9, se puede observar una imagen de las nZVI obtenidas en la síntesis de laboratorio, cualitativamente se puede determinar que estas tienen un color negro predominante y no se aprecia en mayor medida un color anaranjado que evidencie su oxidación, ni tampoco un color gris que indique presencia de sales. Además, las nZVI producidas se encuentran como un polvo formado por pequeños gránulos debido a las

interacciones por cargas eléctricas entre ellas, incluso al observarse con microscopio puede notarse que estas forman cadenas (varias nanopartículas unidas una tras otra). Esto concuerda con las propiedades magnéticas del hierro ya que este elemento tiende a formar una orientación lineal [29].



Figura 9 nZVI producidas en laboratorio

5.2. Caracterización de nanopartículas de hierro cero-valentes (nZVI)

5.2.1. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un tipo de microscopio que utiliza electrones en lugar de luz para proporcionar una imagen tridimensional de muestras en alta resolución. A diferencia de los microscopios ópticos convencionales que utilizan luz visible,

los SEM utilizan haces de electrones para explorar la superficie de la muestra, por lo que es indicado en este caso para analizar el tamaño y la forma de las nZVI.

Se realiza un análisis de microscopía para tres muestras distintas de nanopartículas sintetizadas en laboratorio. En las figuras 10 a la 14, se muestran algunas de las imágenes obtenidas de las nZVI con SEM a distintas magnitudes de acercamiento.

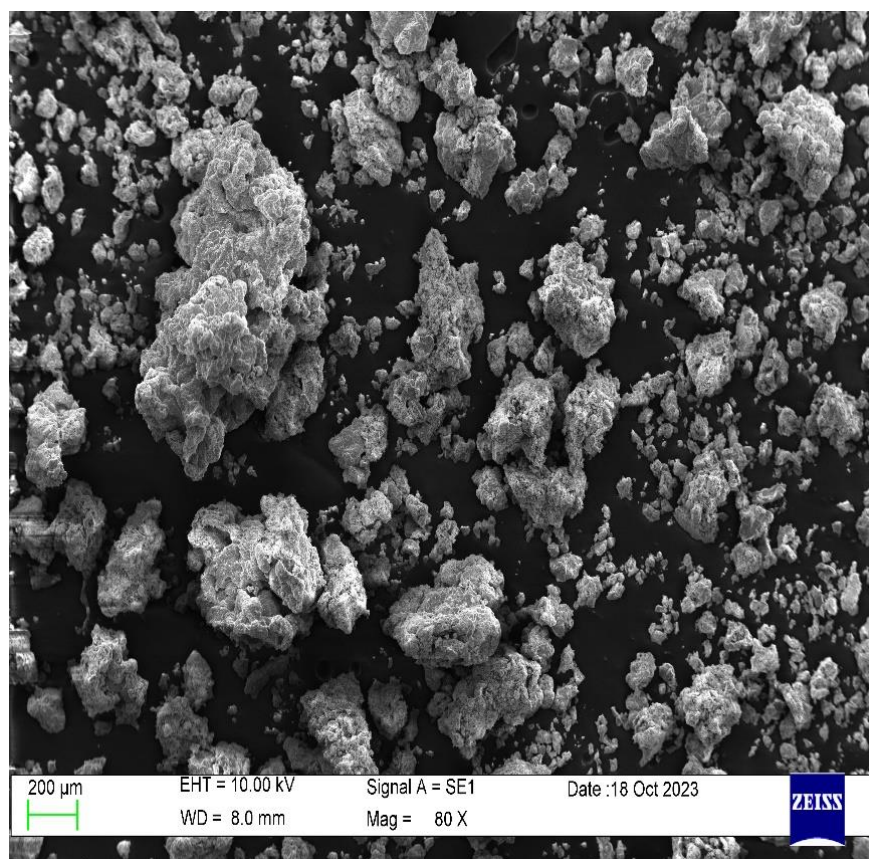


Figura 10 SEM nZVI Magnitud 80 X

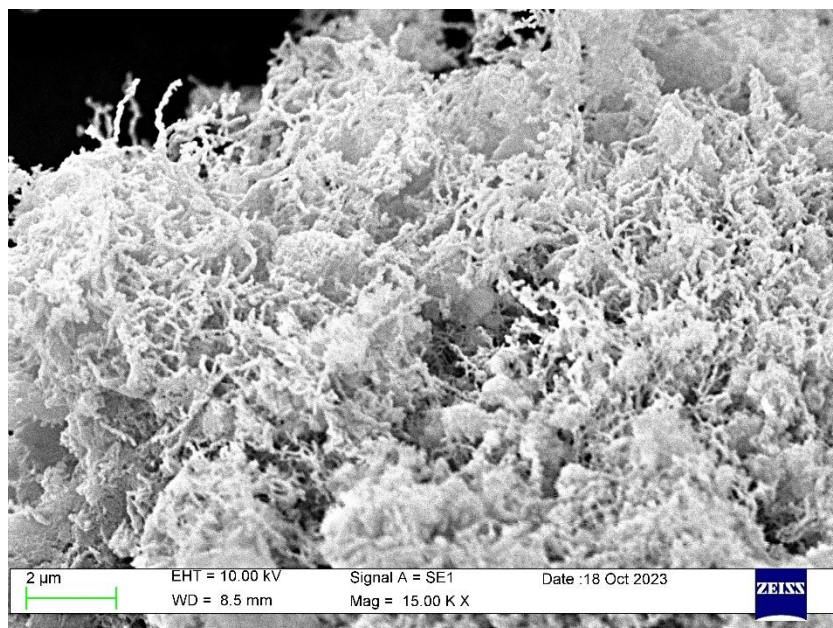


Figura 11 SEM nZVI Magnitud 15 kX

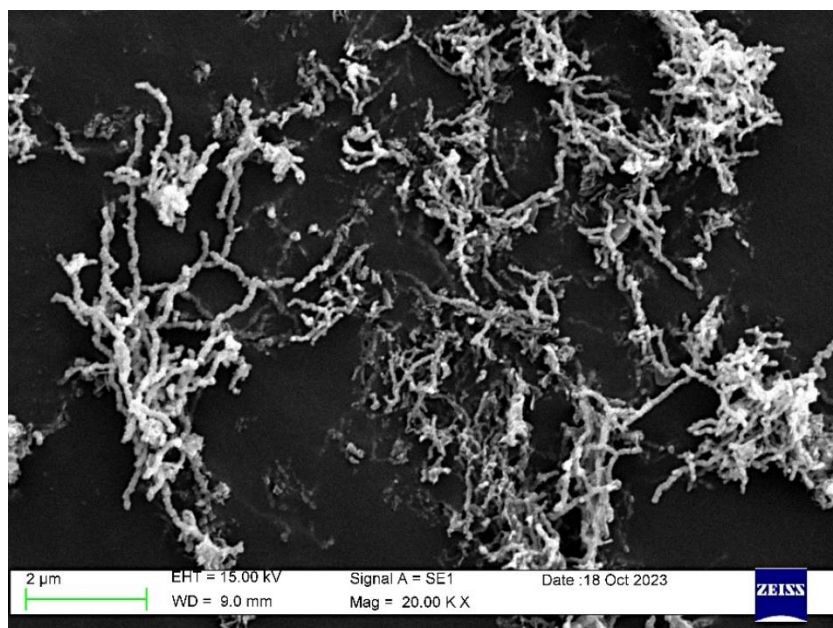


Figura 12 SEM nZVI Magnitud 20 kX

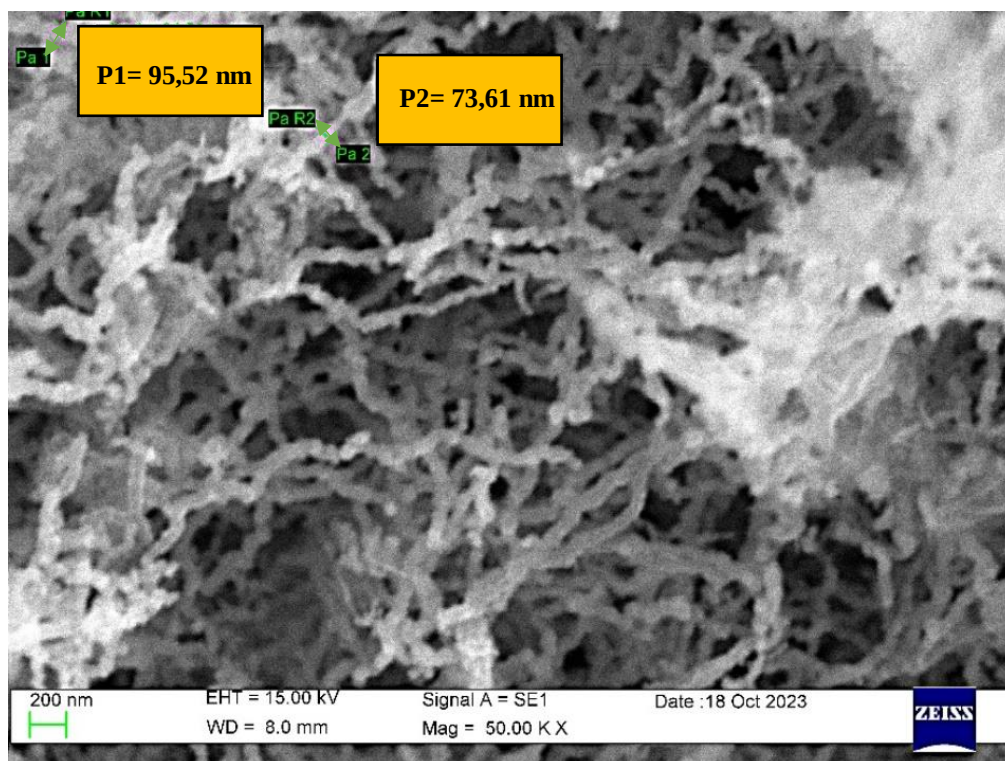


Figura 13 SEM nZVI Magnitud 50 kX escala 200 nm

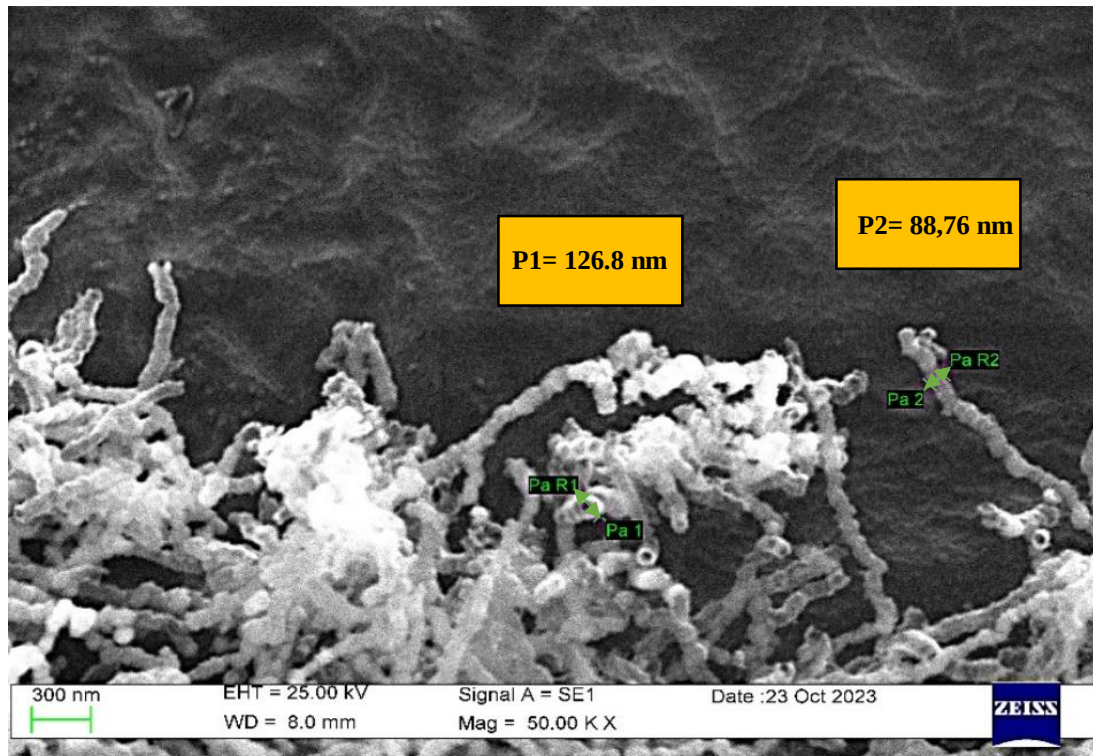


Figura 14 SEM nZVI Magnitud 50 kX escala 300 nm

En las figuras 13 y 14 se puede apreciar el tamaño de las nZVI sintetizadas en una escala nanométrica, se puede observar que tres de las cuatro partículas medidas tienen un tamaño menor a 100 nm, cumpliéndose que gran parte de estas son efectivamente “nanopartículas” [22].

5.2.2. Microscopio electrónico de barrido de transmisión (STEM)

A diferencia del SEM convencional, el STEM está diseñado para permitir que los electrones pasen a través de una muestra delgada. Esto significa que los electrones atraviesan la muestra en lugar de simplemente rebotar en su superficie, lo cual permite obtener imágenes más nítidas cuando se requiere un acercamiento elevado de la imagen.

En las Figuras 15, 16 y 17 se pueden observar las imágenes de las nanopartículas obtenidas mediante STEM a distintas magnitudes de acercamiento, junto con su tamaño de partícula.

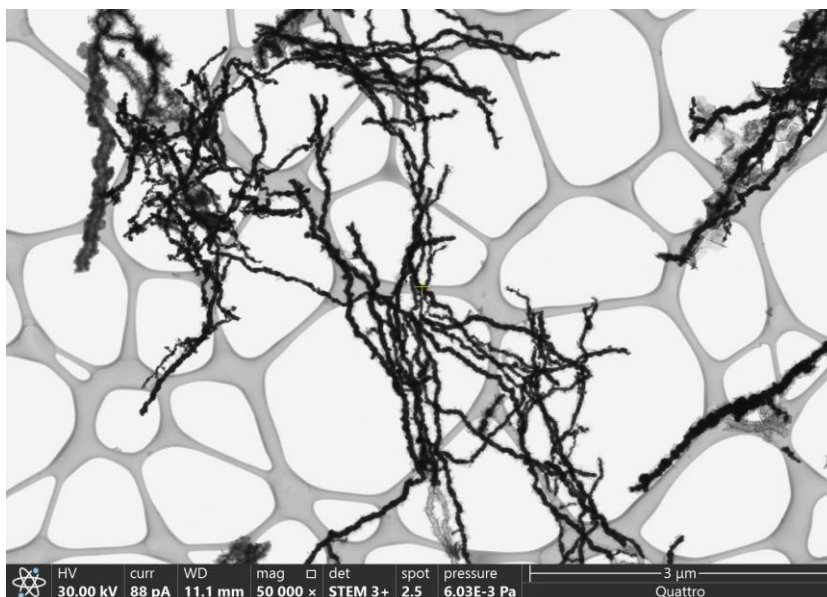


Figura 15 STEM nZVI Magnitud 50 kX

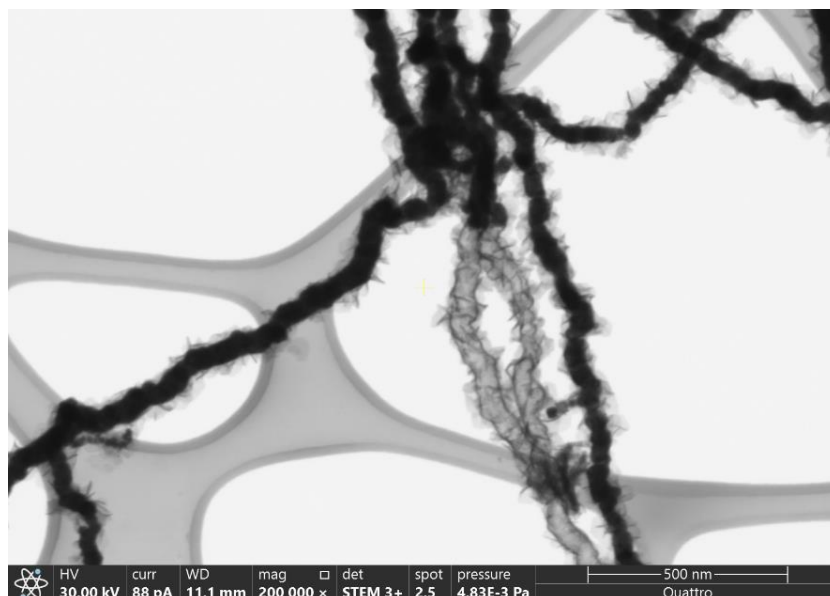


Figura 16 STEM nZVI Magnitud 200 kX

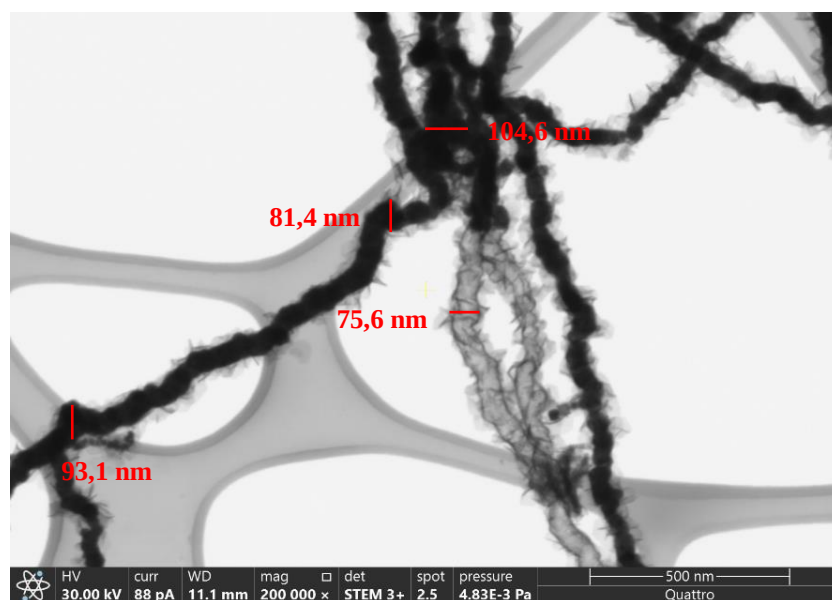


Figura 17 STEM nZVI Magnitud 200 kX con medición

De la figura 17 se puede visualizar que, para la sección de muestra analizada, el tamaño de las partículas más grandes medidas varía entre 75,6 y 104,6 nm, lo cual está dentro del rango esperado.

5.2.3. Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

La espectroscopía de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés, Energy Dispersive Spectroscopy) es una técnica analítica utilizada en conjunción con microscopios electrónicos para analizar la composición elemental de muestras. Esta técnica proporciona información sobre los elementos químicos presentes en una muestra al detectar y medir la energía de los rayos X emitidos cuando esta es bombardeada con electrones de alta energía.

En la Tabla 8 se muestran los porcentajes en masa de hierro y oxígeno presentes en las nZVI, obtenidos mediante análisis EDS realizado al siguiente día de la síntesis. Se muestra el resultado de la mejor síntesis de nVZI realizada en laboratorio (muestra 3), otros resultados se agregan en el anexo C.

Tabla 8 Porcentajes en masa de O y Fe en las nZVI para la muestra 3, obtenidos mediante EDS

Sección de Muestra	Oxígeno (O), %	Hierro (Fe), %
1	5.59	94.41
2	4.14	95.86
3	4.19	95.81
4	3.98	96.02
5	6.68	93.32
Promedio	4.91	95.09
Desviación estándar	1.18	1.18

5.3. Caracterización del RIL Industrial

En la Tabla 9 se muestran los resultados de la caracterización inicial realizada por ENAP refinería Aconcagua del tipo de RIL utilizado en el presente estudio. Es importante mencionar que los valores que se presentan en la tabla no son necesariamente los que contiene el RIL, ya que la tabla muestra valores típicos de la caracterización, pero que no están actualizados a la fecha de realización de este estudio [3].

Para poder conocer los valores exactos de concentración de selenio en el RIL, el departamento de Química de la UTFSM analiza las muestras utilizadas para este estudio. En la tabla 10 se presentan las concentraciones iniciales de selenio obtenidas del RIL real de petróleo de ENAP refinería Aconcagua.

Adicionalmente se realiza un nuevo análisis al RIL de refinería de petróleo para cuantificar la presencia de posibles aniones que compitan con el selenio en el proceso que se estudia en este trabajo, este análisis se realiza al RIL almacenado en el bidón 4 y los resultados se muestran en la tabla 11.

Tabla 9 Composición del residuo líquido de ENAP refinería Aconcagua

Parámetro	Unidad	D.S N° 90	RIL
Aceites y grasas	mg/L	20	14
Aluminio	mg/L	1	1,47
Arsénico	mg/L	0,2	0,0019
Cadmio	mg/L	0,02	0,002
Cianuro	mg/L	0,5	0,067
Cobre	mg/L	1	0,01
Cromo hexavalente	mg/L	0,2	0,01
Cromo total	mg/L	2,5	0,03
DBO ₅	mg/L	60	134
Estaño	mg/L	0,5	0,003
Fluoruro	mg/L	1,5	0,463
Fósforo	mg/L	5	1,66
Hidrocarburos totales	mg/L	10	5
Hierro disuelto	mg/L	10	0,07
Índice de fenol	mg/L	0,5	0,0089
Manganeso	mg/L	2	0,114
Mercurio	mg/L	0,005	0,0002
Molibdeno	mg/L	0,1	0,01
Níquel	mg/L	2	0,03
Nitrógeno total	mg/L	50	28,9
pH	rango	6,0-9,0	8,2-8,4
Plomo	mg/L	0,2	0,01
SAAM	mg/L	10	0,02
Sólidos sedimentables	mL/L/h	5	6,5
SST	mg/L	100	85,9
Sulfuros	mg/L	1	0,531
Zinc	mg/L	5	0,133

Tabla 10 Concentración de selenio inicial en bidón 1, 3 y 4 de RIL de ENAP refinería Aconcagua

	Bidón 1	Bidón 3	Bidón 4
Concentración selenio, mg/L	0,1564	0,164	0,142
Desviación estándar, mg/L	0,007	0,005	0,003

Tabla 11 Caracterización de la muestra de RIL inicial en bidón 4 realizada en el Departamento de Química UTFSM

Análisis	Resultado
Selenio total, mg/L	0,142 ± 0,003
Fosfato, mg/L	0,21 ± 0,01
Carbonato, mg/L	203 ± 1
Sulfato, mg/L	116 ± 5
Cloruro, mg/L	138 ± 10
Aceites y grasas, mg/L	< 20
Hidrocarburos totales fijos, mg/L	< 20
Hidrocarburos totales volátiles, mg/L	<1

5.4. Tratamiento de RIL con nZVI

En la Tabla 12 se presentan las condiciones experimentales y los resultados obtenidos luego del tratamiento aplicado al RIL con presencia de selenio. A partir de estos datos se puede calcular la remoción porcentual del elemento de interés utilizando la ecuación 5.1.

$$\text{Remoción selenio (\%)} = \frac{\text{concentración Se inicial} - \text{concentración Se final}}{\text{concentración Se inicial}} * 100 \quad (5.1)$$

Los resultados mostrados corresponden a los analizados según la Norma Chilena 2313/30 Método de Espectrofotometría de absorción atómica con generación continua de hidruros. En el Anexo A se presentan los informes de resultados entregados por el Laboratorio de Análisis Químico e Instrumental del Departamento de Química de la Universidad Técnica Federico Santa María.

Tabla 12 Resultados experimentales

Variable	Exp. 1	Exp.2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5	Exp. 6
Volumen RIL, L	1	1	1	1	1	1
Bidón utilizado	1	1	1	1	1	1
Concentración Se inicial, mg/L	0,156	0,156	0,156	0,156	0,156	0,156
pH RIL	8,3	8,3	8,4	8,4	8,4	8,4
pH ajustado	4,9	5,0	5,0	5,1	3,0	5,0
pH final	7,1	7,1	7,1	7,3	6,9	7,0
Dosis nZVI, mol Fe/mol Se	11400	3800	3800	11400	11400	3800
Tiempo tratamiento, min	60	60	90	30	60	30
Concentración Se final, mg/L	0,018	0,025	0,015	0,026	0,016	0,031
Remoción selenio, %	88,5	84,0	90,2	83,4	89,8	80,2

Variable	Exp. 7	Exp.8	Exp. 9	Exp. 10	Exp. 11	Exp. 12
Volumen RIL, L	1	1	1	1	1	1
Bidón utilizado	4	4	4	4	3	3
Concentración Se inicial, mg/L	0,142	0,142	0,142	0,142	0,164	0,164
pH RIL	8,9	8,9	8,8	8,8	8,7	8,7
pH ajustado	3,0	3,1	3,1	3,1	3,1	4,9
pH final	7,0	7,0	6,9	6,6	7,0	7,0
Dosis nZVI, mol Fe/mol Se	3800	11400	3800	3800	11400	11400
Tiempo tratamiento, min	90	30	60	30	90	90
Concentración Se final, mg/L	0,014	0,025	0,018	0,027	0,017	0,015
Remoción selenio, %	90,5	82,7	87,6	81,0	89,4	90,7

Capítulo VI : Análisis de Resultados y Discusión

6.1. Síntesis de nanopartículas de hierro cero-valentes (nZVI)

Para realizar el análisis de los resultados de la síntesis de nanopartículas se debe destacar que el método utilizado para la síntesis de nanopartículas de hierro cero-valente (nZVI) fue perfeccionado en trabajos de laboratorio previos [3], lo cual permite agilizar en gran medida el proceso de experimentación ya que se tienen calculadas las cantidades de reactivos óptimas, con anterioridad a este trabajo.

Dentro de los factores clave que evitan la oxidación de las partículas sintetizadas, se puede mencionar que lo más importante es el trabajar en todo momento en una atmósfera de nitrógeno, el cual desplaza el oxígeno del aire para evitar que este pueda oxidar las nZVI que se van formando en el momento de la agitación [30]. Otro de los factores importantes es mantener un goteo constante de la solución preparada de borohidruro de sodio a una velocidad entre 0,18 y 0,22 mL/s, lo cual equivale a trasvasiar 1 mL de la bureta entre 4,5 y 5,5 segundos manteniendo la agitación constante a 200 RPM. Y finalmente posterior al filtrado se deben realizar lavados con agua desionizada y etanol. Primero se debe lavar con agua desionizada para retirar las sales solubles en agua que se forman en la reacción junto a las nanopartículas de hierro y que el etanol al ser un producto orgánico no es capaz de eliminar efectivamente por sí solo, luego de esto se debe lavar con etanol, es relevante mencionar que los lavados deben ser en este orden y no al revés ya que el etanol cumple con la función de remover el agua [22], impidiendo que esta pueda favorecer la oxidación del producto.

La función del lavado con agua desionizada es remover los subproductos de la reacción como el ácido bórico ($B(OH)_3$) y el cloruro de sodio ($NaCl$), lo cual permite retirar las impurezas que tienen las nZVI recién sintetizadas, favoreciendo que el valor experimental de la síntesis sea un valor más cercano al valor teórico calculado inicialmente. Recordando que la ecuación de la síntesis es la siguiente:



En la reacción el borohidruro de sodio está en exceso, siendo el reactivo limitante el cloruro férrico. Estequiométricamente 1 mol de $FeCl_3$ produce 1 mol de Fe^0 , con lo anterior para una masa de $FeCl_3$ utilizada de 3,25 gramos se espera que se produzca teóricamente una masa de 1,117 gramos de Fe^0 (cálculo en Anexo D). Conociendo este valor junto a los valores experimentales de cada síntesis, se puede calcular el porcentaje de rendimiento de la reacción, utilizando la ecuación 6.2:

$$Rendimiento\ reacción\ (\%) = \frac{masa\ Fe^0_{exp}}{masa\ Fe^0_{teórica}} * 100 \quad (6.2)$$

Adicionalmente en la tabla 13 se muestran los porcentajes máxicos calculados de hierro como Fe^0 y oxidado como, Fe_3O_4 , además del oxígeno presente en la muestra (siendo este elemento también parte del compuesto antes mencionado). Los cálculos se muestran en el anexo E, para lo anteriormente mencionado se asume que la totalidad del óxido en la muestra se encuentra en forma de Fe_3O_4 [19].

Tabla 13 Porcentajes en masa de Fe (0), Fe (II y III) y O respecto a la masa total obtenida

Muestra	Fe (0), %	Fe (II y III), %	O, %
3	82,24	12,85	4,91

Si se hace la suposición de que todo el hierro oxidado y oxígeno presentes en la muestra están en la forma oxidada Fe_3O_4 , se obtienen los resultados presentados en la tabla 14 (cálculos en anexo E).

Tabla 14 Porcentaje en masa de Fe en sus respectivas formas, respecto al hierro total

Muestra	Fe (0), %	Fe (II y III), %
3	86,48	13,52

Con lo anterior se debe tener presente que la masa experimental de Fe^0 se calcula considerando un porcentaje másico de este igual a 82,24%, ya que el hierro de valencia cero en las nanopartículas sintetizadas está en ese porcentaje respecto al total y el resto del hierro, se encuentra oxidado como magnetita.

Por otro lado, las diferencias porcentuales absolutas entre la masa obtenida y la masa teórica de nZVI respecto a la masa teórica de nZVI, se calculan según:

$$|\Delta nZVI| (\%) = \left| \frac{nZVI \text{ teórico} - nZVI \text{ exp.}}{nZVI \text{ teórico}} \right| \cdot 100 \quad (6.3)$$

Los resultados del cálculo al utilizar la ecuación (6.3) se presentan en la tabla 15, junto a los rendimientos de reacción.

Cabe mencionar de la tabla 15 que “nZVI exp” corresponde al valor real obtenido en la experimentación y que “ Fe^0 exp” corresponde a que un 82,24% de las partículas son Fe^0 .

Tabla 15 Masa de hierro cero-valente experimental y teórica de las nZVI, junto con rendimiento de la reacción

Fecha síntesis	nZVI (Fe ⁰ teórico), g	nZVI exp, g	$ \Delta nZVI $, %	Fe ⁰ exp, g	Rendimiento reacción, %
02-may	1,1170	1,1769	5,4	0,9679	86,7
02-may	1,1169	1,2385	10,9	1,0185	91,2
04-may	1,1170	1,1287	1,0	0,9282	83,1
04-may	1,1170	1,2431	11,3	1,0223	91,5
08-may	1,1170	1,1724	5,0	0,9642	86,3
08-may	1,1170	1,1500	2,9	0,9457	84,7
11-may	1,1170	1,2500	11,9	1,0280	92,0
11-may	1,1170	1,1908	6,6	0,9793	87,7
15-may	1,1170	1,2080	8,2	0,9935	88,9
21-ago	1,1170	1,1828	5,9	0,9727	87,1
21-ago	1,1170	1,1673	4,5	0,9600	85,9
21-ago	1,1168	1,1193	0,2	0,9205	82,4
Promedio	1,1170	1,1856	6,1	0,9751	87,3
Desviación estándar	0,00005	0,0429	3,8	0,0352	3,2

De los resultados de la tabla anterior se puede notar que la masa obtenida experimentalmente es levemente mayor al valor teórico calculado, esto puede deberse a que las nZVI sintetizadas no son 100% puras, estas pueden contener restos de sales que no se removieron correctamente, además de que cada síntesis se oxida en un porcentaje diferente ya que es imposible evitar una mínima oxidación en el proceso, por lo cual varía el valor final medido en cada síntesis, otras fuentes de error pueden darse al momento de registrar la masa sintetizada en la lectura de la balanza. A pesar de la variación, estos valores presentan una diferencia porcentual máxima de un 11,9% del valor teórico, lo cual indica que el proceso de síntesis en general es bastante eficiente.

Si se analiza solo el contenido de Fe⁰ se puede notar que en promedio se obtiene un valor de $0,9751 \pm 0,0352$ gramos, lo que corresponde a un rendimiento de reacción del 87,3%

valor que indica una alta eficiencia en la síntesis de Fe^0 . Si se compara este valor con el rendimiento de reacción de otros estudios que se encuentran entre un 58,9 a 86,1% con un promedio de 74,6% al utilizar el mismo método de síntesis, se observa un mayor rendimiento lo cual indica que el proceso de síntesis está bien optimizado, superando en un 12,7% el rendimiento en esos estudios [31].

6.2. Caracterización de nanopartículas de hierro cero-valentes (nZVI)

6.2.1. Microscopio electrónico de barrido (SEM) y transmisión (STEM)

Recordando que para que una partícula pueda ser considerada como nanopartícula esta debe estar en un rango de tamaño entre [1-100] nanómetros [24], por lo que en la síntesis se busca cumplir con que la mayoría de las nZVI sintetizadas estén dentro de este rango de tamaño. En las figuras que se muestran en el punto 5.2.1 del análisis SEM podemos ver que efectivamente se cumple en gran mayoría esta condición, sin embargo, las partículas tienden a aglomerarse por las interacciones magnéticas entre ellas pudiendo alterar la medición de su tamaño [29]. Esta aglomeración entre las partículas que se observa en los análisis SEM y STEM puede contrastarse con otros estudios anteriores como en [24], [19] y [30] en los cuales se obtienen aglomeraciones similares.

Como ya se ha demostrado en el punto 5.2.2 del análisis STEM también se puede hacer una medición del tamaño de las partículas, teniendo que para los puntos analizados en la imagen de las nanopartículas se estima una medición en un rango que varía entre 75,6 nanómetros para una partícula pequeña y de 104,6 nanómetros para una partícula de mayor tamaño. Por otro lado, la función principal del análisis STEM es mostrar la morfología de las nanopartículas y en este aspecto se puede notar que estas tienen una forma casi esférica, con

agregados bien alineados de nanocadenas de hierro de valencia cero. De estas mismas figuras se distinguen zonas de color negro intenso y zonas más grisáceas en las nanopartículas, esta diferencia de color entre zonas se debe a que el análisis STEM muestra para este caso particular a los óxidos de hierro que cubren a las nZVI de color gris, mientras que a las partículas libres de óxido (lo cual es representado por la parte interna de estas partículas), se ven de color negro, este mismo fenómeno ocurre en el estudio realizado por Yuvakkumar et al. [22], donde ahí se muestra claramente como una nanopartícula de hierro aislada, en su parte interna tiene un color negro y está rodeada de una capa de óxido de color más claro, tal como se muestra en la figura 18.

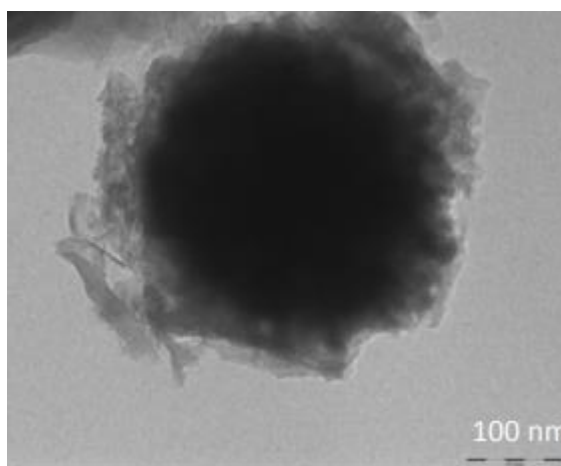


Figura 18 Análisis TEM a una partícula de Fe⁰ aislada [22]

La explicación de esta diferencia de color radica en que el instrumento TEM está diseñado para que los elementos con números atómicos más altos parezcan más oscuros que los que tienen números atómicos más bajos [22]. Conociendo que el Fe⁰ tiene un número atómico de 26 y estimando el número atómico del óxido de hierro (magnetita) como una ponderación de números atómicos utilizando la ecuación 6.4:

$$\text{Número atómico promedio (Fe}_3\text{O}_4) = \frac{26 \cdot 3 + 8 \cdot 4}{7} = 16 \quad (6.4)$$

Con lo cual se obtiene un valor de 16 para la magnetita, la cual valida la explicación que relaciona el color obtenido en las imágenes con el número atómico del elemento compuesto.

6.2.2. Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

El análisis de Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) muestra los porcentajes máxicos de hierro y oxígeno para la muestra analizada. Como se ha mencionado en el punto 6.2.1, hay parte de este hierro que se encuentra como óxido de hierro, por lo que es necesario hacer una suposición para las especies que se encuentran como óxido. Para el caso se ha asumido que todo el óxido de hierro en la muestra se encuentra en forma de magnetita, ya que esta es la forma de óxido más común que aparece en el proceso de síntesis con reducción por borohidruro de sodio en condiciones anaeróbicas [19] [30].

Los resultados de porcentaje en masa que se muestran en la tabla 13 indican que para la mejor muestra analizada se obtiene un porcentaje de 82,24% de hierro como Fe^0 , un 12,85% de hierro como magnetita y un 4,91% de oxígeno. Ahora si se asume que todo el oxígeno se encuentra en forma de magnetita y que todo el hierro oxidado también forma parte de este compuesto, se tendría finalmente que un 13,52% del hierro total está como magnetita.

Al comparar estos valores con los datos reportados en otras investigaciones, se puede observar que el proceso de síntesis llevado a cabo es bastante eficiente, Mackenzie [19] obtiene un 90% de hierro como Fe^0 , siendo este uno de los mayores valores encontrados en estudios similares, por otro lado, para productos comerciales se obtienen valores menores a los antes mencionados, por ejemplo, las nZVI comercializadas por la empresa NanoIron aseguran un porcentaje de Fe^0 mayor a 70-80%.

6.3. Análisis de los resultados experimentales

Como se menciona en la sección 5.3, se trabaja con tres concentraciones iniciales de selenio presente en el RIL de refinería de petróleo, las cuales se presentan en la tabla 10, recordando que para cumplir con la normativa ambiental chilena vigente se debe verificar que la concentración de selenio en el RIL debe estar bajo el límite máximo permisible (<0,03 mg/L) antes de su descarga en cuerpos de agua fuera de la zona de protección litoral y aún más ideal sería tener una concentración de este elemento bajo los 0,01 mg/L con lo cual se tendrían más opciones de descarga. En la tabla 16, se muestra un resumen de los resultados obtenidos, con el objetivo de analizar el cumplimiento de la normativa.

Tabla 16 Resumen de los resultados experimentales

Variable	Exp. 1	Exp.2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5	Exp. 6
Concentración Se inicial, mg/L	0,156	0,156	0,156	0,156	0,156	0,156
pH ajustado	4,9	5	5,0	5,1	3,0	5,0
Dosis nZVI, mol Fe/mol Se	11400	3800	3800	11400	11400	3800
Tiempo tratamiento, min	60	60	90	30	60	30
Concentración Se final, mg/L	0,018	0,025	0,015	0,026	0,016	0,031
Cumple Normativa	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	No

Variable	Exp. 7	Exp.8	Exp. 9	Exp. 10	Exp. 11	Exp. 12
Concentración Se inicial, mg/L	0,142	0,142	0,142	0,142	0,164	0,164
pH ajustado	3,0	3,1	3,1	3,1	3,1	4,9
Dosis nZVI, mol Fe/mol Se	3800	11400	3800	3800	11400	11400
Tiempo tratamiento, min	90	30	60	30	90	90
Concentración Se final, mg/L	0,014	0,025	0,018	0,027	0,017	0,015
Cumple normativa	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí

Se puede observar que solo en uno de los experimentos no se cumple con la normativa, pero que de igual manera el valor obtenido es muy cercano al límite de 0,03 mg/L de selenio, demostrándose que el tratamiento de este tipo de RIL utilizándose nanopartículas de hierro cero valentes es efectivo para remover selenio.

Por otro lado, se ha comprobado que las nZVI reaccionan con compuestos orgánicos, clorados, nitroaromáticos, metales pesados y varios aniones inorgánicos [19], por este motivo en la caracterización del RIL real inicial se analiza la concentración de hidrocarburos totales y aceites y grasas totales que pueden intervenir en el proceso de remoción del selenio, los cuales se muestran en la tabla 11. Al comparar los 20 mg/L de aceites y grasas e hidrocarburos totales con la cantidad de selenio inicial (0,142 mg/L), se observa que el contenido de estos compuestos que compiten con el selenio puede ser más de 140 veces mayor al contenido del elemento de interés. Sería conveniente en futuras investigaciones conocer los valores exactos de los hidrocarburos y los aceites y grasas totales presentes en el RIL, lo cual permitiría llevar a cabo un análisis en mayor profundidad sobre si este contenido orgánico compite con el selenio en la acción de remoción de las nZVI.

6.4. Tratamiento de RIL con nZVI

Para observar la tendencia de los resultados a su respectiva condición de operación (pH, tiempo de tratamiento y dosis de nZVI), estos se analizan gráficamente en las próximas secciones.

6.4.1 Condición de operación: pH inicial del RIL ajustado = 3

En las figuras 19 a y b se muestran las concentraciones normalizadas de selenio en el RIL y las remociones de selenio en el tiempo, para un pH =3 y dosis de nZVI de 3800 mol Fe/mol Se (dosis baja) y de 11400 mol Fe/mol Se (dosis alta).

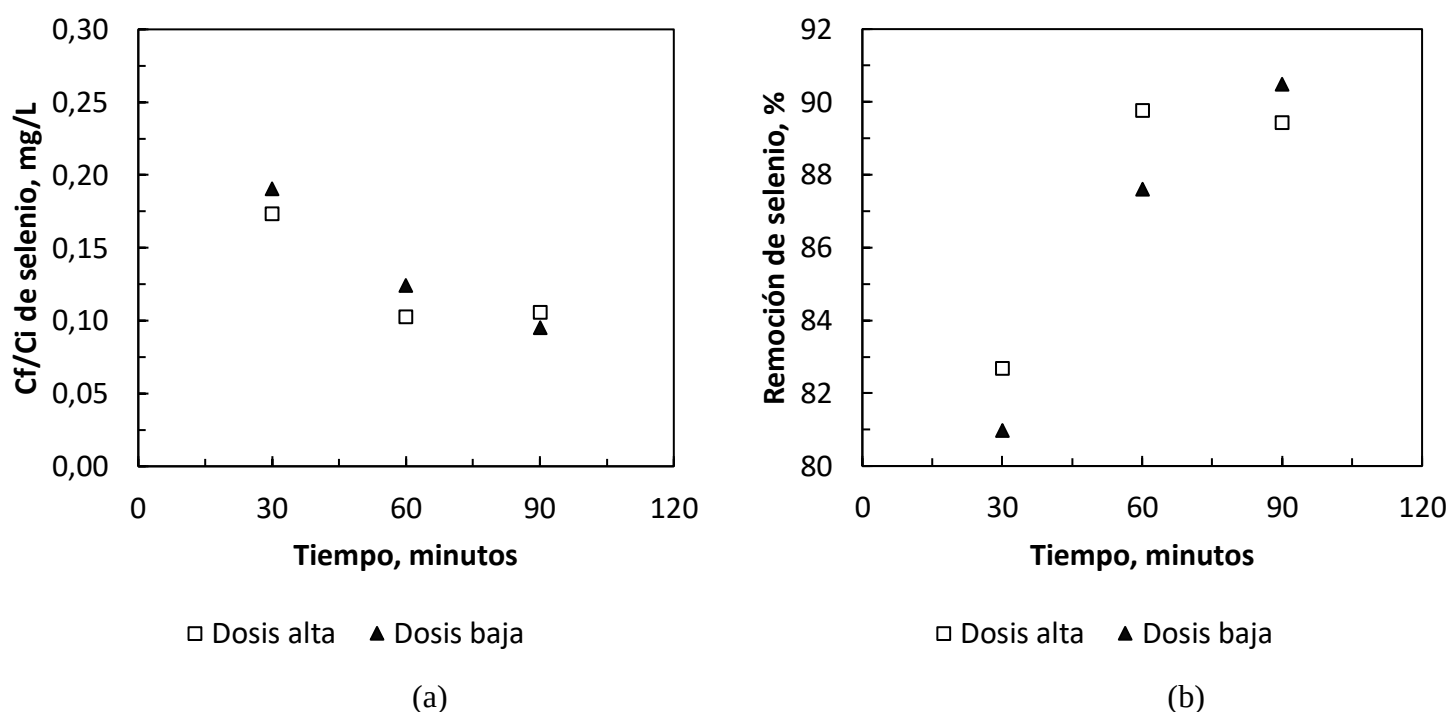


Figura 19 Resultados experimentales a pH inicial 3: (a) Concentración final de selenio normalizada versus tiempo
(b) Porcentaje de remoción de selenio versus tiempo

Como puede verse gráficamente en la figura 19 la tendencia indica claramente que la concentración final de selenio en el RIL tiende a disminuir a medida que aumenta el tiempo de tratamiento independientemente de la dosis utilizada de nZVI, mientras que para el caso

de la gráfica de porcentaje de remoción se observa una tendencia lineal de aumento de remoción a mayor tiempo de tratamiento en tiempos menores a 60 minutos, ambas dosis de nZVI solo se desvían en el último punto. Se observa que el punto de dosis alta a 90 minutos muestra un valor desviado de la tendencia, lo cual puede deberse a un error experimental, ya que para este experimento en particular se observó que las nZVI sintetizadas estaban más oxidadas que las obtenidas en otras síntesis, lo cual pudo haber influido en el rendimiento del tratamiento y afectado el resultado de dicho experimento. De igual manera puede observarse que para los casos de experimentación con dosis bajas de nZVI, la tendencia lineal entre dos puntos consecutivos va disminuyendo su pendiente a medida que aumenta el tiempo de tratamiento, por lo que, si se utilizaran tiempos de tratamientos mayores, se observaría la formación de una meseta, obteniéndose el mayor valor de remoción posible para las condiciones operacionales utilizadas. Por otro lado, los resultados muestran que al trabajar con un pH inicial del RIL igual a 3 se obtiene una remoción máxima de selenio de 90% y mínima de 81%, ambas para una dosis baja de nZVI en esta condición de operación.

Para validar la tendencia del aumento en la dosis de nZVI se muestra el gráfico de porcentaje de remoción de selenio versus dosis de nZVI, en la figura 20. En esta puede observarse también el error experimental del punto de dosis alta de nZVI a 90 minutos de tratamiento, si se descarta este punto, puede notarse una clara tendencia de aumento en la remoción a medida que se aumenta el tiempo de tratamiento para cada dosis con la que se trabaja.

Por otro lado, para analizar el comportamiento del pH en el RIL luego del tratamiento con las nZVI, se muestra en la figura 21 el gráfico de pH final vs tiempo de tratamiento.

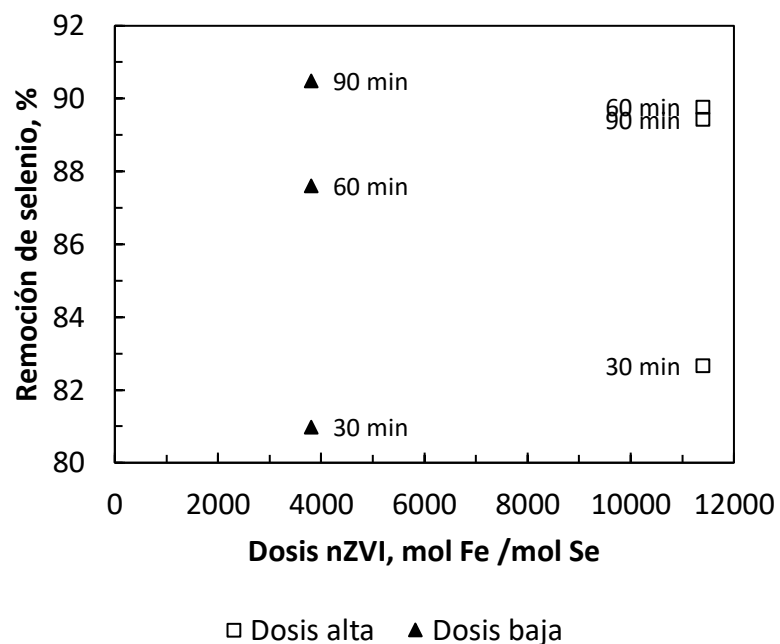


Figura 20 Remoción de selenio versus dosis de nZVI a pH inicial 3

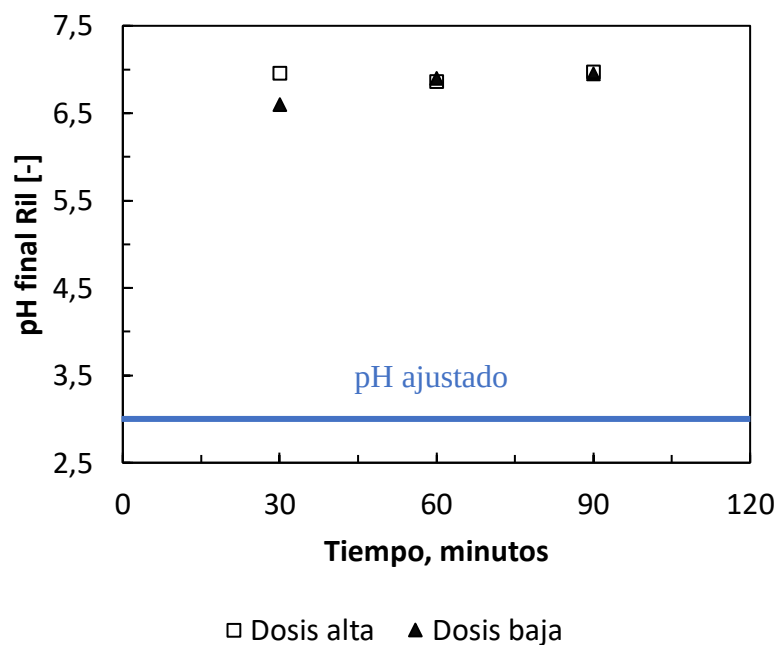


Figura 21 pH final del RIL a condición de pH inicial 3

Sabiendo que el rango de pH inicial del RIL (condición a la que viene el RIL desde ENAP) tiene valores entre 8,3 y 8,9 y que este se ajusta inicialmente hasta 3,0 se puede notar

que la reacción con las nZVI hizo aumentar el pH del RIL hasta un valor máximo de 7,0 y mínimo de 6,6 y conociendo que según el Decreto Supremo 90 para la descarga de este RIL en el mar el valor de pH debe estar en un rango entre 6,0 y 9,0 se comprueba que no sería necesario modificar el pH al final del proceso para su posterior descarga.

6.4.2 Condición de operación: pH inicial del RIL ajustado = 5

En las figuras 22 a y b se muestran las concentraciones normalizadas de selenio en el RIL y las remociones de selenio en el tiempo, para un pH =5 y dosis de nZVI de 3800 mol Fe/mol Se (dosis baja) y de 11400 mol Fe/mol Se (dosis alta).

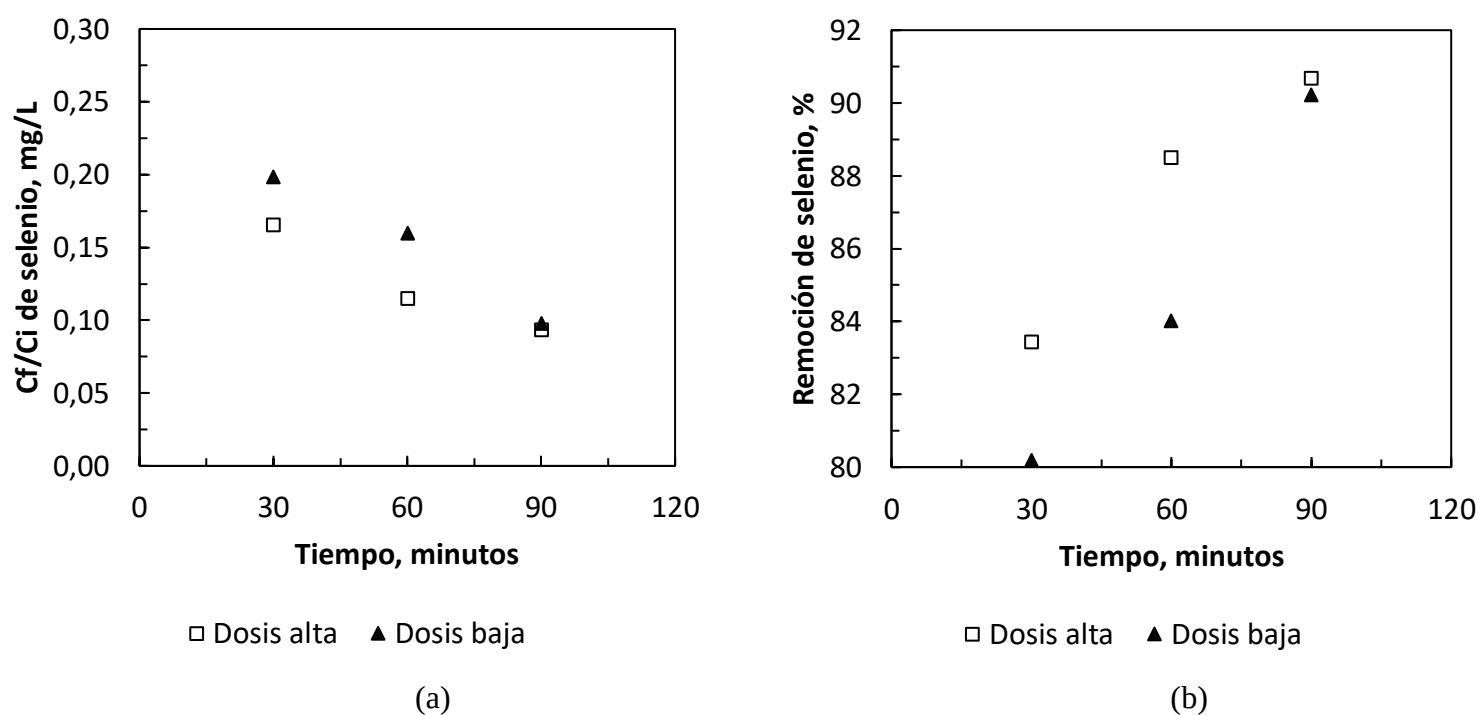


Figura 22 Resultados experimentales a pH inicial 5: (a) Concentración final de selenio normalizada versus tiempo
(b) Porcentaje de remoción de selenio versus tiempo

De la figura 22 puede notarse claramente en el gráfico (a) la tendencia de que al aumentar el tiempo de tratamiento es menor la concentración final de selenio, mientras que en el gráfico

(b) se nota la tendencia lineal de aumento de remoción de selenio a medida que aumenta el tiempo de tratamiento, cumpliendo con los resultados que se esperaban teóricamente.

Se obtiene para un pH inicial del RIL igual a 5, un valor máximo de remoción de selenio de 91% para el caso de dosis alta de nZVI y un mínimo de 80% para la dosis baja de nZVI, pudiendo destacarse que para la dosis baja utilizada y tiempos de tratamiento menores se obtienen valores menores de porcentaje de remoción de selenio que a pH 3. Por lo que a modo comparación se puede concluir lo siguiente:

- A pH 3 se obtienen mayores porcentajes de remoción para tiempos de tratamiento menores (para tiempos 30 y 60 minutos).
- Para tiempo de tratamiento de 90 minutos se obtienen valores similares de remoción de selenio, independientemente de la dosis de nZVI o el pH inicial del RIL utilizado.

Se concluye de los resultados experimentales que a pH 3 inicial del RIL, el proceso tiene una mayor eficiencia de remoción, pero que al aumentar el tiempo de tratamiento y también la dosis de nZVI por sobre los 90 minutos no habría una gran diferencia entre los porcentajes de remoción que se obtienen al trabajar a distinto pH. Se esperaría que al realizar nuevas experimentaciones a mayores tiempos de tratamiento y mayores dosis de nZVI no aumente en gran medida la eficiencia de remoción de selenio para el RIL que se estudia. Se estima que, si se realizan experimentos a mayores tiempos, en el gráfico (b) de la figura 22 debiera formarse una meseta llegando a remociones entre 90 y 100% de selenio.

Adicionalmente, para validar la tendencia del aumento en la dosis de nZVI se muestra el gráfico de porcentaje de remoción de selenio versus dosis, en la figura 23.

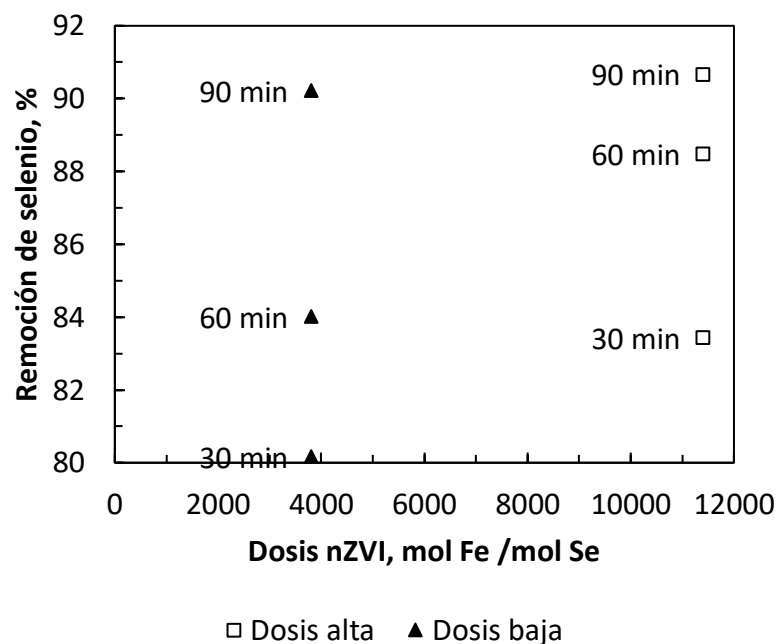


Figura 23 Remoción de selenio versus dosis de nZVI a pH inicial 5

En la figura 23 se observa que al aumentar la dosis de nZVI se incrementa la remoción de selenio para cada réplica de experimentación a su respectivo tiempo de tratamiento, verificando la tendencia esperada teóricamente.

Finalmente, para analizar el comportamiento del pH en el RIL luego del tratamiento con las nZVI, se muestra en la figura 24 el gráfico de pH final vs tiempo de tratamiento.

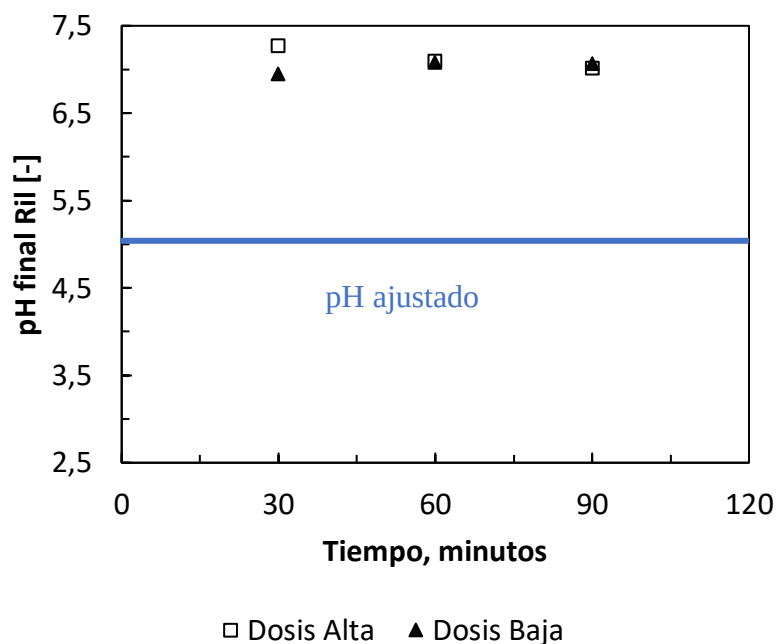


Figura 24 pH final del RIL a condición de pH inicial 5

Sabiendo que el rango de pH inicial del RIL (condición a la que viene el RIL desde ENAP) tiene valores entre 8,3 y 8,9 y que este se ajusta inicialmente hasta 5,0 se puede notar que la reacción con las nZVI hizo aumentar el pH del RIL hasta un valor máximo de 7,3 y mínimo de 6,9 y conociendo que según el Decreto Supremo 90 para la descarga de este RIL en el mar el valor de pH debe estar en un rango entre 6,0 y 9,0 se comprueba que no sería necesario modificar el pH al final del proceso para su posterior descarga.

6.5. Diseño experimental factorial

Con el objetivo de poder constatar los resultados mostrados en esta sección, se realiza un diseño experimental factorial 2^k , donde 2 indica el número de niveles (valor mayor o menor) y k es el número de factores a considerar, siendo para este caso k igual a 3, ya que se requiere analizar tres factores experimentales por separado y la posible interacción entre ellos. Por conveniencia se define al pH inicial del RIL como factor A, a la dosis de nZVI agregadas como factor B, al tiempo de tratamiento como factor C y la variable de respuesta como el porcentaje de remoción de selenio. Para organizar el experimento se utiliza la notación de Yates, resultando en la tabla 17 [32].

Tabla 17 Notación de Yates para diseño factorial

Combinaciones de tratamiento	Efecto factorial							Variable de respuesta
	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	
(1)	-1	-1	-1	1	1	1	-1	80,99
a	1	-1	-1	-1	-1	1	1	80,18
b	-1	1	-1	-1	1	-1	1	82,68
ab	1	1	-1	1	-1	-1	-1	83,44
c	-1	-1	1	1	-1	-1	1	87,61
ac	1	-1	1	-1	1	-1	-1	84,02
bc	-1	1	1	-1	-1	1	-1	89,77
abc	1	1	1	1	1	1	1	88,49

En donde los valores -1 representan los valores menores de cada factor y +1 los valores mayores, siendo respectivamente 3 y 5 para el factor A, bajo y alto para el factor B y 30, 60 para el factor C. Luego, se procede a realizar un análisis de varianza (Anova), para el cual

los cálculos se detallan en el anexo F. Se debe considerar que como no se tienen réplicas de los experimentos para disminuir los grados de libertad del problema se debe eliminar uno de los factores mostrados anteriormente, para lo cual se escoge eliminar la interacción ABC ya que por lo general esta es la menos influyente en este tipo de análisis.

En la tabla 18 se presentan los resultados del análisis de varianza realizado.

Tabla 18 Resultados del análisis de varianza

Tabla Anova								
	Contrastes	Efectos	SS	G L	MS	F	Probabilidad	Confiabilidad
A	-4,91	-1,23	3,02	1	3,02	43,97	0,10	0,90
B	11,59	2,90	16,79	1	16,79	244,82	0,04	0,96
C	22,60	5,65	63,85	1	63,85	930,82	0,02	0,98
AB	3,88	0,97	1,88	1	1,88	27,46	0,12	0,88
AC	-4,83	-1,21	2,91	1	2,91	42,44	0,10	0,90
BC	1,69	0,42	0,36	1	0,36	5,20	0,26	0,74
Error			0,07	1	0,07			
Total			88,88	7				

En donde las siglas SS representa la suma de cuadrados de cada factor, GL son los grados de libertad, MS es el cuadrado medio y F el estadístico de Fisher.

Los resultados de la tabla 18 muestran que los factores que sí son significativos son el factor A (pH) con un 90% de confiabilidad, el factor B (dosis de nZVI) con un 96% de confiabilidad, el factor C (tiempo de tratamiento) con un 98% de confiabilidad y la interacción entre los factores A y C con un 90% de confiabilidad, recordando que generalmente para estos análisis de varianza se utilizan intervalos de confianza mayores a un 90% para aceptar la hipótesis de que el factor pueda considerarse como significativo.

Adicionalmente se decide utilizar el software Minitab para verificar los resultados obtenidos y para poder realizar un análisis visual de los gráficos que este mismo entrega, de donde se obtienen los resultados presentados en la tabla 19.

Tabla 19 Análisis de varianza obtenido del software Minitab

Fuente	GL	SC ajust,	MC Ajust,	Valor F	Valor p
Modelo	6	88,7715	14,7952	216,15	0,052
Lineal	3	83,6329	27,8776	407,27	0,036
pH	1	3,0258	3,0258	44,20	0,095
Dosis nZVI	1	16,7621	16,7621	244,88	0,041
Tiempo tratamiento	1	63,8450	63,8450	932,72	0,021
Interacciones	3	5,1386	1,7129	25,02	0,146
pH*dosis nZVI	1	1,8818	1,8818	27,49	0,120
pH*tiempo tratamiento	1	2,9041	2,9041	42,43	0,097
Dosis nZVI*tiempo tratamiento	1	0,3528	0,3528	5,15	0,264
Error	1	0,0685	0,0685		
Total	7	88,8399			

Si se comparan los resultados de la tabla 18 con los que se muestran en la tabla 19 se puede verificar que se obtienen los mismos valores p (probabilidad) para cada factor involucrado, pudiendo validar el procedimiento realizado. Además, por medio del software se obtiene una ecuación de regresión para el porcentaje de remoción de selenio.

% de Remoción de Se =

$$\begin{aligned}
 &= 71,40 + 1,193 \text{ pH} - 1,122 \text{ dosis nZVI} + 0,349 \text{ tiempo tratamiento} \\
 &+ 0,4850 \text{ pH} * \text{dosis nZVI} - 0,04017 \text{ pH} * \text{tiempo tratamiento} \\
 &+ 0,014 \text{ dosis nZVI} * \text{tiempo tratamiento}
 \end{aligned}
 \tag{6.1}$$

Luego, para comprobar la significancia de los factores analizados se muestra un diagrama de Pareto para el cual se utiliza un intervalo de confianza de 90% y se presenta en la figura 25.

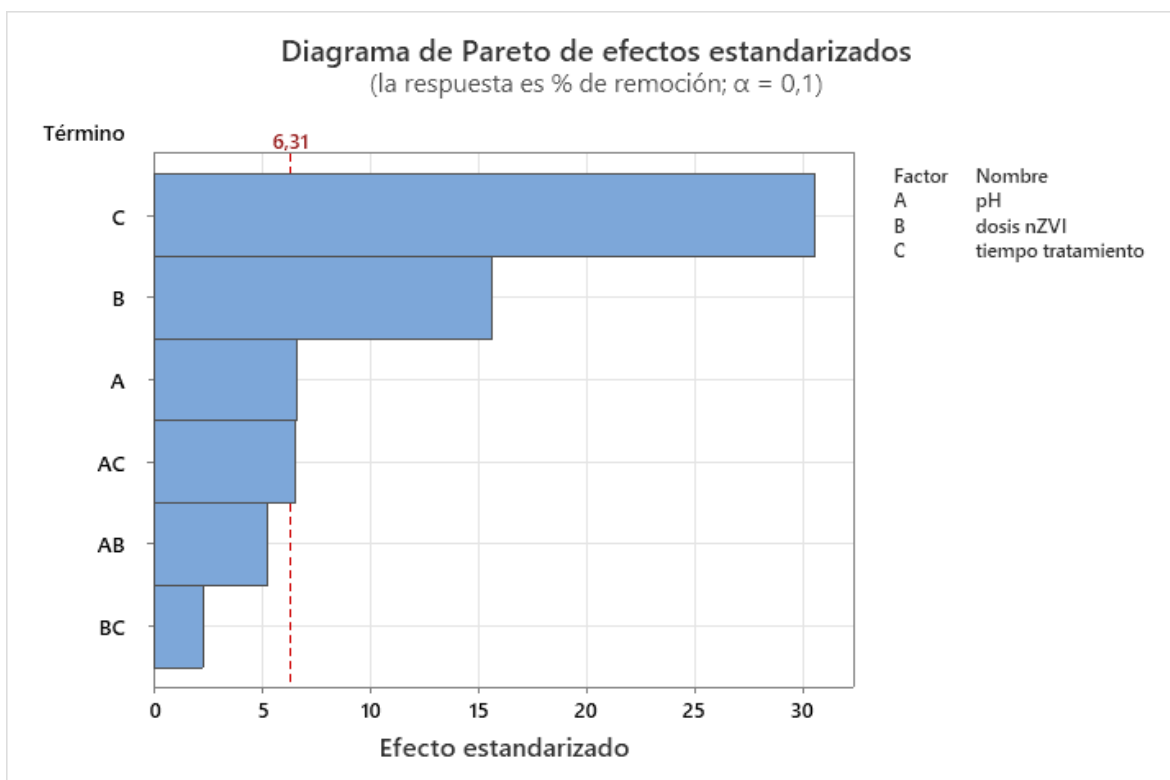


Figura 25 Diagrama de Pareto obtenido mediante software Minitab

Del diagrama de Pareto se puede interpretar por orden de importancia que el factor que por sí solo tendría mayor influencia en el proceso de remoción de selenio es el tiempo de tratamiento del RIL, seguido de la dosis de nZVI agregadas, el pH inicial del RIL y por último la interacción entre el pH y el tiempo de tratamiento.

Para poder visualizar la importancia de cada factor en estudio, el software entrega una gráfica de efectos principales y una de interacción entre los factores, las cuales sirven para verificar lo que se concluye en la sección 6.4.2, estos gráficos se muestran en la figura 26.

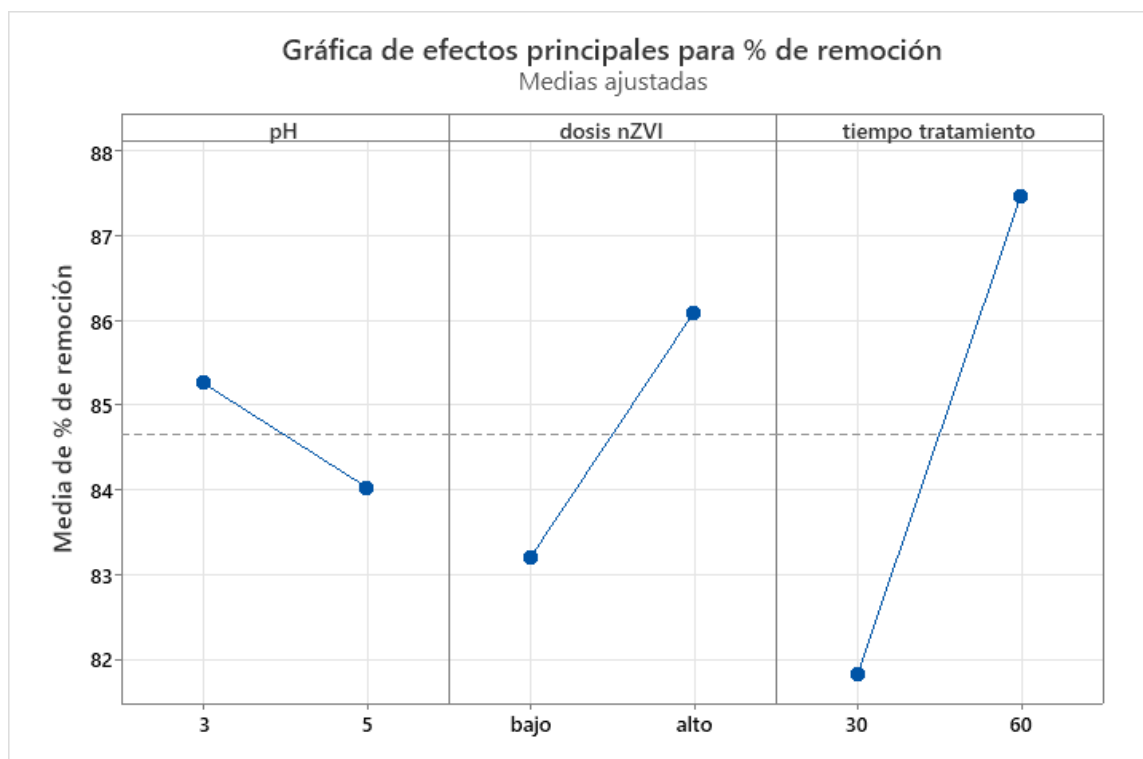


Figura 26 Gráfica de efectos principales de cada factor obtenido por software Minitab

De la figura 26 puede comprobarse lo que se ha expuesto a lo largo de esta sección, donde claramente a pH menor se obtiene el mayor porcentaje de remoción y que a mayores dosis de nZVI agregadas y tiempos de tratamiento del RIL se obtiene la mayor eficiencia del proceso. Pudiendo destacarse también que las rectas de mayor largo son las que corresponden a los factores analizados más relevantes para el proceso en estudio. Adicionalmente, para comprobar gráficamente la interacción entre los factores estudiados se presenta la figura 27.

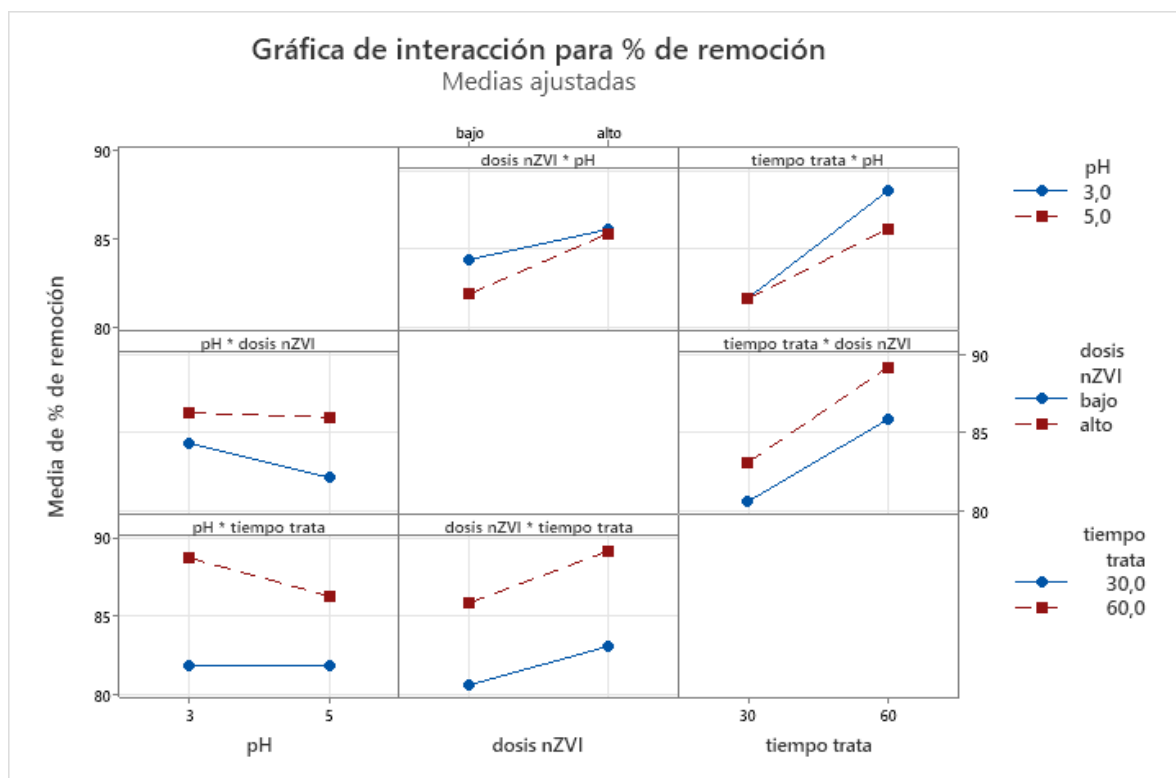


Figura 27 Gráfica de interacción entre los factores en estudio obtenida por software Minitab

Para realizar la interpretación de la gráfica de interacciones que se muestra en la figura 27 hay que mencionar que para el software solo son importantes las rectas que se juntan en algún punto, pudiendo visualizar que esto se cumple solo en la gráfica de interacción entre el tiempo de tratamiento y el pH del RIL, misma conclusión a la que ya se ha llegado anteriormente. También se puede visualizar que la gráfica de interacción entre la dosis de nZVI y el pH del RIL está muy cerca a toparse en la condición de dosis alta, por lo que en futuras experiencias de laboratorio se podría intentar optimizar estos valores para obtener mejores resultados.

Capítulo VII : Conclusiones y Recomendaciones

Como resultado de esta investigación, se logra evaluar la remoción de un elemento químico que en grandes concentraciones puede ser dañino para la salud humana, el selenio, proveniente de un residuo líquido real de una refinería de petróleo. Esto se lleva a cabo mediante la síntesis en laboratorio de nanopartículas de hierro cero-valente (nZVI) y su uso en el RIL junto a agitación mecánica. De los resultados experimentales obtenidos se desprenden las siguientes conclusiones:

- La síntesis de nZVI por reducción con borohidruro de sodio permite obtener en promedio una masa de 1,19 gramos de producto sintetizado, de los cuales 0,975 gramos equivalen a Fe^0 lo que resulta en un rendimiento de reacción de 87,3%. Para ello es importante considerar como factores clave para evitar su oxidación el trabajar en una atmósfera inerte de nitrógeno y realizar correctamente los lavados con agua desionizada y etanol después del filtrado de las partículas.
- Los análisis de microscopia SEM y STEM realizados muestran imágenes a una escala nanométrica de las nZVI sintetizadas, en ellas se puede ver cualitativamente que una nanopartícula de hierro aislada, en su parte interna tiene un color negro (Fe^0) y está rodeada de una capa de óxido de color más claro, además se visualiza que los tamaños de las nZVI están en un rango entre 75,6 nm para una partícula pequeña y de 104,6 nm para una partícula de mayor tamaño. También se obtiene que los porcentajes másicos para el hierro corresponden a un 86,48% de Fe (0) y un 13,52% de Fe (II y III).
- De los resultados experimentales obtenidos para cada condición operacional se observa que de las 12 experiencias en las que se realiza el tratamiento del RIL de

petróleo utilizando las nZVI sintetizadas, 11 cumplen con la normativa ambiental chilena y que los porcentajes de remoción de selenio varían entre 80,2 y 90,7%, verificando la gran eficiencia del proceso que se realiza. Luego, se puede concluir mediante gráficos que a manera general el disminuir el pH, aumentar la dosis de nZVI y aumentar el tiempo de tratamiento se aumenta la eficiencia de remoción de selenio.

- Para verificar el comportamiento de las variables estudiadas por sí solas y las posibles interacciones entre ellas, se realiza un diseño factorial 2^3 donde se tienen dos niveles (alto o bajo) y 3 factores (pH inicial del RIL, dosis de nZVI y tiempo de tratamiento), se realiza un análisis de varianza del cual se obtiene como resultado que a un 90% de confianza las variables que más intervienen en el proceso son en orden descendente, el tiempo de tratamiento, la dosis de nZVI agregadas, el pH inicial del RIL y la interacción entre pH y tiempo de tratamiento.

Para investigaciones futuras con relación a la remoción de selenio utilizando nZVI, se tienen las siguientes recomendaciones:

- Si es posible realizar un análisis SEM al siguiente día de llevada a cabo la síntesis de las nZVI para cada una de ellas (si se observa un color muy gris o anaranjado no vale la pena este paso y se recomendaría realizar otra síntesis).
- Estudiar a mayor detalle las modificaciones que se pueden realizar a las nZVI para aumentar su eficiencia (sección 3.1.3).

- Realizar al menos una réplica a cada experimentación (a mismo pH, dosis de nZVI y tiempo de tratamiento), con el objetivo de poder desarrollar un diseño factorial más robusto o de poder comparar con los resultados de este estudio.
- Realizar una mejor caracterización inicial del RIL, que de ser posible muestre las distintas especies de selenio orgánico e inorgánico, además del resto de contaminantes.
- Caracterizar las nZVI mediante difracción de rayos X (XRD) para determinar las estructuras y fases presentes, y corroborar que están formadas por Fe^0 y Fe_3O_4 mayoritariamente.
- Utilizar tiempos mayores de tratamiento (>90 minutos) hasta llegar a un valor tope de eficiencia de remoción de selenio para esta variable.
- Utilizar dosis intermedias entre 3800 y 11400 mol Fe/mol Se para verificar si hay una gran diferencia entre usar una dosis alta de 11400 mol Fe/mol Se o una intermedia.
- Utilizar un pH inicial menor a 3 para verificar si sigue aumentando la eficiencia de remoción de selenio.
- De ser posible trabajar con el mismo RIL (mismo bidón) en cada una de las experimentaciones, para no tener diferencias en las concentraciones iniciales de selenio.

Referencias

- [1] Okonji, S. O., Achari, G., & Pernitsky, D. (2021). Environmental Impacts of Selenium Contamination: A Review on Current-Issues and Remediation Strategies in an Aqueous System. *Water*, 13(11), 1473. <https://doi.org/10.3390/w13111473>
- [2] Biblioteca del Congreso Nacional. (2001). Decreto 90. Santiago, Chile. BCN. <https://www.bcn.cl/leychile>
- [3] Hansen, M., [et al]. (2023). Uso del proceso de peroxidación electroquímica con nanopartículas de hierro cero-valente (nZVI) para la remoción de selenio. Memoria (Ing. Civil Químico). Valparaíso, UTFSM, Departamento de Química y Medio Ambiente.
- [4] Saji, V. S., & Lee, C.W. (2013). Selenium electrochemistry. *RSC Advances*, 3(26), 10058–10077. <https://doi.org/10.1039/C3RA40678D>
- [5] Lichtfouse, E., [et al]. (2021). Technologies to Remove Selenium from Water and Wastewater. *Emerging Contaminants*, 2, 207-304. Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-030-69090-8_3
- [6] W.C. Buttermann & R.D. Brown, Jr. (2004). Selenium Mineral Commodity Profile. U.S. Geological Survey, U.S. Department of the interior. Recuperado de <https://pubs.usgs.gov/of/2003/of03-018/of03-018.pdf>
- [7] Dos Reis, A., [et al]. (2017). Overview of Selenium Deficiency and Toxicity Worldwide: Affected Areas, Selenium-Related Health Issues, and Case Studies.

- Selenium in plants. *Plant Ecophysiology*, Springer, 11, 209–230.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-56249-0_13
- [8] Vanek, V., [et al]. (2012). Recommendations for Changes in Commercially Available Parenteral Multivitamin and Multi–Trace Element Products. American Society for Parenteral and Enteral Nutrition. *Nutrition in clinical practice*, 27(4), 440-491.
<https://doi.org/10.1177/0884533612446706>
- [9] Ullah, H., [et al]. (2019). A comprehensive review on environmental transformation of selenium: recent advances and research perspectives. *Environ Geochem Health*, 41, 1003–1035. <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0195-8>
- [10] National Institutes of Health. (2012). Selenium: Fact sheet for health professionals. Recuperado de <https://ods.od.nih.gov/factsheets/Selenium-HealthProfessional/>
- [11] U.S. Energy Information Administration. (2022). Refining crude oil. Recuperado de <https://www.eia.gov/energyexplained/oil-and-petroleum-products/refining-crude-oil-the-refining-process.php>
- [12] Kujawski, D. (2014). *The Scoop on Selenium: Exploring Sources, Fate and Transport of Selenium in Oil Refining*. Recuperado de Water Technology: <https://www.watertechonline.com/process-water/article/16211131/the-scoop-on-selenium-exploring-sources-fate-and-transport-of-se-in-oil-refining>
- [13] Empresa Nacional del Petróleo. (2022). *Proceso de Refinación*. Obtenido de ENAP: https://www.enap.cl/pag/248/1556/proceso_refinacion

- [14] Yokogawa Electric Corporation. (2020). *Sour Water Stripper Process*. Recuperado de Yokogawa: <https://www.yokogawa.com/library/resources/application-notes/sour-water-stripper-process/>

- [15] Empresa Nacional del Petróleo. (2022). *Coquización Retardada (Coker)*. Recuperado de ENAP: <https://www.enap.cl/pag/274/1563/coquizacion>

- [16] Empresa Nacional del Petróleo. (2019). *Inspección Visual Emisario Concón Enap Refinería Aconcagua (ERA)*. Recuperado de Sistema Nacional de Información de Fiscalización Ambiental. <https://ssa.sma.gob.cl/Documento/Descargar/172776>

- [17] Cook, S. (2009). *Assessing the Use and Application of Zero-Valent Iron Nanoparticle Technology for Remediation at Contaminated Sites*. Recuperado de U.S. Environmental Protection Agency. <https://clu-in.org/download/studentpapers/zero-valent-iron-cook.pdf>

- [18] Pasinszki, T., & Krebsz, M. (2020). Synthesis and Application of Zero-Valent Iron Nanoparticles in Water Treatment, Environmental Remediation, Catalysis, and Their Biological Effects. *Nanomaterials*, 10(5), 917. <https://doi.org/10.3390/nano10050917>

- [19] Mackenzie, K., & Georgi, A. (2019). NZVI Synthesis and Characterization. En T. Phenrat, & G. Lowry, *Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Environmental Restoration*, 45-87. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-95340-3>

- [20] Tarekegn, M. M., Hiruy, A. M., & Dekebo, A. D. (2021). Nano zero valent iron (nZVI) particles for the removal of heavy metals (Cd²⁺, Cu²⁺ and Pb²⁺) from

- aqueous solutions. *RSC Advances*, 11(30), 18539–18551.
<https://doi.org/10.1039/D1RA01427G>
- [21] Mu, Y., [et al]. (2016). Iron Oxide Shell Mediated Environmental Remediation Properties of Nano Zero-Valent Iron. *Environmental Science Nano*, 4(1), 27-45.
<https://doi.org/10.1039/C6EN00398B>
- [22] Yuvakkumar, R., [et al]. (2011). Preparation And Characterization of Zero Valent Iron Nanoparticles. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 6(4), 1771-1776.
- [23] Stefaniuk, M., Oleszczuk, P., & Ok, Y. S. (2015). Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. *Chemical Engineering Journal*, 287, 618-632. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.046>
- [24] Sun, Y., [et al]. (2006). Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 120(1-3), 47-56.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.03.001>
- [25] Yoon, I., [et al]. (2011). Reduction and adsorption mechanisms of selenate by zero-valent iron and related iron corrosion. *Applied Catalysis B: Environmental*, 104(1-2), 185-192. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.02.014>
- [26] Olegario, J., [et al]. (2010). Reduction of Se(VI) to Se(-II) by zerovalent iron nanoparticle suspensions. *J Nanopart Res*, 12, 2057–2068.
<https://doi.org/10.1007/s11051-009-9764-1>

- [27] Hansen, H. K., [et al]. (2019). Selenium removal from petroleum refinery wastewater using an electrocoagulation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 364, 78-81. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.090>
- [28] Zelemanov, G., & Semiat, R. (2013). Selenium removal from water and its recovery using iron (Fe³⁺) oxide/hydroxide-based nanoparticles sol (NanoFe) as an adsorbent. *Separation and Purification Technology*, 103, 167-172. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.10.037>
- [29] Feng, J., & Lim, T.T. (2006). Iron-mediated reduction rates and pathways of halogenated methanes with nanoscale Pd/Fe: Analysis of linear free energy relationship. *Chemosphere*, 66(9), 1765-1774. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.06.068>
- [30] Ruiz-Torres, C., [et al].(2018). Preparation of air stable nanoscale zero valent iron functionalized by ethylene glycol without inert condition. *Chemical Engineering Journal*, 336 112-122. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.047>
- [31] Ravikumar, K., [et al]. (2016). Scale-up synthesis of zero-valent iron nanoparticles and their applications for synergistic degradation of pollutants with sodium borohydride. *Journal of Molecular Liquids*, 224, 589-598. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.10.040>
- [32] Montgomery, D. C., Runger, G. (2003). *Probabilidad y estadísticas aplicadas a la ingeniería* (2da ed., pp 561-666). Limusa Wiley.

Anexos

Anexo A: Resultados de laboratorio de análisis químico e instrumental USM



RESULTADOS

Código Interno	Análisis	Unidad	Resultado (*)
CI 107	Selenio Total	[µg Se/L de muestra]	18 ± 1
CI 108			25 ± 2
CI 109			15,3 ± 0,4
CI 110			25,9 ± 0,4
CI 111			16 ± 1
CI 112			31 ± 2
CI 113			13,5 ± 0,2
CI 114			24,6 ± 0,4
CI 115			17,6 ± 0,8
CI 116			27 ± 2
CI 117			128 ± 18 (**)

Código Interno	Análisis	Unidad	Resultado (*)
CI 118	Selenio total	[µg Se/L de muestra]	142 ± 3
	Fosfato	[mg PO ₄ ³⁻ /L de muestra]	0,21 ± 0,01
	Carbonato	[mg CO ₃ ²⁻ /L de muestra]	203 ± 1
	Sulfato	[mg SO ₄ ²⁻ /L de muestra]	116 ± 5
	Cloruro	[mg Cl ⁻ /L de muestra]	138 ± 10
	Aceites y grasas	[mg Aceites y grasas/L de muestra]	< 20
	Hidrocarburos totales	[mg Hidrocarburos fijos/L de muestra]	< 20
		[mg Hidrocarburos Volátiles/L de muestra]	< 1

(*): Los resultados se expresan con el siguiente formato: $X \pm s$; donde X corresponde al valor promedio entre las porciones de muestra analizadas y s es la desviación estándar de los valores obtenidos.

Observaciones: (**) Las réplicas de esta muestra tienen una desviación estándar alta (14,

Fin del documento

Figura 28 Resultados de los análisis de selenio en los experimentos 1 al 10 y muestra inicial de los bidones 1 y 4

Información del análisis y muestra			
Análisis solicitado	Selenio total		
Tipo de muestra	Muestras líquidas (soluciones acuosas)		
Identificación muestras	Exp 1	CI 107	
	Exp 2	CI 108	
	Exp 3	CI 109	
	Exp 4	CI 110	
	Exp 5	CI 111	
	Exp 6	CI 112	
	Exp 7	CI 113	
	Exp 8	CI 114	
	Exp 9	CI 115	
	Exp 10	CI 116	
	MI Bidón 1	CI 117	
	MI bidón 4	CI 118	
Fecha de recepción	29 de mayo de 2023	Fecha Inicio Análisis	7 de junio de 2023
Método utilizado	Selenio total: Determinación según NCh 2313/30. Método de Espectrofotometría de absorción atómica con generación continua de hidruros. CI 117 y CI 118: Cuantificación por curva de calibración con adición estándar Fosfato: Método basado en Standard Methods 4500-P B y C Carbonato: Standard Methods 2320 B Sulfato: Standard Methods 4500-SO ₄ ° E Cloruro: Standard Methods 4500-Cl° D Aceites y grasas: NCh2313/6 Hidrocarburos totales: NCh2313/7		
Responsable del muestreo	Claudia Gutiérrez		

Figura 29 Codificación del análisis de laboratorio

Información del análisis y muestra			
Análisis solicitado	Selenio total		
Tipo de muestra	Muestras líquidas (soluciones acuosas)		
Identificación muestras	Muestra Inicial Bidón 3	CI 209	
	Exp 11	CI 210	
	Exp 12	CI 211	
Fecha de recepción	23 de agosto de 2023	Fecha Inicio Análisis	18 de octubre de 2023
Método utilizado	Selenio total: Determinación según NCh 2313/30. Método de Espectrofotometría de absorción atómica con generación continua de hidruros. Cuantificación por curva de calibración con adición estándar.		
Responsable del muestreo	Claudia Gutiérrez		

RESULTADOS

Código Interno	Análisis	Unidad	Resultado (*)
CI 209	Selenio Total	[µg Se/L de muestra]	164 ± 5
CI 210			17,33 ± 0,04
CI 211			15,3 ± 0,7

(*): Los resultados se expresan con el siguiente formato: $X \pm s$; donde X corresponde al valor promedio entre las porciones de muestra analizadas y s es la desviación estándar de los valores obtenidos.

Observaciones:

Figura 30 Resultados de los análisis de selenio en los experimentos 11 y 12 y muestra inicial del bidón 3

Anexo B: Cálculo de las dosis de nanopartículas a utilizar en el RIL según razón molar de dosificación

Observación: estos fueron los valores iniciales con los cuales se hicieron los experimentos

$$[Se]_{inicial\ en\ ril} = 0,1594 \left[\frac{mg}{L} \right]$$

$$Dosis\ alta = 11400 \left[\frac{mol\ Fe}{mol\ Se} \right] ; Dosis\ mediana = 3800 \left[\frac{mol\ Fe}{mol\ Se} \right]$$

$$PesoAtomico(Se) = 78,96 \left[\frac{g}{mol} \right] ; PesoAtomico(Fe) = 55,845 \left[\frac{g}{mol} \right]$$

En 1[L] de solución:

$$mol\ Se = \frac{0,1594[mg]}{\left(78,96 \frac{g}{mol} * 1000 \frac{mg}{g} \right)} = 2,0187 \cdot 10^{-6} mol$$

$$Caso\ 1: moles\ de\ Fe = 2,0187 \cdot 10^{-6} mol\ Se \cdot 11400 \left[\frac{mol\ Fe}{mol\ Se} \right] = 0,023 mol\ Fe$$

$$Masa\ de\ Fe = 0,023 mol\ Fe \cdot 55,845 \left[\frac{g}{mol} \right] = 1,285 [g]$$

$$Caso\ 2: moles\ de\ Fe = 2,0187 \cdot 10^{-6} mol\ Se \cdot 3800 \left[\frac{mol\ Fe}{mol\ Se} \right] = 7,671 \cdot 10^{-3} mol\ Fe$$

$$Masa\ de\ Fe = 7,671 \cdot 10^{-3} mol\ Fe \cdot 55,845 \left[\frac{g}{mol} \right] = 0,428 [g]$$

Asumiendo un porcentaje en peso de Fe⁰ de 80% (resto óxidos)

$$Masa\ de\ Fe^0\ en\ caso\ 1 = 1,6063 [g]$$

$$Masa\ de\ Fe^0\ en\ caso\ 2 = 0,5350 [g]$$

Anexo C: Resultados adicionales del análisis EDS para las muestras de nZVI analizadas

Tabla 20 Porcentajes en masa de O y Fe en nZVI para muestra 1, obtenido mediante EDS

Muestra	Oxígeno (O), %	Hierro (Fe), %
1	9.42	90.58
2	31.12	68.88
3	17.40	82.60
4	12.38	87.62
Promedio	17.58	82.42
Desviación estándar	9.61	9.61

Tabla 21 Porcentajes en masa de O y Fe en nZVI para muestra 2, obtenido mediante EDS

Muestra	Oxígeno (O), %	Hierro (Fe), %
1	20.79	79.21
2	14.52	85.48
3	11.36	88.64
4	21.49	78.51
5	18.83	81.17
Promedio	17.40	82.60
Desviación estándar	4.33	4.33

Anexo D: Cálculo de masa teórica de nZVI sintetizadas

Se calcula el valor teórico para el mayor valor de masa utilizado de FeCl_3 de 5,4065 g:

Ya que el reactivo utilizado es el $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se debe calcular primero la masa de FeCl_3 como:

$$\text{Masa de FeCl}_3 = 5,4065 \text{ g} \cdot \text{PM}(\text{FeCl}_3) / \text{PM}(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$$

$$\text{Masa de FeCl}_3 = 5,4065 \text{ g} \cdot 162,204 / 270,3 = 3,2445 \text{ g de FeCl}_3$$

Luego puede calcularse la masa teórica de Fe^0 como:

$$\text{Masa de } \text{Fe}^0 \text{ Teórica} = 3,2445 \text{ g} * \text{PM (Fe)} / \text{PM (FeCl}_3\text{)}$$

$$\text{Masa de } \text{Fe}^0 \text{ Teórica} = 3,2445 \text{ g} * 55,845 / 162,204 = 1,117 \text{ g}$$

Anexo E: Estimación del porcentaje de masa de hierro (Fe^0), hierro (Fe_3O_4) y oxígeno (Fe_3O_4) en las nZVI

Estos cálculos se realizan para los resultados de la muestra 3 de nZVI sintetizadas en laboratorio, llevadas a analizar mediante EDS, el cual entrega como resultado en promedio un porcentaje de hierro de 95,09% y de oxígeno de 4,91%.

Asumiendo que todo el oxígeno en las nZVI está presente en forma de magnetita Fe_3O_4 :

$$\% \text{ oxígeno (Fe}_3\text{O}_4) = 4,91\%$$

$$\text{Masa molecular de oxígeno} = 16 \text{ g/mol}$$

$$\text{Masa molecular de hierro} = 55,845 \text{ g/mol}$$

Se asume una base de cálculo de 100 g de nZVI, por lo tanto:

$$\text{Masa de oxígeno} = 4,91 \text{ g}$$

$$\text{Masa de hierro} = 95,09 \text{ g}$$

Se calculan los moles de cada elemento:

$$\text{Moles de oxígeno} = 4,91 / 16 = 0,3069 \text{ moles}$$

$$\text{Moles de Fe total} = 95,09 / 55,845 = 1,7027 \text{ moles}$$

Moles de Fe como $\text{Fe}_3\text{O}_4 = 3 \cdot 0,3069/4 = 0,2302 \text{ mol}$

Masa de Fe como $\text{Fe}_3\text{O}_4 = 0,2302 \cdot 55,845 = 12,8531 \text{ gramos}$

Por lo tanto, se pueden calcular los moles de Fe^0 como la resta entre lo calculado anteriormente:

Moles de hierro como $\text{Fe}^0 = 1,7027 - 0,2302 = 1,4726 \text{ moles}$

Masa de $\text{Fe}^0 = 1,4726 \cdot 55,845 = 82,2369 \text{ gramos}$

Luego, se calculan los porcentajes en masa de hierro referente a los 95,09 g de hierro iniciales:

% hierro (Fe^0) = $1,4726/1,7027 \cdot 100 = 86,48\%$

% hierro (Fe_3O_4) = $0,2302/1,7027 \cdot 100 = 13,52\%$

Finalmente, para comprobar se suman las masas calculadas:

Masa de Fe^0 + masa de Fe como Fe_3O_4 + masa de oxígeno como $\text{Fe}_3\text{O}_4 = 82,2369 + 12,8531 + 4,91 = 100 \text{ gramos}$.

Adicionalmente se calculan los porcentajes máxicos de hierro como Fe^0 , Fe_3O_4 y el porcentaje de oxígeno para cada muestra analizada.

Tabla 22 Porcentajes de hierro y oxígeno calculados para cada muestra

Muestra	Fe (0), %	Fe (II y III), %	O, %
1	36,40	46,02	17,58
2	37,05	45,55	17,40
3	82,24	12,85	4,91

Si se hace la suposición de que todo el oxígeno presente en la muestra está en la forma oxidada Fe_3O_4 .

Tabla 23 Porcentajes de hierro asumiendo el oxígeno como Fe_3O_4

Muestra	Fe (0), %	Fe (II y III), %
1	44,16	55,84
2	44,86	55,14
3	86,48	13,52

Anexo F: Cálculos del diseño factorial 2^3

Para un diseño factorial 2^3 se deben calcular los siguientes parámetros estadísticos: Contrastes_i, Efectos_i, Suma de cuadrados (SS_i), Grados de libertad_i, Cuadrado medio (MS_i), Estadístico de Fisher (F_i), la distribución de probabilidad y la confiabilidad de cada factor. Estos se calculan de la siguiente manera:

$$\text{Contraste}_A = a + ab + ac + abc - (1) - b - c - bc$$

$$\text{Contraste}_B = b + ab + bc + abc - (1) - a - c - ac$$

$$\text{Contraste}_C = c + bc + ac + abc - (1) - a - b - ab$$

$$\text{Contraste}_{AB} = abc + (1) + c - bc - ab - -b - ac - bc$$

$$\text{Contraste}_{AC} = (1) + a - b - ab - c - ac + bc + abc$$

$$\text{Contraste}_{ABC} = abc - bc - ac + c - ab + b + a - (1)$$

Así por ejemplo se calcula el contraste de A, utilizando la tabla 17 para saber los signos y los valores de la variable de respuesta.

$$\text{Contraste}_A = -80,99 + 80,18 - 82,68 + 83,44 - 87,61 + 84,02 - 89,77 + 88,49$$

$\text{Efectos}_i = \frac{\text{Contraste}_i}{n \cdot 2^{k-1}}$; con $n = 1$ y $k = 3$; donde n es el número de réplicas y k es el número de factores analizados.

$$SS_i = \frac{(\text{Contraste}_i)^2}{n \cdot 2^k}$$

$$SS_{\text{totales}} = (\sum \text{variable de respuesta}^2) - \frac{(\sum \text{variable de respuesta})^2}{N}$$

donde SS_{totales} es la suma de cuadrados totales y $N = 2^3$ es el número de experimentos.

$$SS_{\text{error}} = SS_{\text{totales}} - \sum SS_i$$

Al tener solo dos niveles para cada factor, los grados de libertad para todos los factores es igual a 1, el del error es igual a 1 ya que se descarta la interacción ABC (por no tener réplicas) y el grado de libertad total es la suma de todos los calculados anteriormente.

$$MS_i = \frac{SS_i}{GL_i}; F_i = \frac{MS_i}{MS_{\text{error}}}$$

Y la distribución de probabilidad F se calcula con la función Excel $DISTR.F.CD(F_i; GL_i; GL_{\text{error}})$.

Finalmente, el porcentaje de confianza de cada factor se calcula como:

$$\text{Confianza} = (1 - DISTR.F.CD(F_i; GL_i; GL_{\text{error}})) * 100\%$$