

2016

ELECTROCOAGULACIÓN DE SELENIO DE AGUAS RESIDUALES

FRANCO PEÑA, SEBASTIÁN ALEJANDRO

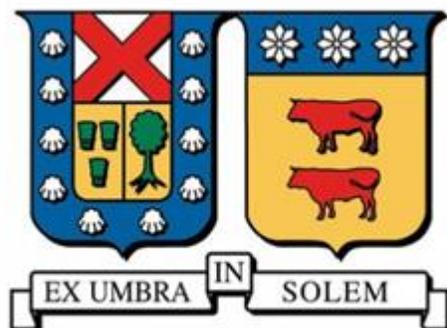
<http://hdl.handle.net/11673/23220>

Repositorio Digital USM, UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARIA

UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL

VALPARAÍSO- CHILE



ELECTROCOAGULACIÓN DE SELENIO DESDE AGUAS RESIDUALES

Tesis presentada por:

SEBASTIÁN ALEJANDRO FRANCO PEÑA

Como requisito para optar al título de:

INGENIERO CIVIL QUÍMICO

Profesor Guía:

Msc. Patricio Núñez

Profesor Co-referente:

Dr. Henrik Hansen

Valparaíso, Enero 2016

Título de la tesis:

ELECTROCOAGULACIÓN DE SELENIO DESDE AGUAS RESIDUALES

Autor:

Sebastián Alejandro Franco Peña

Trabajo de tesis presentado en cumplimiento parcial de los requisitos para el Título de Ingeniero Civil Químico de la Universidad Técnica Federico Santa María.

Msc. Patricio Núñez Muñoz.

Dr. Henrik Hansen

Valparaíso, Enero 2016

Resumen Ejecutivo

La electrocoagulación ha mostrado ser una técnica efectiva en la remoción de metales pesados, especialmente en remoción de arsénico, desde aguas residuales provenientes de procesos de fundición de cobre, desde aguas subterráneas para el consumo humano, o para el uso en agricultura. Es por ello, que el presente trabajo evalúa a la electrocoagulación como un proceso tecnológico alternativo, para la remoción de Selenio desde un agua residual proveniente desde una refinería de petróleo crudo, siendo esta alternativa tecnológica, una técnica pionera en el tratamiento de aguas residuales generadas en este tipo de industrias.

La electrocoagulación, es evaluada en dos formas distintas: 1) con el uso de cátodos de grafito y nanopartículas, y la adición de peróxido de hidrógeno como medio oxidante; y 2) con el uso de cátodos de hierro y disolución anódica, con aire como medio oxidante. Las experiencias fueron llevadas a cabo en un reactor de 1[L] de volumen de reacción, con agitación de aire, siendo evaluados los parámetros operacionales: densidad de corriente, dosificación de nanopartículas y tiempo de tratamiento. Finalmente, se realizó una modelación fenomenológica al proceso de remoción de selenio, encontrando el parámetro cinético.

Los resultados muestran, que para experiencias de electrocoagulación y uso de nanopartículas, se alcanzó una remoción del 93%, con un tiempo de tratamiento de 4 [h], densidad de corriente de 100 [Am^{-2}] y una razón molar de 6.000 [$\text{mol Fe mol}^{-1} \text{Se}^{-1}$]. Mientras que para la electrocoagulación por disolución anódica, se alcanzó un 90% de remoción, con un tiempo de tratamiento de 4 [h] y densidad de corriente de 150 [Am^{-2}]. La reacción limitante del proceso es la adsorción de Selenio en los hidróxidos de hierro, y el modelo arrojó unas constantes cinéticas de 0,25 [min^{-1}] para el 1° caso (nanopartículas), y una constante de 0,0098 [min^{-1}] para el 2° caso (disolución anódica).

Finalmente, la electrocoagulación mostró ser una alternativa tecnológica efectiva en la remoción de Selenio desde aguas residuales, siendo el uso de nanopartículas la técnica más eficiente, en comparación a la técnica de disolución anódica empleada, ya que posee una velocidad de remoción de 0,0038 [mol Se min^{-1}] a los 60 minutos de tratamiento, lo que equivale a un 65% superior; y un consumo energético de 19,2 [$\text{W mg}^{-1}\text{Se}^{-1}$], es decir, un 67% menor en consumo de energía por cada miligramo de Selenio removido.

Abstract

Agradecimientos

En el término de esta etapa, mis más profundos agradecimientos a mis padres: Arturo y María, por su visión de vida y su incentivo constante a forjar un mejor pasar, en todos los sentidos. A mis hermanas: Catalina, Natalia y Cristina, por su constante apoyo, compañía y ayuda en todos los sentidos.

A mis amigos de la vida y universidad, que hicieron el paso por las aulas y la U muy ameno. En especial a: Nicolás, Claudio, Valentín y Matías.

Finalmente, agradecer a quién ha hecho de mi vida plena, completamente: Jimena. Gracias por el amor, amistad y complicidad. Te amo.

Índice

Resumen Ejecutivo	IV
Abstract	V
Agradecimientos.....	VI
Índice	VII
Índice de Figuras	XII
Índice de Tablas	XIV
Nomenclatura	XVI
CAPÍTULO 1: Introducción.....	1
1.1 Importancia del problema	1
1.2 Objetivos.....	3
1.2.1 Objetivo principal.....	3
1.2.2 Objetivos Secundarios	3
CAPÍTULO 2: Antecedentes Generales.....	4
2.1 Selenio	4
2.1.1 El elemento	4
2.1.1 Especies químicas.....	4
2.1.2 Usos.....	4
2.1.3 Toxicidad.....	5

2.1.4	Fuentes de emisión.....	5
2.2	Alternativas tecnológicas	6
2.3	Proceso Actual	7
2.4	Normativa de Protección Ambiental	11
CAPÍTULO 3: Antecedentes Teóricos.....		12
3.1	Principios de Electrocoagulación	12
3.1.1	Mecanismos de reacción.....	12
3.1.2	Pasivación de Ánodos.....	16
3.1.3	Influencia del pH.....	17
3.1.4	Densidad de Corriente.....	18
3.1.5	Intervalo de inversión de corriente.....	19
3.1.6	Flujo de iones ferrosos	20
3.1.7	Dosis de peróxido de hidrógeno	20
3.1.8	Nanopartículas de Hierro.....	23
3.1.9	Efecto de otros contaminantes	25
3.2	Perspectiva electroquímica del proceso	26
3.2.1	Reacciones del proceso.....	26
3.2.2	Potencial de Nernst.....	27
3.2.3	Sobrepotencial	28
3.2.4	Potencial Óhmico.....	29

3.2.5	Polarización por concentración.....	30
3.3	Modelo Cinético.....	31
3.3.1	Reactor operando en forma discontinua.....	31
3.3.2	Desarrollo del modelo cinético	32
3.3.3	Modelo cinético propuesto	34
CAPÍTULO 4: Materiales y Métodos		37
4.1	Materiales y reactivos.....	37
4.1.1	Materiales.....	37
4.1.2	Reactivos.....	37
4.2	El Reactor	38
4.3	Reactor y sus partes	39
CAPÍTULO 5: Planificación Experiencias.....		43
5.1	Bases del diseño del Reactor	43
5.2	Experiencias.....	43
5.2.1	Experiencias de electrocoagulación con cátodo de hierro	44
5.2.2	Experiencias de electrocoagulación con cátodo de grafito	45
5.3	Metodología Experimental.....	46
CAPÍTULO 6: Resultados		49
6.1	Presentación Resultados	49
6.1.1	Resultados experimentos con cátodo de Hierro.....	49

6.1.1.1	Resultados experimentos: Exp. #3, Exp. #4 y Exp. #5.....	49
6.1.1.2	Resultados experimentos: Exp. #2, Exp. #6 y Exp. #7.....	51
6.1.1.3	Resultados experimentos: Exp. #11, Exp. #12 y Exp. #9.	53
6.1.2	Resultado experimentos con cátodo de Grafito	55
6.1.2.1	Resultados experimento: Exp. #1.....	55
6.1.2.2	Resultados experimentos: Exp. #8, Exp. #10 y Exp. #13	57
6.1.2.3	Resultados experimentos: Exp. #14, Exp. #15 y Exp. #16	59
6.1.2.4	Resultados experimentos: Exp. #18, Exp. #17 y Exp. #19	60
6.1.2.5	Resultados experimentos: Exp. #20, Exp. #21 y Exp. #22	62
6.2	Conclusión Resultados.....	64
6.2.1	Conclusión experimentos con cátodo de Hierro.....	64
6.2.2	Conclusión experimentos con cátodo de Grafito	65
6.2.2.1	Razón molar dosificada.....	65
6.2.2.2	Densidad de corriente.....	66
CAPÍTULO 7: Análisis de Resultados.....		68
7.1	Criterios de análisis	68
7.2	Modelo cinético a partir de data batch	68
7.2.1	Modelo experimento con cátodo de Grafito.....	69
7.2.2	Modelo experimento con cátodo de Hierro.....	70
7.3	Validación de Resultados	71

7.3.1	Validación experimentos con cátodo de Hierro	71
7.3.2	Validación experimentos con cátodo de Grafito.....	72
CAPÍTULO 8: Conclusión y Recomendaciones.....		75
8.1	Conclusiones.....	75
8.2	Recomendaciones	76
Referencias		78
Anexos.....		84

Índice de Figuras

Fig. 2—1 Generación de aguas residuales, y planta de tratamiento de fenoles	8
Fig. 2—2 Planta de tratamiento de fenoles, ENAP refinería Aconcagua	9
Fig. 4—1 Montaje experimental reactor electrocoagulación	40
Fig. 4—2 Reactor montado en laboratorio	41
Fig. 4—3 Montaje experimental Fuente de poder e inversor de polaridad.....	42
Fig. 6—1 Corrida experimental: Exp. #3, Exp #4 y Exp. #5.....	51
Fig. 6—2 Corrida experimental: Exp. #2, Exp #6 y Exp. #7.....	53
Fig. 6—3 Corrida experimental: Exp. #11, Exp #12 y Exp. #9.....	55
Fig. 6—4 Corrida experimental: Exp. #8, Exp #10 y Exp. #13.....	58
Fig. 6—5 Corrida experimental: Exp. #14, Exp #15 y Exp. #16.....	60
Fig. 6—6 Corrida experimental: Exp. #18, Exp #17 y Exp. #19.....	62
Fig. 6—7 Corrida experimental: Exp. #20, Exp #21 y Exp. #22.....	64
Fig. 6—8 Efecto densidad de corriente, electrocoagulación con cátodo de hierro y peróxido de hidrogeno.	65
Fig. 6—9 Efecto razón molar dosificada, electrocoagulación cátodo de grafito y peróxido de hidrógeno	66
Fig. 6—10 Efecto densidad de corriente, electrocoagulación cátodo de grafito y peróxido de hidrógeno	67

Fig. 7—1 Ajuste datos experimentales al modelo de adsorción, experimentos con nanopartículas y peróxido de hidrógeno	69
Fig. 7—2 Ajuste datos experimentales al modelo de adsorción, experimentos con disolución anódica y aire	70
Fig. 7—3 Desviación porcentual entre datos experimentales y predichos por el modelo, experimentos con nanopartículas y peróxido de hidrógeno.....	71
Fig. 7—4 Concentración experimental vs concentración modelo, experimentos con nanopartículas y peróxido de hidrógeno	72
Fig. 7—5 Desviación porcentual entre datos experimentales y predichos por el modelo, experimentos con disolución anódica y aire.....	73
Fig. 7—6 Concentración experimental vs concentración modelo, experimentos con nanopartículas y peróxido de hidrógeno	74

Índice de Tablas

Tabla 3—1 Flujo iones ferrosos	20
Tabla 3—2 Razón Peróxido Hidrógeno y Ion Ferroso utilizados.....	22
Tabla 3—3 Flujo Peróxido de Hidrógeno Electrocoagulación por disolución anódica	22
Tabla 3—4 Flujo Peróxido de Hidrógeno Electrocoagulación por nZVI	23
Tabla 3—5 Dosis de Hierro en distintos tratamientos de abatimiento Selenio.....	25
Tabla 3—6 Potencial de Nernst para cada experimento realizado.....	28
Tabla 3—7 Sobrepotencial para cada experimento realizado.....	29
Tabla 3—8 Potencial Óhmico para cada experimento realizado.....	30
Tabla 3—9 Potencial requerido para experiencia.....	31
Tabla 4—1 Dimensiones Reactor y Electroodos	39
Tabla 5—1 Electrocoagulación cátodo hierro, réplica	45
Tabla 5—2 Electrocoagulación cátodo hierro, variación densidad corriente	45
Tabla 5—3 Electrocoagulación cátodo grafito, variación razón molar nanopartículas.....	46
Tabla 5—4 Electrocoagulación cátodo grafito, variación densidad corriente	46
Tabla 6—1 Condiciones operacionales, inicial y final Exp. #3, Exp #4 y Exp. #5.....	50
Tabla 6—2 Condiciones operacionales, inicial y final Exp. #2, Exp #6 y Exp. #7.....	52
Tabla 6—3 Condiciones operacionales, inicial y final Exp. #11, Exp #12 y Exp. #9	54
Tabla 6—4 Condiciones operacionales, inicial y final Exp. #1	56

Tabla 6—5 Condiciones operacionales, inicial y final Exp. #8, Exp #10 y Exp. #13	57
Tabla 6—6 Condiciones operacionales, inicial y final Exp. #14, Exp #15 y Exp. #16	59
Tabla 6—7 Condiciones operacionales, inicial y final Exp. #18, Exp #17 y Exp. #19	61
Tabla 6—8 Condiciones operacionales, inicial y final Exp. #17, Exp #19 y Exp. #22	63

Nomenclatura

a	Actividad ion en solución.
C	Concentración, [molL ⁻¹].
d	Distancia entre electrodos, [mm].
E^0	Potencial estándar, [V].
E_{ernst}	Potencial Nernst, [V].
E_{over}	Sobrepotencial, [V].
E_{ohm}	Potencial Óhmico, [V].
$E_{cátodo}, E_{ánodo}$	Potencial cátodo, ánodo, [V].
F	Constante de Faraday 96.486 [Cmol ⁻¹]
F_i	Flujo reactivo, [ml min ⁻¹]
i	Corriente, [A].
k	Conductividad eléctrica [mS mm ⁻¹]
k_g	Constante cinética global [min ⁻¹]
K_i	Constante de equilibrio
N_i	Moles del elemento i [mol]
O_i	Concentración de producto en una reacción [molL ⁻¹]
$PM(i)$	Peso molecular, [grmol ⁻¹]

R_i	Concentración de reactantes, [molL ⁻¹]
R	Constante de los gases ideales, 8,314 [Jmol ⁻¹ K ⁻¹]
RM	Razón molar, [mol Fe mol ⁻¹ Se ⁻¹]
<i>Razón</i>	Razón Peróxido hidrógeno y iones ferrosos, [gr H ₂ O ₂ gr ⁻¹ Fe ⁺²]
r_i	Velocidad de reacción compuesto i, [molL ⁻¹ min ⁻¹]
t	Tiempo, [min]
T	Temperatura, [K]
z	Electrones transferidos, [--]

Letras griegas

ρ	Densidad, [gr ml ⁻¹]
φ	Coefficiente estequiométrico reactante o producto, [--]

Subíndices

eq	Equilibrio químico
A	Referido al reactivo limitante o de importancia
g	Global, constante cinética.
0	Inicial, concentración.

CAPÍTULO 1: Introducción

1.1 Importancia del problema

Una de las principales actividades industriales en Chile, es la industria de la minería, especialmente, la minería del cobre. Para el año 2014, esta industria generó cerca de 5.749 miles de toneladas de cobre fino. Por otro lado, la industria de la refinación de petróleo, es un rubro que depende netamente de las importaciones. Para el año 2014, se importaron cerca de 10 millones de metros cúbicos de petróleo crudo [1].

En ambos tipos de industrias, se requiere del procesamiento de materias primas (minerales de cobre, petróleo crudo) para la obtención de sus productos principales, como lo es el cobre fino, en la industria minera, o los distintos tipos de combustibles, en la industria del petróleo. En ambos procesos productivos, las materias primas contienen diversas trazas de metales pesados, tales como mercurio, plomo, cromo, cadmio, entre otros; u otros tipos de metaloides como lo es el selenio; que por los grandes volúmenes procesados, o por el proceso de refinación (en ambos casos), estos elementos se concentran.

Por tanto, se requiere de métodos efectivos para remover las diversas especies químicas de las aguas residuales generadas. Para el caso de los riles generados en una planta de limpieza de gases, en la industria del cobre, se dispone de procesos físicos y químicos, por medio del uso de lechada de cal y sales de hierro, para la precipitación y abatimiento de los contaminantes. Por otro lado, para los riles generados en la refinación del crudo, se utiliza tratamientos químicos y biológicos para la remoción de cianuros, metales y materia orgánica, respectivamente. Existen otros métodos efectivos para la remoción de estos metales (ver

sección 2.2), como lo son la co-precipitación con sales de hierro o aluminio, intercambio iónico, entre otros.

Otro método que se alza como una alternativa tecnológica promisoría, es la electrocoagulación. Este es un método electroquímico, que se basa en la generación de un precipitado insoluble, que adsorbe a los contaminantes, y evita la adición de especies químicas adicionales al proceso.

El presente estudio experimental, se basa en el uso de la tecnología de electrocoagulación, como tema central.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo principal

Verificar la electrocoagulación como un proceso tecnológico alternativo y técnica pionera, para la remoción de Selenio desde aguas residuales provenientes de una refinería de petróleo crudo, utilizando nanopartículas de hierro y disolución anódica.

1.2.2 Objetivos Secundarios

- i) Estudiar la eficiencia de tres diferentes tipos de electrocoagulación: 1) Disolución anódica y uso de H_2O_2 , 2) Disolución anódica y uso de O_2 , o 3) Uso de nanopartículas de hierro y uso de H_2O_2 ; para evaluar la remoción de Selenio.
- ii) Determinar los valores óptimos de las principales variables involucradas en la electrocoagulación, tales como: densidad de corriente, razón molar de nanopartículas de hierro, tiempo de tratamiento y pH, para maximizar la remoción de Selenio.
- iii) Establecer un modelo cinético que gobierna el proceso de remoción de selenio, para dar una representación fenomenológica al proceso en estudio; y encontrar los parámetros cinéticos que lo representen.

CAPÍTULO 2: Antecedentes Generales

2.1 Selenio

2.1.1 El elemento

El Selenio (Se) es un elemento que se encuentra ubicado en el grupo VI, periodo 4 de la tabla periódica, y corresponde a un elemento no metálico. Tiene un peso atómico de 78,96 [g mol^{-1}], y un número atómico de 34. Es insoluble en agua y alcohol, y ligeramente soluble en disulfuro de carbono.

2.1.1 Especies químicas

El Selenio existe en el medio ambiente bajo cuatro estados de oxidación (+6, +4, 0 y -2) y varias formas orgánicas. Oxianiones como el Selenato (SeO_4^{2-}) y selenito (SeO_3^{2-}), son las formas más comunes en sistemas con presencia de oxígeno [16]. Selenio elemental (Se^0) y Selenide (Se^{-2}), son sólidos de baja solubilidad [17]. De estas especies químicas, las más comunes y termodinámicamente estable, son el Selenato y Selenito [13]. El estado completamente oxidado, el Selenato, puede presentarse como biselenato (HSeO_4^{-1}) y posee un pKa de 1,7. De igual forma, el Selenito puede estar como ácido débil (H_2SeO_3 , HSeO_3^{-1}), dependiendo del pH de la solución con un pKa de 2,64 y 8,4, respectivamente [13].

2.1.2 Usos

Los minerales de selenio no se encuentran en cantidad suficiente como para tener utilidad, por lo que se obtiene del tratamiento de barros anódicos producidos en la etapa de

Electro refinación de minerales sulfurados de cobre. Dependiendo de la especie de selenio que se trate se puede utilizar en diversas aplicaciones como [5]:

- En la fabricación de dispositivos fotoeléctricos (el selenio gris conduce la electricidad, y esta varía con la luminosidad)
- Como colorante en la fabricación de vidrios, barnices y esmaltes (Selenio rojo o seleniuro de sodio).
- Como decolorante del vidrio, ya que neutraliza el matiz verdoso producido por compuestos ferrosos.
- Como aditivo en la fabricación de caucho para aumentar la resistencia al desgaste.
- Como insecticida (Selenato de sodio).
- Como aditivo en la fabricación de productos dermatológicos como: productos anticaspa, contra el acné, etc. (Sulfuro de selenio).

2.1.3 Toxicidad

Es un nutriente esencial en un rango de 60 a 135 [ppb] [12], pero el margen entre la dosis óptima nutricional y una potencialmente tóxica, es muy estrecha [13]. Cantidades excesivas de Selenio puede generar problemas de reproducción y un incremento de defectos de nacimientos [14], además, puede generar problemas a la piel, problemas gastrointestinales y daño al sistema nervioso central [15].

2.1.4 Fuentes de emisión

Selenio en la atmósfera se encuentra fundamentalmente en forma de partícula en suspensión, que forma un fino aerosol, y es emitido principalmente por la erosión de rocas y suelos. Por acción de la actividad industrial, el selenio puede ser encontrado en efluentes de

plantas termoeléctricas, refinerías de crudo, en la combustión de combustibles fósiles y refinerías de metales [13]. Las principales fuentes emisoras de Selenio producto de la actividad humana, son la agricultura y la combustión de combustibles fósiles [18].

2.2 Alternativas tecnológicas

Existen diversos métodos para el tratamiento de metales pesados y metaloides, como lo son el Arsénico, Cromo, Selenio, entre otros. Además de la electrocoagulación, los métodos más utilizados para la remoción de Selenio desde aguas residuales, son:

- Precipitación como Selenio elemental. Hierro cero Valente puede ser usado para remover Selenio desde aguas por medio de la reducción de los Oxianiones del selenio. Sin embargo, este método no es efectivo para la remoción de Selenato, alcanzando tan sólo un 87% de remoción [4], [5].
- Co-precipitación con hidróxidos de hierro o de aluminio. Estos métodos son eficiente a pH 7 o menores, y son solamente efectivos con el Selenito (SeO_3^{2-}) [6].
- Adsorción de selenio por medio de minerales adsorbentes, como la alúmina activada, hidróxido de hierro, aluminio y magnesio, entre otros. Estos métodos son efectivos sólo para el Selenito y no son utilizados para tratar aguas con contenido de Selenato (Se^{+6}) [7].
- Reducción fotocatalítica de los aniones del selenio, como lo es el Selenito y Selenato, hasta selenio elemental; por medio de radiación ultra violeta en lámpara de TiO_2 [8].
- Proceso de intercambio iónico. Este proceso es eficiente para tratar al Selenato [9].

- Procesos biológicos. Reducción bacteriana de especies del selenio (Se^{+4} y Se^{+6}) hasta selenio elemental (Se^0), requiere de largos tiempos operacionales y equipos de gran tamaño [4], [9].
- Extracción por solventes. Este método es altamente eficiente y selectivo, sin embargo, requiere de equipos altamente complejos y costosos [10].
- Métodos electroquímicos usando cátodos solubles. Es uno de los procesos utilizados en la presente investigación, y se basa en la generación de un precipitado insoluble que adsorbe las especies químicas del Selenio. Presenta la desventaja de altos costos operacionales [9], [10].

2.3 Proceso Actual

El proceso de refinación de petróleo crudo, está compuesto de tres etapas: Separación (fraccionamiento), conversión, y purificación. La etapa de fraccionamiento, consiste en separar los diversos tipos de compuestos del crudo en una torre de destilación, de acuerdo a sus puntos de ebullición y peso específico. La conversión, consiste en transformar los compuestos del petróleo, que provienen de la etapa de fraccionamiento, en otros de mayor valor agregado por medio de reacciones químicas y uso de catalizadores. Finalmente, la purificación de los productos, donde se eliminan impurezas y se realizan procedimientos físicos o químicos para cumplir las diversas especificaciones exigidas.

De las distintas etapas de conversión y purificación, se generan diversos subproductos como las aguas ácidas. Estas aguas son enviadas a la unidad de strippers, SWS (sour water strippers), unidad que tiene el propósito de eliminar el ácido sulfhídrico y el amoníaco, a través de la desorción de los gases, mientras que las aguas generadas son enviadas a la planta de

fenoles. Unidades que alimentan esta planta son: Planta de isomerización, planta de hidrotratamiento de nafta, reformación continua, planta de hidrocracking, y planta de mild hidrocracking [16].

De igual forma, la planta de desodorización, que tiene por objetivo eliminar los compuestos azufrados, alimenta a la planta de tratamiento de efluentes, sin embargo, los riles generados en esta unidad no son alimentados en forma continua a la planta de efluentes, pues generan pérdida de eficiencia en el tratamiento [17]. Por otro lado, las aguas aceitosas generadas en el complejo cocker, de igual forma, son alimentadas a la planta de tratamientos de fenoles.

Un esquema general de los puntos de generación de las aguas ácidas, aguas aceitosas y el tratamiento de los riles, se muestra en la Fig. 2—1.

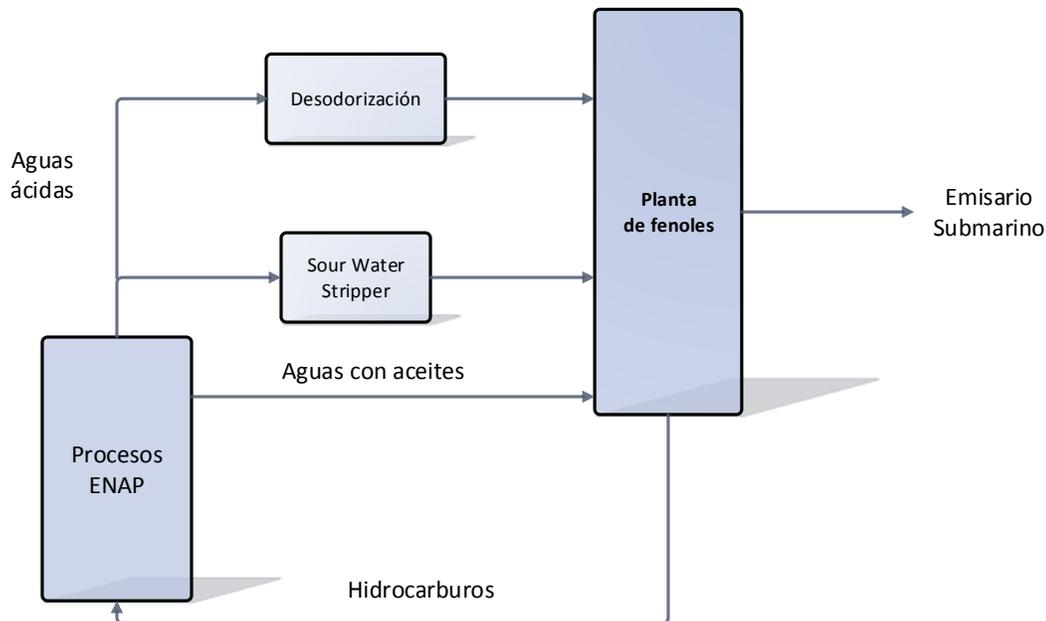


Fig. 2—1 Generación de aguas residuales, y planta de tratamiento de fenoles

ENAP refinерías Aconcagua, en su planta de tratamiento de aguas, procesa las aguas residuales provenientes del Cocker y de Strippers, y está diseñada para eliminar, principalmente, grasas o aceites, cianuros, fenoles y material biológico presentes en el RIL.

En la Fig. 2—2 (ver más adelante) se muestra las etapas presentes en la planta de tratamiento de fenoles, de ENAP refinерías Aconcagua.

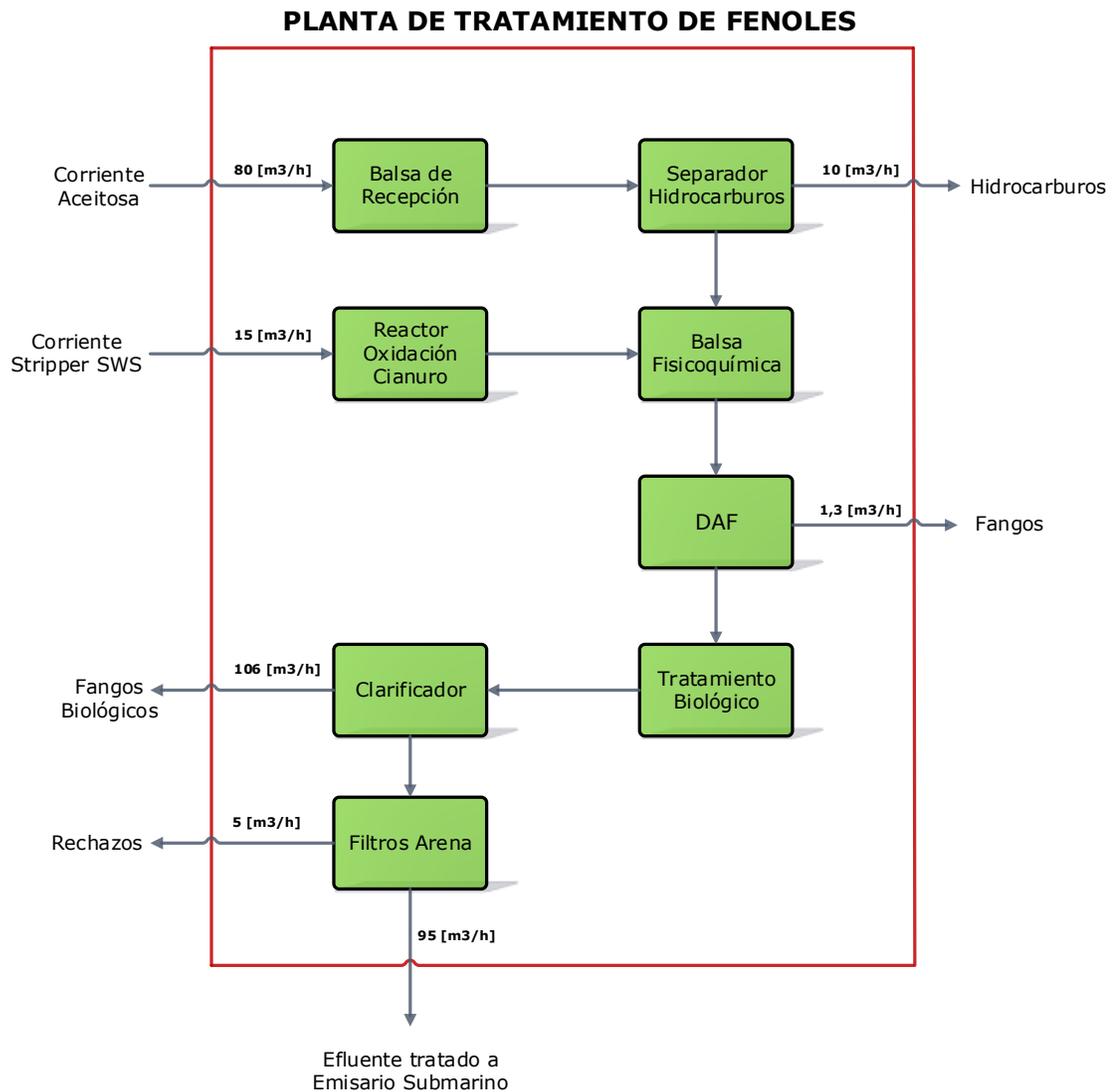


Fig. 2—2 Planta de tratamiento de fenoles, ENAP refinерía Aconcagua

Las etapas, se describen a continuación:

- **Tratamiento de aguas con hidrocarburos:** Es un tanque provisto de células lamelares que permiten la coalescencia de micro gotas e hidrocarburos libres. Posteriormente, éstos son retirados por la parte superior del equipo y enviados al tanque de recuperación de hidrocarburos, fuera de los límites de la planta de tratamiento. Tiene una capacidad para tratar 90 [m³h⁻¹].
- **Tratamiento de cianuros:** El tratamiento de cianuros, está basado en la oxidación a cianatos, en medio alcalino (pH 10), para su posterior oxidación a dióxido de carbono (CO₂) y amoníaco (NH₃). El reactor tiene una capacidad de tratamiento de 45 [m³h⁻¹].
- **Homogenización:** Mezcla las aguas, provenientes del tratamiento de aguas con hidrocarburo, libres de hidrocarburos, y las aguas provenientes del reactor de eliminación de cianuros. La mezcla de debe realizar a pH neutro, y se mantiene constantemente agitada, para evitar la sedimentación de sólidos. Posee una capacidad de 650 [m³].
- **Tratamiento físico químico de Flotación:** En este equipo se busca eliminar los sólidos en suspensión y restos de hidrocarburos y aceites que estén emulsionados. Los sólidos y aceites flotados, so enviados a una tolva de recepción y el clarificado es enviado al tratamiento biológico. Tiene una capacidad de tratamiento de 125 [m³h⁻¹].
- **Tratamiento biológico:** En esta etapa se elimina la materia orgánica, fenoles y restos de cianuros que no fueron eliminados en tratamientos previos. La carga inicial de contaminantes es de 750 [mgL⁻¹] de DQO, y 380 [mgL⁻¹] de DBO₅, para conseguir un valor de 30 [mgL⁻¹] de DBO₅. El reactor es operado a una temperatura de 25 a 35 [°C],

y se suministra fósforo y nitrógeno, necesario para el crecimiento bacteriano y degradación de los contaminantes. Posee una capacidad de 1.500 [m³].

- **Clarificador de agua tratada:** Tiene por objetivo separar el agua tratada, que va al proceso de filtración y la recirculación del sedimentado al tratamiento biológico. Tiene una capacidad de tratar 95 [m³h⁻¹], a una velocidad de ascenso de 0,6 [mh⁻¹].
- **Filtración terciaria y control:** El agua es filtrada en filtros de arena para eliminar restos suspendidos de gran tamaño. Posteriormente, se realiza un monitoreo en línea para verificar el cumplimiento de las normas medio ambientales. Posee una capacidad de 125 [m³h⁻¹].

2.4 Normativa de Protección Ambiental

ENAP Refinerías Aconcagua realiza sus descargas de aguas tratadas mediante un emisario submarino en el litoral de la comuna de Con-Con. Por tanto, la norma atingente corresponde al Decreto Supremo 90, tabla n°4: “*Límites máximos permitidos para la descarga de residuos líquidos a cuerpos de agua marinos dentro de la zona de protección litoral*”, establece que el límite máximo permisible de descarga es de 0,01 [mgL⁻¹] de Selenio total [19].

La agencia de protección al medio ambiente, EPA (por sus siglas en inglés), ha fijado como límite máximo de Selenio, en aguas con destino para el consumo humano, 0,01 [mgL⁻¹] [20].

Por otro lado, el análisis para Selenio total se establece en la NCh 2313/30 of. 99 “*Método de espectrofotometría de absorción atómica por generación continua de hidruros*” [19].

CAPÍTULO 3: Antecedentes Teóricos

En esta sección se presentan las principales reacciones involucradas en la remoción de Selenio, mediante electrocoagulación, y las principales variables que afectan al proceso, tales como: densidad de corriente, pH, peróxido de hidrógeno, entre otras. Además, del modelo fenomenológico que rige al proceso.

3.1 Principios de Electrocoagulación

3.1.1 Mecanismos de reacción

Para remediar un RIL mediante la técnica de electrocoagulación, se deben formar los óxidos de hierro (HFO, por sus siglas en inglés), los cuales adsorben la mayor cantidad de contaminantes metálicos presentes en el agua. En ésta sección se presentan los posibles mecanismos para remover el Selenio presente en el RIL, desde la generación de los HFO, reacciones intermedias, y, finalmente, la adsorción del metal con su consecuente precipitación.

1. Generación de iones Ferrosos

El aporte de los iones ferrosos (Fe^{+2}) a la solución, se realiza por medio de disolución anódica de un electrodo metálico de hierro, o por el uso de nanopartículas de hierro (nZVI) y el empleo de electrodos de grafito.

La reacción anódica involucrada:



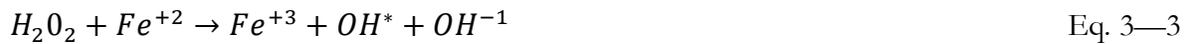
Mientras que la reacción catódica es:



2. Reacciones de oxidación

Dependiendo del medio oxidante utilizado en la electrocoagulación, habrá distintas reacciones de oxidación.

El uso de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), generará el reactivo de Fenton (sólo se consideran las principales reacciones), con el cual los iones ferrosos (Fe^{+2}) son oxidados a iones férricos (Fe^{+3}):



Para el caso del uso de oxígeno (absorbido desde el aire), la reacción de oxidación (en medio ácido) para generar los iones férricos:



3. Formación de óxidos de hierro (HFO)

La reacción que describe este proceso es:



4. Reacciones de óxido- reducción del Selenio

Las especies químicas del Selenio presentes en el RIL, dependerá del origen de éste, el pH de operación, y la corriente o voltaje aplicado. Las principales especies son el Selenato (SeO_4^{2-}), el Selenito (SeO_3^{2-}), Biselenito (ácido débil, HSeO_3^{2-}), o selenio elemental (Se^0).

Las semi-reacciones involucradas (catódicas) para la reducción del Selenato, son [21], [22]:



Otras reacciones similares:



Por otro lado, las semi- reacciones anódicas (posibles), son:



5. Adsorción del metal por los HFO

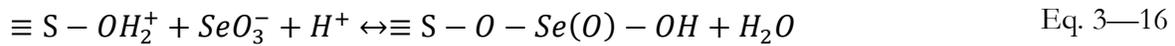
La adsorción de Selenio en óxidos metálicos se puede representar, en forma genérica, mediante la siguiente ecuación [23]:



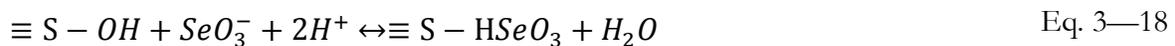
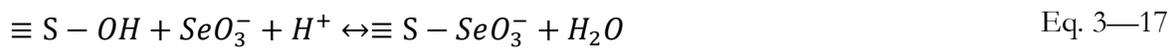
Dependiendo del pH de la solución, los sitios activos de los HFO pueden ganar o perder un protón. Para medio ácido, el mecanismo de protonación y posterior adsorción del selenio, se presenta en las ecuaciones Eq. 3—15 a Eq. 3—19.



Dónde $\equiv S - OH$ representa la superficie activa de los óxidos de hierro con el ligando del grupo hidroxilo ($-OH$). Por tanto, la adsorción del selenio se debe a la atracción entre el H^+ (alta densidad de carga e inestable) y el Selenito de carga opuesta ($-$). La reacción se presenta en la Eq. 3—16.

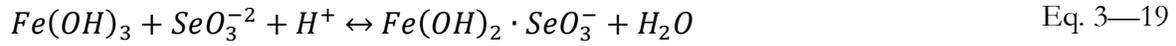


Otros mecanismos aceptados para adsorción de especies aniónicas del Selenio, tales como el Selenito (SeO_3^{2-}), o el Biselenito ($HSeO_3^{-1}$), es por intercambio de ligando en la superficie de los óxidos de hierro [13]:



Dónde $\equiv S - OH$ es la superficie activa de los HFO, $\equiv S - SeO_3^-$ y $\equiv S - HSeO_3$ son las especies del Selenio adsorbidas.

En resumen, la adsorción de Selenio se puede representar mediante la siguiente reacción Eq. 3—19:



En la reacción solamente un Selenito es adsorbido por los HFO, debido a que estos son de un gran tamaño, y se presenta un impedimento estérico la adsorción de otras moléculas.

3.1.2 Pasivación de Ánodos

La pasivación de ánodos se produce por la formación de una capa de iones no reactivos, que impide la disolución anódica de algunos metales [24]. Esta pasivación se produce al aplicar densidades de corrientes altas (o voltajes altos) en la celda electroquímica, ya que genera una tasa alta de generación de iones ferrosos (Fe^{+2}) o férricos (Fe^{+3}) y, por tanto, la generación de iones hidroxilos (OH^-) que migran hacia el ánodo. Con estos iones se generan los precipitados de hidróxidos de hierro (HFO), que se adhieren a la superficie de los cátodos, al igual que los otros iones, impidiendo la circulación de la corriente por la celda (operación con electrodos de grafito), o la disolución anódica del electrodo (operación con electrodos de hierro) [23], [11].

Para evitar la pasivación de ánodos, se invierte la dirección de la corriente, utilizando un inversor de polaridad. Con lo anterior, el cátodo para a ser el ánodo y viceversa.

Las principales ventajas de invertir la dirección de la corriente, son:

1. Cuando se emplean electrodos de hierro, ambas placas se consumen de igual forma [11], [23].
2. Con éste mecanismo se evita la formación de una capa de iones (Fe^{+3} , Fe^{+2} , OH^- , $Fe(OH)_3$) en la superficie de los electrodos, que afecte a la remoción de Selenio [11].

3.1.3 Influencia del pH

La principal especie química que adsorbe los metales pesados u oxianiones del Selenio, son los hidróxidos de hierro, HFO, y su efectividad variará según el pH de operación y las especies químicas del selenio presente.

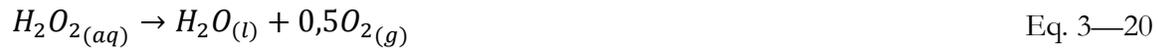
Los HFO son escasamente solubles en un rango de pH entre 4 y 6 ($K_{ps}=10^{-38}$). A pH muy ácidos, los HFO son solubles, por tanto, se favorece la reacción de reducción de Fe^{+3} a Fe^{+2} , disminuyendo la cantidad de HFO disponibles (menor superficie de adsorción) [21], [25], [26].

Dependiendo del estado de oxidación del Selenio, o de su especie química presente en el agua a tratar, se han encontrado valores óptimos de pH para su abatimiento. Para el Seleniocianato, $SeCN^{-}$, y para el Selenito, SeO_3^{-2} , en un rango de pH moderadamente ácido (4,5 a 6,5) ha sido efectiva la remoción por adsorción en los HFO, generados por disolución anódica [27], [24]. Con el uso de nanopartículas de hierro, nZVI, la tasa remoción de Se^{+4} y Se^{+6} , aumenta decreciendo el pH hasta 4 [17], [24]. Sin embargo, el Selenato (Se^{+6}), a pH levemente ácidos y tratados con sales de hierro, algunos autores han reportado remociones bajas (~10%) [6], [17].

Para pH básicos, en un rango de 7,8 a 10,0; la adsorción de Selenio (Se^{+4} , Se^{+6}) no fue observada, empleando disolución anódica o nanopartículas de hierro [10]. A pH levemente ácidos, la adsorción de aniones tienen lugar en superficies de carga positiva, debido a que los sitios activos se encuentran fuertemente protonados [13]; al aumentar el pH a valores básicos (sobre 8,0), el potencial zeta se torna negativo, por lo que los sitios activos de adsorción,

ahora, se repelen con los Oxianiones del Selenio, disminuyendo la eficiencia de remoción [10], [13].

En cuanto al peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , en un medio básico, presenta una acelerada descomposición catalizada por el hierro (Eq. 3—20). Como consecuencia, el reactivo de Fenton no se genera [23], [25].



Con los antecedentes expuestos, se fija un pH de operación de 5, que es un punto medio entre los rangos reportados como óptimos para el abatimiento de Selenio.

3.1.4 Densidad de Corriente

La corriente que se hace circular por una celda electroquímica por unidad de área de los electrodos sumergidos en ella, se denomina densidad de corriente. Es uno de los parámetros operacionales más importantes, y con ella se puede regular la dosis de coagulante que es añadido al RIL, la tasa de generación de burbujas (producción de hidrógeno), y el tamaño y crecimiento de los flóculos generados [28].

Estudios de abatimiento de Arsénico y Antimonio, mediante electrocoagulación, muestran que al aumentar la densidad de corriente, aumenta proporcionalmente la tasa de remoción de estos metales pesados, disminuyendo el tiempo de tratamiento [28], [29], [30]. Sin embargo, no necesariamente se mejora la eficiencia de remoción, alcanzado iguales porcentajes de abatimiento en periodos más prolongados de tratamiento [26], [31].

La densidad de corriente a aplicar, dependerá de la concentración inicial de contaminantes que presente el RIL a tratar. Tratamientos de remoción de Arsénico, cuya

concentración (baja) va desde 1 [mgL⁻¹] hasta 440 [mgL⁻¹], fueron tratados con densidades de corriente entre los 6,5 a 50 [Am⁻²] [9], [28], [31]; por otro lado, los tratamientos con altas concentraciones de Arsénico (entre 3.000 a 5.000 [mgL⁻¹]), fueron tratados con densidades de corrientes entre los 170 a 250 [Am⁻²] [11], [23], [32]. Para el Selenio, cuya concentración inicial estaba entre 2,30 y 90 [mgL⁻¹], fueron tratados con densidades de corrientes entre los 10 a 40 [Am⁻²] [9]. Con lo anterior, se observa una relación directa entre la concentración inicial del contaminante y la densidad de corriente a aplicar.

Se debe evitar que al aplicar altas densidades de corrientes se produzca pasivación de ánodos (ver: sección 3.1.2). Experimentos para la producción HFO mediante disolución anódica, muestran como límite una densidad de corriente de 250 [Am⁻²], antes de que se genere la pasivación y se afecte la eficiencia del proceso [23].

3.1.5 Intervalo de inversión de corriente

Cambiar la dirección de la corriente que se hace circular por la celda electroquímica, evita la formación de una capa de iones sobre el ánodo (óxidos de hierro (HFO) o hidroxilos (OH⁻¹)), que afecta la eficiencia del proceso (ver sección: 3.1.2). Ahora, el tiempo con el que se realiza la inversión, es decir, cuando el ánodo pasa a cátodo y viceversa, no debe ser prolongado, ya que de igual forma se genera la pasivación.

Tratamientos de abatimiento de Arsénico, cuyas concentraciones iniciales van desde los 3.000 [mgL⁻¹] hasta los 5.000 [mgL⁻¹], con densidades de corrientes entre 170 y 250 [Am⁻²], emplearon intervalos de reinversión de corriente entre los 60 [s] a los 120 [s] [11], [23], [32].

Con lo anterior, aplicará una inversión de polaridad de 60 [s], debido a que se utiliza una concentración de contaminante menor (0,30 [mgL⁻¹]) y menores densidades de corriente (hasta 200 [Am⁻²]).

3.1.6 Flujo de iones ferrosos

Cuando se aplica una corriente a una celda electroquímica, y se emplean electrodos de hierro, se genera la disolución anódica de éste. Es decir, el hierro, Fe⁰, pasa a la solución como Fe⁺². Mediante la ley de Faraday, se puede estimar el flujo de iones ferrosos (Fe⁺²) que se aportaran al tratamiento:

$$m(Fe^{+2}) = \frac{iPM(Fe)}{zF} \quad \text{Eq. 3—21}$$

Los experimentos realizados por disolución anódica, se detallan en la sección 6.1.1 (ver más adelante), en donde el flujo de iones ferrosos se detalla en la Tabla 3—1:

Corriente aplicada	A	0,11	1,10	1,69
Flujo ion Fe ⁺²	[gs ⁻¹]	3,24E-05	3,18E-04	4,89E-04
Flujo ion Fe ⁺²	[gmin ⁻¹]	1,94E-03	1,91E-02	2,93E-02

El flujo de iones ferrosos es directamente proporcional a la corriente aplicada, por lo que la razón molar entre hierro y selenio, dependerá de ella.

3.1.7 Dosis de peróxido de hidrógeno

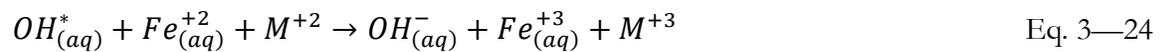
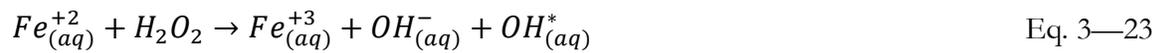
El peróxido de hidrógeno, es una agente oxidante que facilita la formación de los hidróxidos de hierro (HFO), a través del reactivo de Fenton (OH^{*}) [25], [26]. La formación

HFO, que genera que el tratamiento tome una coloración anaranjada, se produce, posiblemente, en tres pasos [26].

1. Corrosión electroquímica del hierro elemental (Fe^0) a iones ferrosos (Fe^{+2}).



2. Oxidación de los iones ferrosos a iones férricos (Fe^{+3}), y generación del reactivo de Fenton.



3. Precipitación de HFO formados.



Electrocoagulación con disolución anódica, ha mostrado que la cantidad óptima de peróxido de hidrógeno a dosificar es de 100 [$mg L^{-1}$], obteniendo una remoción de Selenio del 74,6%. Para una dosificación de 1000 [$mg L^{-1}$], el procesos ha disminuido la eficiencia a cerca de un 50%, adicionalmente, la cantidad de HFO formados solo aumenta un 2%, con respecto a la dosificación anterior (100 [$mg L^{-1}$]) [25]. Otros trabajos han utilizado una dosificación de 300 [$mg L^{-1}$], obteniendo una remoción de Selenio del 98,7% [9]. Ver en la Tabla 3—2 (más adelante) el detalle operacional de cada trabajo descrito anteriormente.

En base a lo anterior, con las dosificaciones óptimas utilizadas, se determinó la razón entre la cantidad de peróxido de hidrógeno y la cantidad total de iones ferrosos aportados en

los tratamientos descritos. Con esta razón, y bajos las condiciones a aplicar en laboratorio, se determinará el flujo de peróxido de hidrógeno a aportar al tratamiento para el abatimiento de Selenio.

Tabla 3—2 Razón Peróxido Hidrógeno y Ion Ferroso utilizados

Ítem	Unidad	[26]	[9]
Recuperación HFO	[%]	74,6%	98,7%
Dosis H ₂ O ₂	[mgL ⁻¹]	100	300
Flujo Fe(+2)	[gL ⁻¹]	1,30E-02	1,89E+00
H ₂ O ₂ Fe(+2) ⁻¹	[g g ⁻¹]	7,68	0,24

Para las electrocoagulaciones en las que se empleen electrodos de hierro (disolución anódica), se debe considerar la corriente aplicada para determinar el flujo de peróxido de hidrógeno. A su vez, para las electrocoagulaciones que utilicen nanopartículas (nZVI), se debe considerar la cantidad de hierro elemental adicionado, para la determinación del flujo.

El flujo que se debería adicionar, según las referencias [9] y [26], para las electrocoagulaciones de disolución anódica, son:

Tabla 3—3 Flujo Peróxido de Hidrógeno Electrocoagulación por disolución anódica

Corriente, [A]	Flujo Fe(+2), [g min ⁻¹]	Flujo H ₂ O ₂ mínimo, [g min ⁻¹]	Flujo H ₂ O ₂ máximo, [g min ⁻¹]	Flujo H ₂ O ₂ (30%) mínimo, [ml min ⁻¹]	Flujo H ₂ O ₂ (30%) máximo, [ml min ⁻¹]
Referencia [26]					
0,11	1,94E-03	1,49E-02	2,99E-02	0,041	0,083
1,10	1,91E-02	1,47E-01	2,93E-01	0,407	0,815
Referencia [9]					
0,11	1,94E-03	4,66E-04	9,33E-04	0,001	0,003
1,10	1,91E-02	4,58E-03	9,16E-03	0,013	0,025

Para el caso de uso de nanopartículas (nZVI), según las referencias [9] y [26]. El flujo de peróxido de hidrógeno a utilizar es:

Tabla 3—4 Flujo Peróxido de Hidrógeno Electrocoagulación por nZVI

Razón molar, [molFe(0) mol ⁻¹ Se ⁻¹]	Fe(0), [g]	Flujo H ₂ O ₂ mínimo, [g min ⁻¹]	Flujo H ₂ O ₂ máximo, [g min ⁻¹]	Flujo H ₂ O ₂ (30%) mínimo, [ml min ⁻¹]	Flujo H ₂ O ₂ (30%) máximo, [ml min ⁻¹]
Referencia [26]					
2.022,55	0,4291	3,30	6,59	9,15	18,31
6.018,15	1,2768	9,81	19,61	27,24	54,47
Referencia [9]					
2.022,55	0,4291	0,10	0,21	0,29	0,57
6.018,15	1,2768	0,31	0,61	0,85	1,70

Flujos cercanos y/o superiores a los 10 [ml min⁻¹] (ver: Tabla 3—4), y por los tiempos de los tratamientos a aplicar, alcanzarían dosificaciones cercanas y/o superiores a los 1.000 [mg L⁻¹]; por tanto son descartados, pues, un exceso de peróxido de hidrógeno limita las áreas disponibles de adsorción de los HFO formados [26]. Para flujos inferiores a 0,1 [ml min⁻¹] (ver: Tabla 3—3), son descartados, puesto que la bureta posee una graduación mínima de 0,1 [ml], y el control de estos flujos sería inestable, otorgando a la experimentación un flujo no constante. Por tanto, los flujos a aplicar estarán en el rango de 0,41 [ml min⁻¹] hasta 0,85 [ml min⁻¹]. Ver en la sección: Anexo A, el procedimiento de cálculo.

3.1.8 Nanopartículas de Hierro

Las nanopartículas de hierro son una suspensión acuosa extremadamente reactiva, de gran área superficial (25 [m²g⁻¹]) estabilizada por un modificador orgánico. La suspensión contiene hierro elemental (Fe⁰), entre un 14% a 18%; Magnetita, Fe₂O₄, entre un 2% a 6%; Carbón, C, entre un 0% a 1%; y, finalmente, agua en un 80%, aproximadamente [33]. No se informa el tipo de estabilizante añadido, que impide que hierro Valente se oxide a otras especies químicas estables.

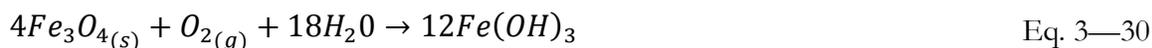
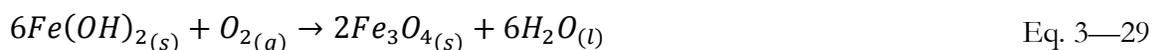
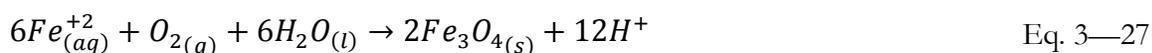
Dado la alta reactividad del hierro Valente, éste puede reaccionar con el oxígeno disuelto, oxidándose hasta magnetita, Fe_2O_4 , una especie química no reactiva. Es por ello, que las nanopartículas de hierro deben ser procesadas tan pronto como sea posible. En caso de almacenarlas, se recomienda mantenerlas refrigeradas a temperaturas ligeramente superiores a 0 [°C], y por ningún motivo congelarlas, porque se produce aglomeración, disminuyendo el área superficial disponible [33].

Además del estabilizante orgánico añadido para evitar la oxidación de las nanopartículas, durante el proceso de síntesis de ellas, se forma una capa de óxido espontáneamente, recubriendo a las nanopartículas (nZVI) que evita su oxidación y mantiene sus propiedades reductoras. Esta capa de óxido es producto de la formación de Lipodocrecita, $FeOOH$ [34].

La corrosión aerobia de las nanopartículas, se muestra en la ecuación [34]:



Una vez oxidadas las nanopartículas, los iones ferrosos formados reaccionan formando Hidróxidos de Hierro (HFO) y otros compuestos oxidados de hierro, como la magnetita:



Otro punto de interés, es conocer la dosificación adecuada de nZVI para el proceso de remoción de Selenio desde el RIL. Estudios anteriores para la remoción de Arsénico, muestran

que con razones molares ($\text{mol Fe mol}^{-1} \text{As}^{-1}$) de 4 [mol mol^{-1}], se alcanza una remoción por sobre el 98% [23]. Sin embargo, para el abatimiento del Selenio, no hay bibliografía relacionada con tratamiento a nivel nano (nZVI) y mediante técnicas de electrocoagulación. Es por ello, que se realizó una búsqueda del espectro de dosificación, en diversos tratamientos de remoción de Selenio:

Tabla 3—5 Dosis de Hierro en distintos tratamientos de abatimiento Selenio

Tipo de tratamiento	razón molar, [mol mol^{-1}]	Eficiencia de remoción, [%]	[Se] inicial, [mgL^{-1}]	pH	Referencia
ZVI	212	97% Se_{total}	10,00	5	[27]
ZVI	424	94% Se_{total}	5,00	5,5	[27]
ZVI	4.465	87% Se_{total}	0,38	5,5	[35]
ZVI	453	84% $\text{Se}(+4)$, 0% $\text{Se}(+6)$	0,312	5,5	[35]
FeCl_3	660	90% $\text{Se}(+4)$, 10% $\text{Se}(+6)$	0,12	6,5	[6]
nZVI	14	99% $\text{Se}(+4)$	12,00	<7	[10]
nZVI	73	99% $\text{Se}(+6)$	12,00	<7	[10]
ZVI	141	99% Se_{total}	10,00	4	[17]
Disolución Anódica	67	99% $\text{Se}(+6)$	7,90	>8	[22]

Es posible observar, que no existe una clara tendencia entre la cantidad de hierro dosificada y la concentración inicial de Selenio, incluso tratamientos similares dosifican cantidades con un orden de magnitud de diferencia.

3.1.9 Efecto de otros contaminantes

La presencia de otras especies químicas, específicamente de Oxianiones, afectan considerablemente la remoción de Selenio, puesto que dichos elementos compiten por los sitios activos de los HFO [6], [24], [35]. Los principales contaminantes que afectan la remoción de Selenio, son: PO_4^{-3} , CO_3^{-2} , SO_4^{-2} , SiO_3^{-2} , entre otros; siendo los que más afectan, los iones

PO_4^{-3} y SO_4^{-2} , alcanzando porcentajes de remoción por bajo el 5% de Selenio en presencia de éstos iones [36].

3.2 Perspectiva electroquímica del proceso

Una pila alcalina, o celda galvánica, transforma la energía obtenida desde una reacción química en movimiento de electrones, que es energía eléctrica. En cambio, una celda electroquímica requiere de una fuente de voltaje externa (aplicación de un potencial), para transformar energía eléctrica en energía química y, de este modo, generar los compuestos necesarios, como lo son los HFO, para remover las sustancias de interés mediante adsorción en ellos [37].

3.2.1 Reacciones del proceso

En el proceso de electrocoagulación, en la celda electroquímica, ocurren reacciones oxidación (ánodo) y de reducción (cátodo) simultáneamente. Las principales semi-reacciones ocurridas en el tratamiento para remover Selenio, son:

Reacción Anódica: Disolución anódica de cátodos de hierro u oxidación de nanopartículas de hierro (nZVI).



Reacción Catódica: Se produce la reducción del ion hidronio (H_3O^+) y del agua (H_2O), en hidrógeno gaseoso (H_2). Pese a que el H_3O^+ genera un pH débilmente ácido al agua residual, se considera al agua en la reacción (se encuentra en exceso).



Por tanto, la ecuación global del proceso electroquímico desarrollado en el tratamiento, que se desea para generar los HFO y remover el selenio, es:



El potencial de la celda, dependerá del pH de operación (ver: Eq. 3—33) y de las concentraciones de las especies químicas involucradas.

3.2.2 Potencial de Nernst

El potencial de Nernst, relaciona el potencial de cada electrodo con la actividad de los iones presentes en la solución:

$$E_{Nernst} = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{\prod a_{O_i}^{\varphi_i}}{\prod a_{R_i}^{\varphi_i}} \right) \quad \text{Eq. 3—34}$$

En soluciones relativamente concentradas existirá interacción inter iónica (solución no ideal), mientras que para soluciones diluidas estas interacciones no se presentan, debido a la gran distancia entre los iones presentes [37]. Por tanto, la ecuación de Nernst se puede expresar en función de las concentraciones de las especies involucradas:

$$E_{Nernst} = E^{*\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{\prod [O_i]^{\varphi_i}}{\prod [R_i]^{\varphi_i}} \right) \quad \text{Eq. 3—35}$$

Considerando la Eq. 3—35, el potencial del ánodo (oxidación del hierro), se puede estimar mediante:

$$E_{\text{ánodo}} = E^{*\circ} - \frac{2,302RT}{zF} \log_{10}([Fe^{+2}]) \quad \text{Eq. 3—36}$$

Para el caso del cátodo, el potencial de éste dependerá del pH al cual se opere (ver: Eq. 3—32), debido a los iones hidroxilos generados. La ecuación de Nernst se puede expresar en función del pH:

$$E_{cátodo} = E^{*o} - \frac{2,302RT}{zF} (2(pH - 14)) \quad \text{Eq. 3—37}$$

Por tanto, el potencial de Nernst en la celda, quedará determinado como la suma de ambos potenciales:

$$E_{Nernst\ celda} = E_{ánodo} + E_{cátodo} \quad \text{Eq. 3—38}$$

En consecuencia, el potencial del ánodo dependerá de la concentración de hierro en el tratamiento (Eq. 3—36), a su vez, el potencial del cátodo dependerá del pH de operación del tratamiento que, para todos los casos, fue de 5 (ver: 5.2 Experiencias). En resumen, para las distintas experiencias, el potencial de Nernst se resume en la Tabla 3—6

Tabla 3—6 Potencial de Nernst para cada experimento realizado

Corriente Aplicada, [A]	0,11	1,10	1,69	2,21
E celda, [V] ¹				
Cátodo Hierro	0,55	1,98	2,82	-
Razón molar 2000	0,75	2,23	-	-
Razón molar 6000	0,52	1,98	-	3,56

3.2.3 Sobrepotencial

Corresponde a la energía que se debe suministrar a la celda, para superar la “energía de activación” que se requiere para que la reacción electrolítica ocurra. Si se desea que la reacción transcurra en forma más rápida, un mayor sobrepotencial se debe aplicar [38].

¹ Los potenciales de Nernst igual a cero, corresponden a experiencias que no se realizaron en la investigación.

La energía de activación requerida, dependerá del material de los electrodos a utilizar y de la densidad de corriente a aplicar a la celda [38]. Para electrodos de grafito y hierro, la ecuación ajustada para predecir el sobrepotencial se presenta en la Eq. 3—39 y Eq. 3—40, respectivamente [38], [39].

$$E_{over} = 0,483i^{0,101} \quad R^2 = 0,9988 \quad \text{Eq. 3—39}$$

$$E_{over} = 0,248i^{0,177} \quad R^2 = 0,9956 \quad \text{Eq. 3—40}$$

Para cada experiencia realizada, el sobrepotencial mínimo requerido para realizar la reacción, se detalla en la Tabla 3—7:

Tabla 3—7 Sobrepotencial para cada experimento realizado				
Corriente Aplicada, [A]	0,11	1,10	1,69	2,21
Sobrepotencial, [V]				
Cátodo Grafito	0,39	0,49	-	0,52
Cátodo Hierro	0,17	0,25	0,27	-

El sobrepotencial indicado como cero (“-”), corresponden a experiencias no realizadas en la investigación.

3.2.4 Potencial Óhmico

Corresponde a la energía necesaria que se debe suministrar a la celda electroquímica, para vencer la resistencia eléctrica que impone el medio acuoso al circuito [39].

$$E_{Ohm} = \frac{id}{k} \quad \text{Eq. 3—41}$$

El potencial Óhmico (Eq. 3—41), evidencia que un RIL de baja conductividad eléctrica (k), operar con altas corrientes (i), o aumentar la separación entre electrodos, requerirá una

mayor energía para vencer dicha resistencia. El potencial para cada experiencia, se detalla en la Tabla 3—8.

Tabla 3—8 Potencial Óhmico para cada experimento realizado

	RIL+ 4 [g] Sal			
Corriente Aplicada, [A]	0,11	1,10	1,69	2,21
Potencial Óhmico, [V]	0,16	1,53	2,36	3,08

Para el RIL proveniente de ENAP refinерías Aconcagua, posee una conductividad eléctrica de 1,141 [mS]. Agregando cuatro gramos de sal, la conductividad del RIL aumenta a 7,420 [mS], lo que se traduce en un 85% menos de potencia requerida para realizar la experiencia.

3.2.5 Polarización por concentración

Se produce cuando una capa de iones sobre los electrodos impide la transferencia de electrones, evitando que se generen las reacciones de oxidación y reducción [23], [39]. Esta capa de iones se genera por diferencia de concentraciones en la solución, o por efectos del campo eléctrico aplicado, genere la movilidad y adherencia de iones sobre los electrodos [37].

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} - \frac{z_i C_i F}{RT} E \quad \text{Eq. 3—42}$$

La Eq. 3—42, indica el flujo de una especie involucrada se debe por efectos de la concentración (de existir una mezcla no homogénea), o por la movilidad de dicha especie bajo la influencia de un campo eléctrico, en caso de que ésta presente carga.

Para el caso de las experiencias realizadas, se asume que el reactor (celda) se comporta como CSTR ideal, por tanto existe un mezclado homogéneo de las especies presentes, con lo

cual se concluye que el efecto de la polarización por concentración es nulo. Es decir, $E_{concentración} = 0 [V]$.

En resumen, de todos los potenciales descritos (ver 3.2.2 a 3.2.5) que intervienen en una celda, la energía a suministrar, mínima, para que la reacción ocurra, es:

$$E_{celda} = E_{Nernst} + E_{over} + E_{Ohm} + E_{concentración} \quad \text{Eq. 3—43}$$

De las experiencias realizadas, el potencial requerido para cada una de ellas se detalla en la Tabla 3—9.

Tabla 3—9 Potencial requerido para experiencia				
Corriente Aplicada, [A]	0,11	1,10	1,69	2,21
E celda, [V]				
Cátodo Hierro	0,55	1,98	2,82	-
Razón molar 2000	0,75	2,23	-	-
Razón molar 6000	0,52	1,98	-	3,27

3.3 Modelo Cinético

Corresponde a una expresión matemática que busca representar al fenómeno en estudio, que, para este caso, represente la remoción de Selenio desde el RIL tratado. Para ello, se expresarán los balances involucrados en el reactor.

3.3.1 Reactor operando en forma discontinua

Las experiencias de laboratorio realizadas, fueron hechas en batch o por lotes. Cabe destacar, que el proceso tiene dos entradas de materiales durante la reacción, que son el peróxido de hidrógeno, empleado como reactivo, y el oxígeno, para la agitación. El balance de materiales del reactor se presenta en la Eq. 3—45.

$$\text{Entrada} - \text{Salida} + \text{Generación} - \text{Desaparición} = \text{Acumulado} \quad \text{Eq. 3—44}$$

$$-r_A V = \frac{dN_A}{dt} \quad \text{Eq. 3—45}$$

Para el balance anterior (Eq. 3—45), el subíndice “A” está referido al reactivo limitante de la reacción, que para el tratamiento realizado corresponde al Selenio. El primer término del lado izquierdo de la Eq. 3—45, corresponde al término de desaparición del reactivo de interés debido al transcurso de la reacción química involucrada, a su vez, el término del lado derecho corresponde a la acumulación del reactivo “A” en el sistema, por unidad de volumen. Otra forma de expresar la ecuación Eq. 3—45, es:

$$\frac{dN_A/V}{dt} = \frac{dC_A}{dt} = -r_A \quad \text{Eq. 3—46}$$

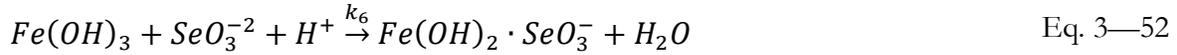
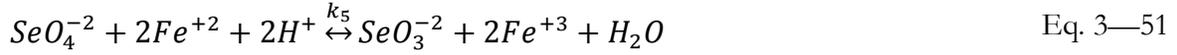
3.3.2 Desarrollo del modelo cinético

El balance de materiales asociados a las experiencias realizadas, y según las ecuaciones que describen y representan al proceso (ver sección: 3.2.1 Reacciones del proceso); se presentan a continuación:

1. Electrocoagulación por nanopartículas y uso de H₂O₂.

Para la electrocoagulación con cátodo de grafito y uso de nanopartículas de hierro, las reacciones involucradas en el proceso (ver sección: 3.1), son:





El balance de materiales de las principales especies químicas involucradas, es (ver desarrollo en la sección: Anexo C):

$$\frac{d[Fe^{+2}]}{dt} = k_1 - 2k_2[Fe^{+2}][H_2O_2] - k_5[SeO_4^{-2}][Fe^{+2}]^2 \quad \text{Eq. 3—53}$$

$$\frac{d[Fe^{+3}]}{dt} = 2k_2[Fe^{+2}][H_2O_2] - k_4[Fe^{+3}] + k_5[SeO_4^{-2}][Fe^{+2}]^2 \quad \text{Eq. 3—54}$$

$$\frac{d[Fe(OH)_3]}{dt} = k_4[Fe^{+3}] - k_6[Fe(OH)_3][SeO_3^{-2}] \quad \text{Eq. 3—55}$$

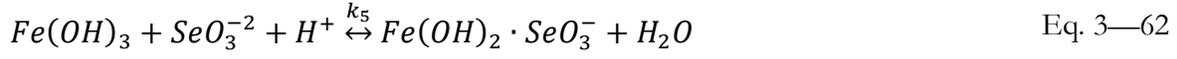
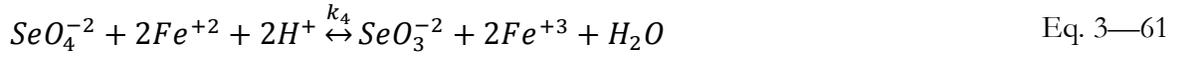
$$\frac{d[SeO_4^{-2}]}{dt} = -k_5[SeO_4^{-2}][Fe^{+2}]^2 \quad \text{Eq. 3—56}$$

$$\frac{d[SeO_3^{-2}]}{dt} = k_5[SeO_4^{-2}][Fe^{+2}]^2 - k_6[Fe(OH)_3][SeO_3^{-2}] \quad \text{Eq. 3—57}$$

2. Electrocoagulación por disolución anódica y uso de O₂ (aire).

Las reacciones involucradas, son (ver sección: 3.2.1 Reacciones del proceso):





Por tanto, el balance de materiales de los principales reactivos es (ver desarrollo en Anexo D):

$$\frac{d[Fe^{+2}]}{dt} = k_1 - k_2[Fe^{+2}] - k_4[SeO_4^{-2}][Fe^{+2}]^2 \quad \text{Eq. 3—63}$$

$$\frac{d[Fe^{+3}]}{dt} = k_2[Fe^{+2}] - k_3[Fe^{+3}] + k_4[SeO_4^{-2}][Fe^{+2}]^2 \quad \text{Eq. 3—64}$$

$$\frac{d[Fe(OH)_3]}{dt} = k_3[Fe^{+3}] - k_5[Fe(OH)_3][SeO_3^{-2}] \quad \text{Eq. 3—65}$$

$$\frac{d[SeO_4^{-2}]}{dt} = -k_4[SeO_4^{-2}][Fe^{+2}]^2 \quad \text{Eq. 3—66}$$

$$\frac{d[SeO_3^{-2}]}{dt} = k_4[SeO_4^{-2}][Fe^{+2}]^2 - k_5[Fe(OH)_3][SeO_3^{-2}] \quad \text{Eq. 3—67}$$

3.3.3 Modelo cinético propuesto

De las reacciones involucradas en el proceso (Eq. 3—47 a Eq. 3—52), la reacción de adsorción del Selenito en la superficie activa de los hidróxidos de hierro es la reacción que gobierna al proceso de remoción. Las otras reacciones no tienen una incidencia directa, por las siguientes razones:

- i) **Cantidad de Peróxido de Hidrógeno:** La cantidad dosificada al sistema es utilizada, principalmente, en la oxidación del ion ferroso (Fe^{+2}) a ion férrico (Fe^{+3}), y no tiene un efecto adverso en la reducción del Selenato a Selenito (H_2O_2 es un

fuerte agente oxidante) como es descrito en la reacción (Eq. 3—51). Adicionalmente, la razón molar dosificada de nanopartículas y peróxido de hidrógeno, fluctúa entre los 5,8 a 11,6 [$\text{mol Fe mol}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2^{-1}$], lo que da cuenta de que siempre se encuentra el ambiente de reacción con un exceso de hierro y con una concentración constante de peróxido de hidrógeno, pues se mantiene su dosificación constante a lo largo de la experimentación.

- ii) **pH del tratamiento:** Por las condiciones medianamente ácidas del reactor (ver sección: 5.2 Experiencias), la reacción de formación de hidróxidos de hierro se encuentra favorecida (Eq. 3—60). Por otra parte, esta especie química presenta una baja solubilidad en sistemas acuosos ($K_{ps} \sim 10^{-38}$). Por otro lado, la reacción de reducción de Selenato a Selenito, de igual forma, se encuentra favorecida en medio ácido.

Por tanto, y como se mencionó anteriormente, la reacción controlante del proceso, es la adsorción del Selenito en la superficie de los cristales de hidróxido de hierro formados en medio ácido.

La adsorción del Selenito en la superficie de los cristales de los hidróxidos de hierro, puede estar gobernada por dos etapas controlantes del proceso [40]:

- i) Por la etapa difusiva, que consiste en el desplazamiento de una especie química hacia la superficie de los cristales de hidróxidos de hierro.
- ii) Por la reacción en la superficie de los cristales adsorción de la especie química de interés, que, para este caso, es el selenito.

Generalmente, la cinética de reacciones químicas sigue un comportamiento según la ley de potencias [41], pero para el caso de una adsorción, viene dada por un gradiente de concentraciones [40]. Por tanto, se asume que el proceso de adsorción es controlado por la fuerza impulsora máxima, que en este caso corresponde a la concentración de Selenito, entre la superficie del cristal y la del seno del fluido. Adicionalmente, se asume que la constante cinética del proceso, corresponde a un valor global, tanto para la cinética de reacción en la superficie, como para la cinética de difusión.

El modelo final propuesto:

$$\frac{dC}{dt} = k_g(C - C_{eq}) \quad \text{Eq. 3—68}$$

Integrando el modelo y expresándolo en forma explícita la concentración:

$$C(t) = (C_0 - C_{eq})e^{-k_g t} + C_{eq} \quad \text{Eq. 3—69}$$

Para la presente investigación, la especie química a la que se le realizó el seguimiento es al Selenato (SeO_4^{2-}), por tanto, el modelo propuesto se simulará en función de los datos experimentales de ésta especie química.

CAPÍTULO 4: Materiales y Métodos

4.1 Materiales y reactivos

4.1.1 *Materiales*

De los materiales requeridos para realizar las experiencias de laboratorio, se detallan en la siguiente lista:

- Botellas de vidrio de 500 [ml], para envío de muestras.
- Vasos precipitados de 1000 500 y 100 [ml].
- Probeta 1 [L].
- Piseta plástica.
- Matraz Kitazato
- Embudo Elenmeyer.
- Cables eléctricos banana- banana, y banana- caimán.
- Papel Filtro, marca Whatman, diámetro 47 [mm], poro 5 [micras].
- Papel Filtro, marca Advantec, diámetro 70 [mm], poro 100 [micras].

4.1.2 *Reactivos*

Los reactivos y materiales utilizados durante las experiencias de laboratorio, se detallan en la siguiente lista:

- RIL proveniente de ENAP Refinerías Aconcagua.
- NaCl o sal mesa.

- Ácido Clorhídrico 37% [VV⁻¹].
- Hidróxido de Sodio 6 [M].
- Peróxido de Hidrógeno al 30% [pp⁻¹].
- Nanopartículas de Hierro, NANOFER 25.
- Agua destilada.

4.2 El Reactor

El reactor utilizado en laboratorio, es un cilindro de acrílico con capacidad 1 [L] de volumen de reacción, operado en forma batch. La carga del RIL, se realiza en forma previa a su puesta en marcha, mediante el vertimiento del líquido desde una probeta de capacidad de 1 [L].

Los electrodos, de grafito o hierro, son circulares y concéntricos con una separación de 10,5 [mm], y un área promedio de 0,011 [m²] (ver Tabla 4—1 Dimensiones Reactor y Electrodo, más adelante). La inyección de aire se realiza mediante un burbujeador cilíndrico, ubicado en la parte inferior del reactor, justo en la separación de ambos electrodos. Además, esta inyección de aire permite dar el mezclado homogéneo a la reacción (mezclado ideal).

La adición del peróxido de hidrógeno, se realiza por goteo desde una bureta, ubicada en la parte superior del reactor. El flujo goteado se reguló entre los 0,5 a 1 [ml min⁻¹], (ver sección: 3.1.7) durante todo el tiempo que tome la reacción.

La adición de nanopartículas (si en la reacción se utiliza electrodo de grafito), se realiza en forma previa a la puesta en marcha del reactor, utilizando una pesa sustancia, y con la ayuda del propio RIL se arrastran las nanopartículas al interior del reactor.

Finalmente, se ajusta el pH inicial, con la utilización de HCl al 37% [VV⁻¹] y NaOH 6 [M], según sea el caso.

Tabla 4—1 Dimensiones Reactor y Electrodo

	Variable	Unidad	Valor
REACTOR	Diámetro externo	cm	10,1
	Diámetro interno	cm	9,6
	Altura	cm	27,0
ELECTRODOS	Diámetro externo	mm	59,0/33,3 (Ext/Int)
	Diámetro interno	mm	54,0/28,5 (Ext/Int)
	Altura	mm	85,0
	Espesor	mm	2,5
	Área	m ²	0,0144/0,0076 (Ext/Int)
	Área Promedio	m ²	0,0110

4.3 Reactor y sus partes

En esta sección se detallan las partes del reactor, además de otros equipos asociados a la operación del mismo.

- **Reactor:** Cilindro de acrílico, en donde se realiza la reacción. Las dimensiones de éste, son detalladas en Tabla 4—1 Dimensiones Reactor y Electrodo.
- **Electrodos de Hierro:** utilizados en experiencias de electrocoagulación, en donde el aporte de iones ferrosos era por disolución anódica.
- **Electrodos de Grafito:** utilizados en experiencias de electrocoagulación, en donde el aporte de iones ferrosos era por adición de nanopartículas de hierro (NANOFER 25).
- **Burbujeador de aire:** Es un anillo con perforaciones, que se ubica en medio de los dos electrodos y permite agitar a la mezcla reaccionante.

- **Bureta:** Utilizada para dosificar el peróxido de hidrógeno, mediante goteo en la parte superior del reactor.
- **Tester:** Utilizado para conocer la corriente que proporciona la fuente de poder y que se hace circular por el circuito.
- **Inversor de polaridad:** Invierte la dirección de la corriente a intervalo de tiempo ingresado por el usuario. En todas las experiencias se usó un tiempo de 60 [s].
- **Fuente de poder:** Proporciona corriente continua, según la requerida por cada experiencia. Marca EXTECH, modelo 382285.
- **pH metro:** Utilizado para ajustar y controlar el pH de las experiencias. Marca ORION, modelo 370.
- **Compresor de aire:** Entrega el flujo de aire requerido para mantener una buena agitación en el reactor.
- **Bomba de vacío:** Requerida para filtrar el RIL tratado, y separar los sólidos del agua tratada.

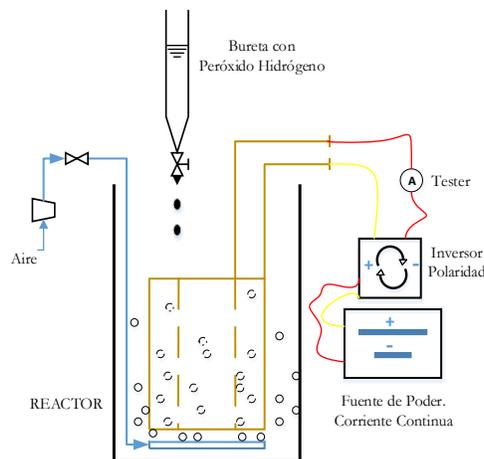


Fig. 4—1 Montaje experimental reactor electrocoagulación

El montaje experimental del reactor de electrocoagulación, con sus partes ya mencionadas, se detalla en la Fig. 4—1 (más atrás).

El reactor montado en laboratorio, se muestra en la Fig. 4—2.



Fig. 4—2 Reactor montado en laboratorio

En la Fig. 4—2 se muestra una experiencia de electrocoagulación usando nanopartículas de hierro, en la que se observa el reactor, la punta de la bureta, desde donde se gotea peróxido de hidrógeno; y las conexiones eléctricas desde el tester (mide la corriente) hacia los electrodos de grafitos. Todo este montaje se realizó bajo campana, debido al fuerte olor del RIL.

La fuente de poder de corriente continua y el inversor de polaridad (encargado de cambiar la orientación de la corriente), se muestran, en su montaje de laboratorio, en la Fig. 4—3.

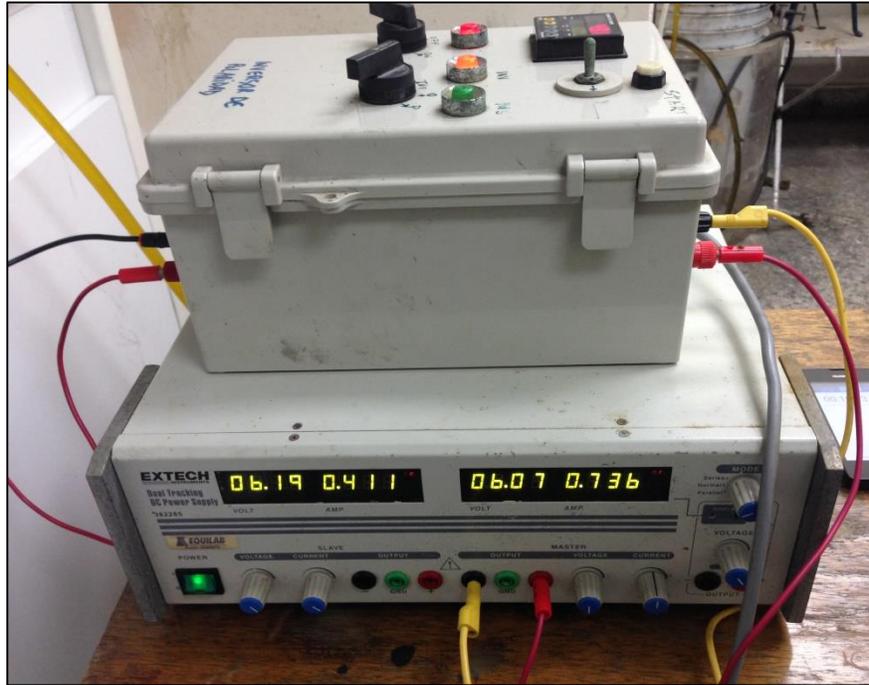


Fig. 4—3 Montaje experimental Fuente de poder e inversor de polaridad.

La Fig. 4—3 muestra la fuente de poder en la parte inferior. Este equipo consta con dos fuentes que se configuraron en forma paralela, y se reguló la corriente desde una de las fuentes, y verificando el valor deseado en el tester conectado en el circuito.

CAPÍTULO 5: Planificación Experiencias

5.1 Bases del diseño del Reactor

Del reactor utilizado en laboratorio, se destacan sus principales características:

- i) **Volumen de reacción:** Se fijó en un volumen de 1 [L] de capacidad, volumen que permita obtener una muestra representativo post experimentación, además, de ser un volumen considerable a escala de laboratorio. Adicionalmente, por las dimensiones de los electrodos utilizados, el reactor otorga un área por unidad de volumen de $0,0110 \text{ [m}^2\text{m}^{-3}\text{]}$.
- ii) **Electrodos concéntricos:** Poseen una separación de 10 [mm] entre ambos, y se ubican al centro del reactor, a una altura de 3,5 [cm] desde el aireador. La separación se diseñó para minimizar la caída de potencial entre ambos electrodos, y otorgar el espacio suficiente para favorecer la mayor circulación de fluido entre ambos.
- iii) **Aireación:** La aireación fue realizada por un burbujeador de vidrio, de diámetro de 43 [mm], lo que permite que éste quede al centro entre ambos electrodos, favoreciendo así el mezclado de la reacción. Con un flujo de 1,5 [lpm], se aseguraba, visualmente, una buena agitación en el reactor.

5.2 Experiencias

En el desarrollo de la investigación, se desarrollaron 22 experimentos batch, para ver el efecto que tenían las principales variables, tales como: tiempo, densidad de corriente y razón molar (cantidad de nanopartículas), en el proceso de electrocoagulación para remover Selenio.

Por lo acotado de las pruebas realizadas, se decidió mantener el pH constante e igual a 5, en todas las experiencias. Éste valor corresponde al valor medio del rango óptimo de pH, para la remoción de Selenio (ver sección: 3.1.3 Influencia del pH).

La electrocoagulación, es una técnica que tiene por objetivo estudiar la factibilidad de remover este metaloide desde un RIL real, por tanto, estudios relacionados con esta técnica, son escasos. Sólo se dispone de información de otros tratamientos, como los utilizados con sales de hierro, o adición de hierro Valente (ZVI, por su sigla en inglés) en reactores agitados, entre otros.

Por lo anterior, se exploraron variables de interés, en las cuales se pudiesen encontrar valores máximos de remoción, comenzando con el tiempo de tratamiento requerido, la densidad de corriente aplicada, y la razón molar de nanopartículas, para la electrocoagulación con cátodos de grafito, según sea el caso.

El tiempo de tratamiento explorado fue de 1 [h], 4 [h] y 6 [h]; la densidad de corriente utilizada fue 10 [Am^{-2}], 100 [Am^{-2}], 150 [Am^{-2}], y 200 [Am^{-2}], y, finalmente, la razón molar estudiada fue 2.000 [mol mol^{-1}] y 6.000 [mol mol^{-1}].

5.2.1 Experiencias de electrocoagulación con cátodo de hierro

Las condiciones de operación de la primera corrida experimental realizada, se detallan en la Tabla 5—1 (ver más adelante).

Tabla 5—1 Electrocoagulación cátodo hierro, réplica

Variable	Unidad	Valor
pH	--	3
Corriente	A	1,69
Densidad Corriente	Am ⁻²	153,42
Razón molar	mol mol ⁻¹	No Aplica
Tiempo	h	1, 4 y 6

Esta corrida experimental, es una réplica de análisis previos realizados a aguas residuales provenientes de la ENAP.

Las otras corridas experimentales, con las condiciones fijadas según la revisión bibliográfica (ver CAPÍTULO 3: Antecedentes Teóricos), son las detalladas en la Tabla 5—2.

➤ **Variación densidad de corriente:**

Tabla 5—2 Electrocoagulación cátodo hierro, variación densidad corriente

Variable	Unidad	Valor
pH	--	5
Corriente	A	0,11 y 1,10
Densidad Corriente	Am ⁻²	10,17 y 99,86
Razón molar	mol mol ⁻¹	No Aplica
Tiempo	h	1, 4 y 6

Estas corridas experimentales, tienen como objetivo ver el efecto de la densidad de corriente en la remoción de Selenio.

5.2.2 Experiencias de electrocoagulación con cátodo de grafito

Las corridas experimentales realizadas, con las condiciones fijadas según la revisión bibliográfica (ver: CAPÍTULO 3: Antecedentes Teóricos), son las detalladas en la Tabla 5—3 y Tabla 5—4 (ver más adelante).

➤ **Variación razón molar nanopartículas:**

Tabla 5—3 Electrocoagulación cátodo grafito, variación razón molar nanopartículas

Variable	Unidad	Valor
pH	--	5
Corriente	A	0,11
Densidad Corriente	Am ⁻²	10,08
Razón molar	mol mol ⁻¹	2.022,55 y 6.018,15
Tiempo	h	1, 4 y 6

Las corridas experimentales realizadas, tienen como objetivo encontrar la razón molar que maximice la remoción de Selenio.

➤ **Variación densidad de corriente:**

Tabla 5—4 Electrocoagulación cátodo grafito, variación densidad corriente

Variable	Unidad	Valor
pH	--	5
Corriente	A	0,11; 1,10 y 2,21
Densidad Corriente	Am ⁻²	10,08; 99,86 y 200,63
Razón molar	mol mol ⁻¹	6.018,15
Tiempo	h	1, 4 y 6

Las corridas experimentales, tienen como objetivo ver el efecto de la densidad de corriente con el uso de nanopartículas.

5.3 Metodología Experimental

En esta sección se detallan todos los pasos que se realizaron durante el desarrollo de la electrocoagulación, desde el montaje del equipo, puesta en marcha y filtrado de la muestra final para análisis.

- 1. Calibración pH metro:** El equipo se calibra en el rango de pH 4 a 7, con soluciones buffer. Debe ser el primer equipo en intervenir, ya que para su uso, deben transcurrir 30 minutos desde la calibración.
- 2. Manejo del RIL:** Se vierte el RIL desde el bidón a un recipiente de menor volumen que facilite su manipulación. Posteriormente, se trasvasija a una probeta de 1 [L], en donde se mide el pH inicial.
- 3. Instalación equipos:** Se realiza el montaje de los equipos eléctricos (fuente de poder e inversor de polaridad), con sus conexiones pertinentes. Se instala la bureta en un soporte universal y se carga con peróxido de hidrógeno.
- 4. Tara de reactivos:** Previo a la puesta en marcha del reactor, se debe pesar 4 [gr] sal común y pesar la cantidad de nanopartículas, según la experiencia.
- 5. Ajuste de pH:** El RIL tratado presenta un pH ligeramente básico, por lo que debe ser ajustado al pH de operación deseado, que para todas las experiencias es 5. Si la electrocoagulación es con cátodos de hierro, el RIL se vierte desde la probeta al reactor, y se ajusta el pH con soluciones (de distinta dilución) de HCl y NaOH; en cambio, si la electrocoagulación es realizada con electrodos de grafito, se vierte el RIL desde la probeta al reactor, procurando arrastrar todas las nanopartículas contenidas en el pesa sustancias, y, finalmente, se procede a ajustar el pH con los reactivos mencionados.
- 6. Puesta en marcha:** Una vez ajustado el pH del RIL a tratar, se introduce el burbujeador, electrodos (hierro o grafito), se ubica el reactor bajo la bureta, y se cierra el circuito con las últimas conexiones eléctricas. El primer paso, se ajusta el flujo de aire 1,5 [lpm] que permita un mezclado homogéneo (evitando salpicar el contenido), se

abre la válvula de la bureta para un goteo de H_2O_2 y se fija la corriente (verificando el valor en el tester). Una vez realizados los pasos anteriores, se cronometra el tiempo.

7. **Control Reactor:** Una vez iniciada la reacción, se debe controlar el pH y el flujo de peróxido de hidrógeno que ingresa al reactor. Para el ajuste del pH, cada 5 o 10 [min] (dependiendo el tiempo total de la experiencia), se corta la corriente circulante (0 [A]) y se introduce el electrodo del pH metro, y, utilizando HCl o NaOH, se controla el pH. Para el caso del flujo de H_2O_2 , se debe mantener un flujo entre los 0,5 a 1 [ml min^{-1}], verificando la diferencia de volumen en la bureta instalada cada 5 o 10 [min].
8. **Detención Reactor:** Una vez cumplido el tiempo de reacción deseado, se procede a cortar el suministro eléctrico, desconectar la manguera de aire, retirar y desmontar la bureta, y sacando desde el interior los electrodos y burbujeador de aire.
9. **Filtración:** Una vez detenido el reactor, se filtra inmediatamente la muestra. Para ello, se filtra, en primera lugar, el agua tratada con un papel filtro de diámetro de poro de 100 [micra], y, posteriormente, un segundo filtrado, con un papel filtro de diámetro de 5 a 7 [micra]. El clarificado o agua tratada, se vierte en un frasco de vidrio de 500 [ml] que se envía a análisis.

Las experiencias de laboratorio siempre fueron realizadas bajo campana y con los implementos de protección personal: capa, gafas y zapatos de seguridad.

CAPÍTULO 6: Resultados

6.1 Presentación Resultados

En la presente sección, se muestran los resultados de los 22 experimentos realizados en forma batch, para la remoción de Selenio mediante electrocoagulación, desde una RIL proveniente de la refinería ENAP Aconcagua. El RIL utilizado, para todas las experiencias, corresponde al efluente de la planta de tratamiento de fenoles n°2, que es la unidad que trata las aguas residuales generadas por una unidad de Coker de la refinería.

Se presentan las condiciones operacionales utilizadas para cada experiencia realizada, como: densidad de corriente utilizada, pH de operación, razón molar utilizada, entre otras; así como, las condiciones iniciales y finales, del RIL y el agua tratada, respectivamente.

6.1.1 Resultados experimentos con cátodo de Hierro

Las electrocoagulaciones realizadas con cátodos de hierro, fueron tres corridas experimentales, en las que se replicó un trabajo previo hecho a un RIL de la ENAP, y, se investigó el efecto de la densidad de corriente, en la remoción de Selenio.

6.1.1.1 Resultados experimentos: Exp. #3, Exp. #4 y Exp. #5.

Estos resultados corresponden a la réplica hecha de un trabajo previo, el cual, de igual forma, utilizó un RIL proveniente de ENAP refinería Aconcagua. Cabe destacar, que el agua residual provenía del efluente de la planta de fenoles n°1 (trabajo original).

Las condiciones operacionales, iniciales y finales del tratamiento se destacan en la Tabla 6—1 (ver más adelante).

Tabla 6—1 Condiciones operacionales, inicial y final Exp. #3, Exp #4 y Exp. #5

Variable	Unidad	Exp. #3 (09-12)	Exp. #4 (08-01)	Exp. #5 (13-01)
Concentración Se	[mg/L]	0,30	0,30	0,30
pH RIL inicial	[--]	6,72	5,93	4,89
pH trabajo	[--]	3,05	3,04	3,02
pH final	[--]	3,30	3,23	3,17
Corriente Aplicada	[A]	1,69	1,69	1,69
Densidad Corriente	[Am ⁻²]	153,42	153,42	153,42
Mol Fe/ Mol Se	[mol mol ⁻¹]	-	-	-
Volumen de Reacción	[L]	1,00	1,00	1,00
Tiempo tratamiento	[min]	60,00	240,00	360,00
Voltaje Aplicado	[V]	3,46	3,90	3,18
Potencia Aplicada	[W]	5,85	6,59	5,37
H2O2	[ml min ⁻¹]	-	-	-
NaCl	[gr]	4,00	4,00	4,00
Tipo cátodo	[--]	HIERRO	HIERRO	HIERRO
RESULTADOS	[mg L ⁻¹]	0,20	0,05	0,03
REMOCIÓN SELENIO²	[%]	33,33%	83,33%	90,00%

El experimento fue realizado con control de pH, agregando gotas de HCl o NaOH, cada 5 ó 10 minutos, según el tiempo total de tratamiento; y no se utilizó peróxido de hidrógeno como medio oxidante, ya que estas eran las características del experimento original.

Los resultados, se presentan en la Fig. 6—1 (más adelante).

Se alcanza un 90,00% de remoción de Selenio a un tiempo de tratamiento de 6 horas. Sin embargo, no es una diferencia significativa, con respecto al porcentaje de remoción alcanzado a las 4 horas de tratamiento (83,33%).

² Ver informe de resultados en Anexo E

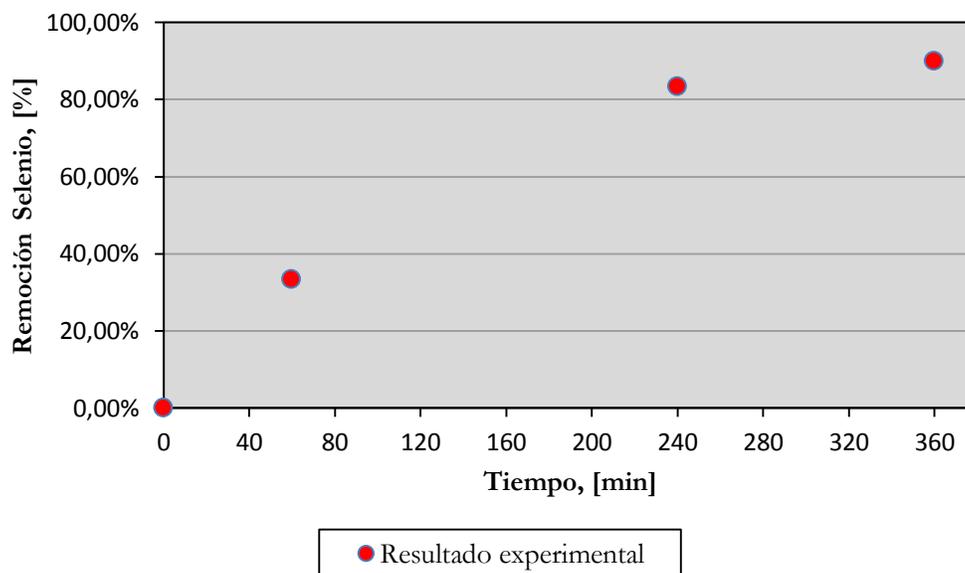


Fig. 6—1 Corrida experimental: Exp. #3, Exp #4 y Exp. #5

Los tres experimentos (Exp. #3, Exp. #4 y Exp #5) fueron realizados en forma normal, y durante la realización de la experiencia, no se presentaron hechos que destacar.

6.1.1.2 Resultados experimentos: Exp. #2, Exp. #6 y Exp. #7.

Estos resultados corresponden a la primera corrida experimental realizada, para analizar el efecto de la densidad de corriente en el tratamiento del RIL.

Las condiciones operacionales, iniciales y finales del tratamiento se destacan en la Tabla 6—2 (ver más adelante).

El experimento fue realizado con control de pH, agregando gotas de HCl o NaOH, cada 5 ó 10 minutos, según el tiempo total de tratamiento. Se utilizó peróxido de hidrógeno como medio oxidante, el cual se agregó mediante goteo con un promedio de $0,61 \text{ [ml min}^{-1}\text{]}$. Finalmente, en la puesta en marcha del reactor, se agregaron 4 [gr] de sal común para aumentar la conductividad del RIL (ver sección: 3.2.4).

Tabla 6—2 Condiciones operacionales, inicial y final Exp. #2, Exp #6 y Exp. #7

Variable	Unidad	Exp. #2 (09-12)	Exp. #6 (25-02)	Exp. #7 (26-02)
Concentración Se	[mgL ⁻¹]	0,30	0,30	0,30
pH RIL inicial	[--]	6,73	4,67	4,63
pH trabajo	[--]	5,08	5,05	5,04
pH final	[--]	5,29	5,31	5,19
Corriente Aplicada	[A]	0,11	0,11	0,11
Densidad Corriente	[Am ⁻²]	10,17	10,08	10,08
Mol Fe/ Mol Se	[mol mol ⁻¹]	-	-	-
Volumen	[L]	1,00	1,00	1,00
Tiempo tratamiento	[min]	60,00	240,00	360,00
Voltaje Aplicado	[V]	1,08	1,59	1,49
Potencia Aplicada	[W]	0,12	0,18	0,17
H2O2	[ml min ⁻¹]	0,60	0,63	0,62
NaCl	[gr]	4,00	4,00	4,00
Tipo cátodo	[--]	HIERRO	HIERRO	HIERRO
RESULTADOS	[mg L ⁻¹]	0,23	0,18	0,11
REMOCIÓN SELENIO³	[%]	23,33%	40,35%	64,39%

Los resultados, se presentan en la Fig. 6—2 (más adelante).

La electrocoagulación con uso de peróxido de hidrógeno, muestra que se alcanza un 64,39% de remoción de Selenio, a las 6 horas de tratamiento.

Los tres experimentos (Exp. #2, Exp. #6 y Exp #7) fueron realizados en forma normal, y durante la realización de la experiencia, no se presentaron hechos que destacar.

³ Ver informe de resultados en Anexo E

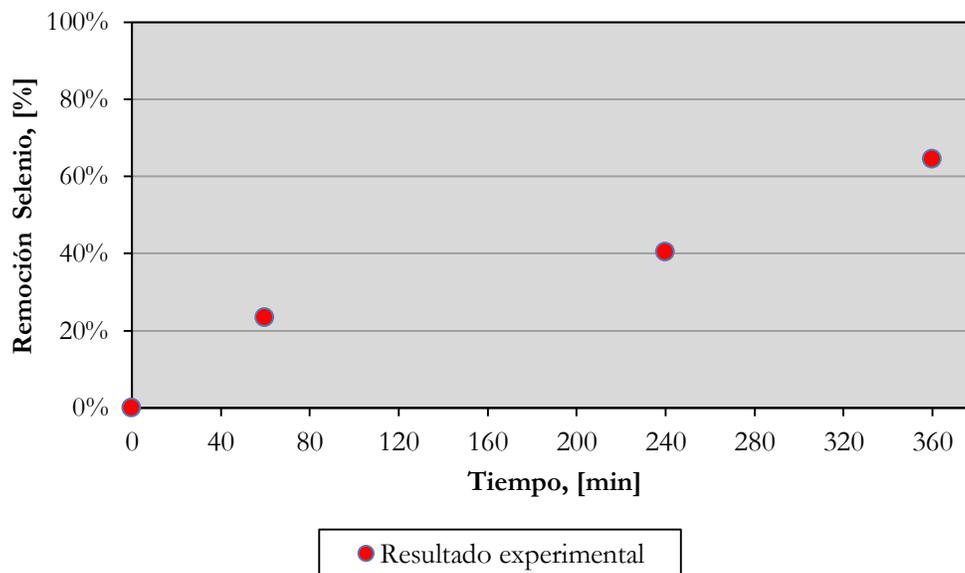


Fig. 6—2 Corrida experimental: Exp. #2, Exp #6 y Exp. #7

6.1.1.3 Resultados experimentos: *Exp. #11, Exp. #12 y Exp. #9.*

Estos resultados corresponden a la segunda corrida experimental realizada, para analizar el efecto de la densidad de corriente en el tratamiento del RIL. Todas las variables se mantuvieron constantes, excepto la densidad de corriente, que se aumentó a un valor de 99,86 [Am⁻²].

Las condiciones operacionales, iniciales y finales del tratamiento se destacan en la Tabla 6—3 (ver más adelante).

En estas experiencias de electrocoagulación, se realizó control de pH, sin embargo, el pH fue un poco más alto al de operación, debido, principalmente, a que eran las primeras pruebas realizadas, y la dosificación de reactivos (NaOH y HCl) se realiza por ensayo de prueba y error, a medida que transcurre la reacción. De igual forma que la corrida experimental en la que se utilizó una densidad de corriente de 10,08 [Am⁻²], se utilizó peróxido de hidrógeno como medio oxidante, y sal común, para aumentar la conductividad del RIL.

Tabla 6—3 Condiciones operacionales, inicial y final Exp. #11, Exp #12 y Exp. #9

Variables	Unidad	Exp. #11 (05-06)	Exp. #12 (05-06)	Exp. #9 (29-05)
Concentración Se	[mgL ⁻¹]	0,30	0,30	0,30
pH RIL inicial	[--]	4,81	4,71	4,84
pH trabajo	[--]	5,00	5,00	5,00
pH final	[--]	5,33	5,48	5,45
Corriente Aplicada	[A]	1,10	1,10	1,10
Densidad Corriente	[Am ⁻²]	99,86	99,86	99,86
Mol Fe/ Mol Se	[mol mol ⁻¹]	-	-	-
Volumen	[L]	1,00	1,00	1,00
Tiempo tratamiento	[min]	60,00	240,00	360,00
Voltaje Aplicado	[V]	6,13	6,37	6,24
Potencia Aplicada	[W]	6,75	7,01	6,86
H2O2	[ml min ⁻¹]	0,78	0,71	0,73
NaCl	[gr]	4,00	4,00	4,00
Tipo cátodo	[--]	HIERRO	HIERRO	HIERRO
RESULTADOS	[mg L ⁻¹]	0,17	0,14	0,11
REMOCIÓN SELENIO⁴	[%]	43,33%	51,99%	63,24%

Los resultados, se presentan en la Fig. 6—3 Corrida experimental: Exp. #11, Exp #12 y Exp. #9 (Ver más adelante).

La electrocoagulación usando peróxido de hidrógeno, muestra que a las 6 horas de tratamiento, se alcanza un 63,24% de remoción de Selenio.

Los tres experimentos (Exp. #11, Exp. #12 y Exp #9) fueron realizados en forma normal, y durante la realización de la experiencia, no se presentaron hechos que destacar.

⁴ Ver informe de resultados en Anexo E

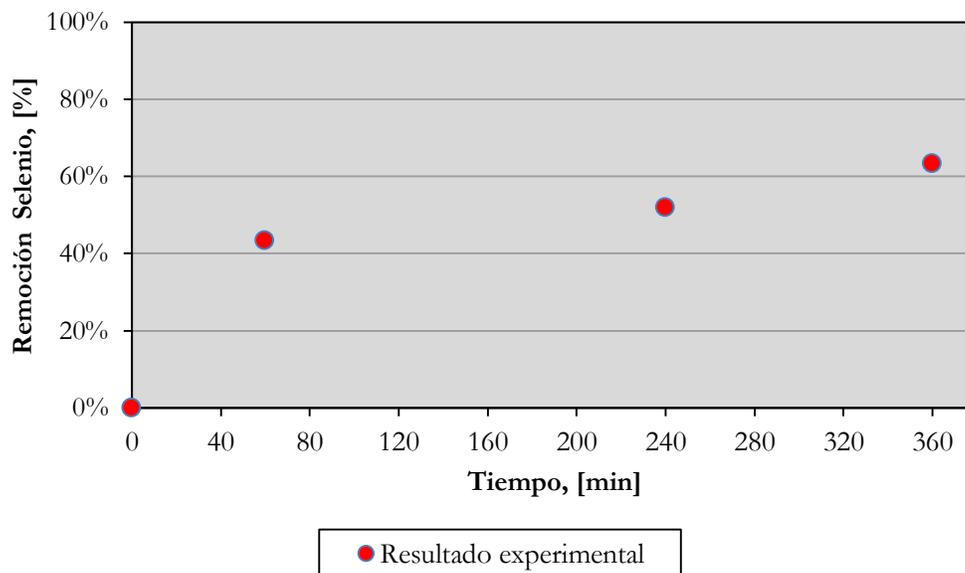


Fig. 6—3 Corrida experimental: Exp. #11, Exp #12 y Exp. #9

6.1.2 Resultado experimentos con cátodo de Grafito

Las electrocoagulaciones realizadas con cátodos de grafitos, se adicionan nanopartículas de hierro, como aporte de iones ferrosos para la formación de los hidróxidos de hierro; requeridos para la adsorción del Selenio.

En las corridas experimentales realizadas, se estudió la dosificación de nanopartículas requeridas por el proceso, y, se estudió el efecto de variar la densidad de corriente, con la razón molar previamente estudiada.

6.1.2.1 Resultados experimento: Exp. #1

Fue la primera experiencia de laboratorio realizada, en donde se deseaba replicar la razón molar de 4 ($\text{mol Fe mol}^{-1} \text{Se}^{-1}$) utilizada en electrocoagulación con peróxido de hidrógeno, para remover Arsénico desde un RIL de minería [23]. Sin embargo, por las bajas cantidades de Selenio en el RIL ($0,30 \text{ [mg L}^{-1}\text{]}$), hacía imposible manipular la cantidad de nanopartículas requeridas (aproximadamente $0,006 \text{ [gr]}$), razón por la cual se utilizó una razón molar 10 veces

superior ($40 \text{ mol Fe mol}^{-1} \text{ Se}^{-1}$). Las condiciones operacionales de la experiencia realizada, tales como corriente utilizada, pH inicial, operación, se muestran en la Tabla 6—4.

Tabla 6—4 Condiciones operacionales, inicial y final Exp. #1

VARIABLE	UNIDAD	Exp. #1 (21-11)
Concentración Se	$[\text{mgL}^{-1}]$	0,30
pH RIL inicial	[-]	7,19
pH trabajo	[-]	5,02
pH final	[-]	3,89
Corriente Aplicada	[A]	0,11
Densidad Corriente	$[\text{Am}^{-2}]$	10,17
Mol Fe/ Mol Se	$[\text{mol mol}^{-1}]$	39,59
Volumen	[L]	1,00
Tiempo tratamiento	[min]	60,00
Voltaje Aplicado	[V]	2,98
Potencia Aplicada	[W]	0,33
H ₂ O ₂	$[\text{ml min}^{-1}]$	0,71
NaCl	[gr]	4,00
Tipo cátodo	[-]	GRAFITO
RESULTADOS	$[\text{mg L}^{-1}]$	0,29
REMOCIÓN SELENIO⁵	[%]	3%

Con esta experiencia, solo se alcanzó una remoción del 3%. Con ello, se decidió utilizar cátodos de hierro, para comprobar efectivamente, si el Selenio era plausible removerlo vía la técnica de electrocoagulación, además, comprobar que el estabilizante de las nanopartículas pudiese afectar en la remoción de Selenio.

Debido a que fue la primera experiencia, se presentó el problema del control de pH (por la poca experticia en la dosificación de reactivos), que presento un valor final de 3,89.

⁵ Ver informe de resultados en Anexo E

Adicionalmente, se utilizó peróxido de hidrógeno, como medio oxidante, y sal, para aumentar la conductividad del RIL.

6.1.2.2 Resultados experimentos: Exp. #8, Exp. #10 y Exp. #13

Esta corrida experimental, corresponde a los experimentos realizados para investigar la razón molar requerida para remover Selenio, en base a los antecedentes mostrados en la sección 3.1.8 Nanopartículas de Hierro, se utilizó una razón molar de 2022 [mol Fe mol⁻¹ Se⁻¹], y una densidad de corriente de, aproximadamente, 10 [Am⁻²]. Las condiciones operacionales, iniciales y finales se destacan en la Tabla 6—5.

Tabla 6—5 Condiciones operacionales, inicial y final Exp. #8, Exp #10 y Exp. #13

Variable	Unidad	Exp. #8 (19-03)	Exp. #10 (04-06)	Exp. #13 (11-06)
Concentración Se	[mgL ⁻¹]	0,30	0,30	0,30
pH RIL inicial	[-]	4,75	4,84	4,99
pH trabajo	[-]	5,00	5,00	5,00
pH final	[-]	5,52	5,45	5,71
Corriente Aplicada	[A]	0,11	0,11	0,11
Densidad Corriente	[Am ⁻²]	10,08	10,08	10,08
Mol Fe/ Mol Se	[mol mol ⁻¹]	2.022,55	2.022,55	2.022,55
Volumen	[L]	1,00	1,00	1,00
Tiempo tratamiento	[min]	60,00	240,00	360,00
Voltaje Aplicado	[V]	0,69	0,90	0,81
Potencia Aplicada	[W]	0,08	0,10	0,09
H2O2	[ml min ⁻¹]	0,69	0,73	0,66
NaCl	[gr]	4,00	4,00	4,00
Tipo cátodo	[-]	GRAFITO	GRAFITO	GRAFITO
RESULTADOS	[mg L ⁻¹]	0,20	0,15	0,14
REMOCIÓN SELENIO⁶	[%]	33,33%	50,65%	51,99%

⁶ Ver informe de resultados en Anexo E

La dosificación de las nanopartículas se realiza desde un pesa sustancias (es previamente pesado la cantidad a agregar), y son arrastradas con el mismo RIL al interior de reactor. Lo anterior, es para agregar la cantidad máxima de nanopartículas, puesto que, estas se adhieren a la superficie de la pesa sustancias. El pH, con las nanopartículas, se ajusta al pH de operación.

Durante el desarrollo de la reacción, se pone especial énfasis en el control del pH, puesto que el RIL se tiende a acidificar. El control se realiza agregando gotas de HCl o NaOH.

Los resultados, se presentan en la Fig. 6—4 Corrida experimental: Exp. #8, Exp #10 y Exp. #13 (ver más adelante).

La electrocoagulación usando peróxido de hidrógeno, muestra que a las 6 horas de tratamiento, se alcanza un 51,99% de remoción de Selenio. A las 4 horas de tratamiento, la remoción es 50,65%

Los tres experimentos (Exp. #8, Exp. #10 y Exp #13) fueron realizados en forma normal, y durante la realización de la experiencia, no se presentaron hechos que destacar.

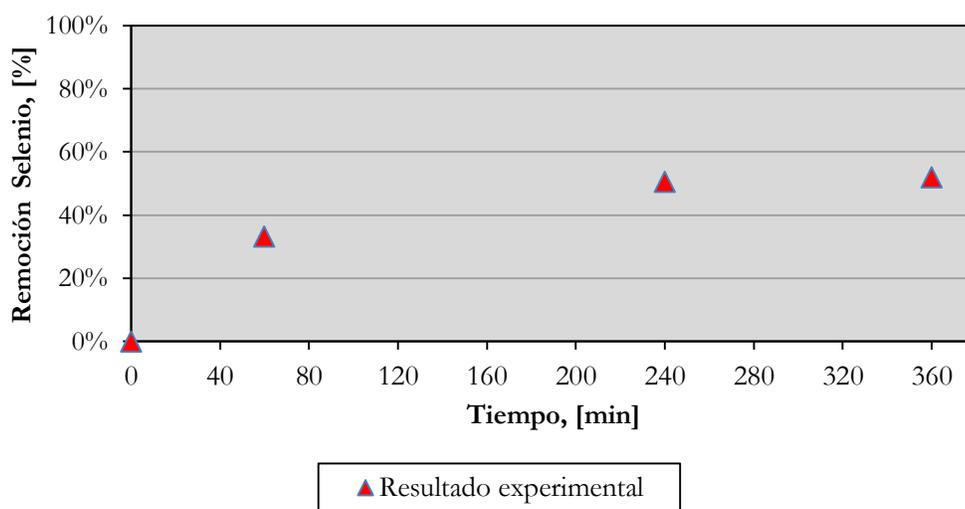


Fig. 6—4 Corrida experimental: Exp. #8, Exp #10 y Exp. #13

6.1.2.3 Resultados experimentos: Exp. #14, Exp. #15 y Exp. #16

En esta corrida experimental se estudia la razón molar a dosificar para la remoción de Selenio. Se aumentó la dosis de nanopartículas de hierro de 2.022 a 6.018 [mol Fe mol⁻¹ Se⁻¹], manteniendo todas las otras variables constantes.

Las condiciones operacionales, iniciales y finales del tratamiento se destacan en la Tabla 6—6.

Tabla 6—6 Condiciones operacionales, inicial y final Exp. #14, Exp #15 y Exp. #16

Variable	Unidad	Exp. #14 (24-06)	Exp. #15 (24-06)	Exp. #16 (26-06)
Concentración Se	[mgL ⁻¹]	0,30	0,25	0,25
pH RIL inicial	[-]	4,75	4,75	4,75
pH trabajo	[-]	5,00	5,00	5,00
pH final	[-]	5,07	4,88	5,25
Corriente Aplicada	[A]	0,11	0,11	0,11
Densidad Corriente	[Am ⁻²]	10,08	10,08	10,08
Mol Fe/ Mol Se	[mol mol ⁻¹]	6.018,15	6.018,15	6.018,15
Volumen	[L]	1,00	1,00	1,00
Tiempo tratamiento	[min]	60,00	240,00	360,00
Voltaje Aplicado	[V]	0,84	0,78	0,86
Potencia Aplicada	[W]	0,09	0,09	0,09
H2O2	[ml min ⁻¹]	0,71	0,77	0,65
NaCl	[gr]	4,00	4,00	4,00
Tipo cátodo	[-]	GRAFITO	GRAFITO	GRAFITO
RESULTADOS	[mg L ⁻¹]	0,25	0,08	0,11
REMOCIÓN SELENIO⁷	[%]	17,55%	67,81%	56,91%

En las experiencias Exp. #15 y Exp. #16, se utilizó RIL de un bidón distinto a las pruebas realizadas previamente, razón por la cual, la concentración de Selenio disminuyó desde

⁷ Ver informe de resultados en Anexo E

0,30 [mg L⁻¹] a 0,25 [mg L⁻¹]. Cabe destacar, que el RIL es el mismo, ya que ambos bidones fueron muestreados el mismo día en ENPAP refinerías Aconcagua (04 de noviembre de 2014) en el mismo punto (efluente de la planta de fenoles n°2).

Los resultados, se presentan en la Fig. 6—5 (ver más adelante).

En esta corrida experimental, se alcanza un máximo de remoción a las 4 horas de tratamiento, con un 67,81% de eficiencia. La remoción disminuye a las 6 horas, alcanzando un 56,91% de remoción

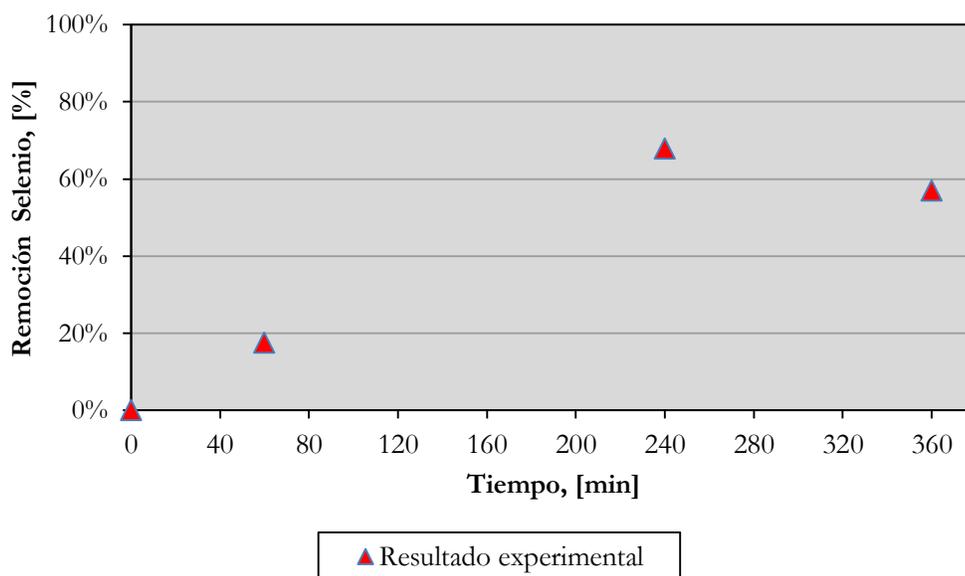


Fig. 6—5 Corrida experimental: Exp. #14, Exp #15 y Exp. #16

Los tres experimentos (Exp. #14, Exp. #15 y Exp #16) fueron realizados en forma normal, y durante la realización de la experiencia, no se presentaron hechos que destacar

6.1.2.4 Resultados experimentos: Exp. #18, Exp. #17 y Exp. #19

En esta corrida experimental, se estudiará la variación de la densidad de corriente, aumentándola a 99,86 [Am⁻²], y utilizando una razón molar de 6.018 [mol Fe mol⁻¹ Se⁻¹]. Todas

las otras variables se mantuvieron constantes (se mantuvieron iguales a los experimentos desarrollados en la sección 6.1.2.3).

Las condiciones operacionales, iniciales y finales del tratamiento se destacan en la Tabla 6—7.

Tabla 6—7 Condiciones operacionales, inicial y final Exp. #18, Exp #17 y Exp. #19

Resultado experimental	Unidad	Exp. #18 (03-08)	Exp. #17 (03-08)	Exp. #19 (04-08)
Concentración Se	mg L ⁻¹	0,30	0,30	0,30
pH RIL inicial	--	7,35	7,35	7,35
pH trabajo	--	5,00	5,00	5,00
pH final	--	5,01	5,31	5,29
Corriente Aplicada	A	1,10	1,10	1,10
Densidad Corriente	Am ⁻²	99,86	99,86	99,86
Mol Fe/ Mol Se	mol mol ⁻¹	6.018,15	6.018,15	6.018,15
Volumen	L	1,00	1,00	1,00
Tiempo tratamiento	min	60,00	240,00	360,00
Voltaje Aplicado	V	4,01	4,27	4,28
Potencia Aplicada	W	4,41	4,70	4,71
H2O2	ml min ⁻¹	0,56	0,70	0,54
NaCl	gr	4,00	4,00	4,00
Tipo cátodo	--	GRAFITO	GRAFITO	GRAFITO
RESULTADOS	mg L ⁻¹	0,07	0,02	0,02
REMOCIÓN SELENIO⁸	%	76,67%	93,33%	93,33%

Las electrocoagulaciones fueron realizadas con control de pH, y todas las muestras provienen del bidón n°2.

Los resultados se presentan en la Fig. 6—6 (ver más adelante).

⁸ Ver informe de resultados en Anexo E

En esta corrida experimental, se alcanza un máximo de remoción a las 4 horas de tratamiento, siendo de un 93,33% de eficiencia en la adsorción de Selenio, la cual se mantiene hasta las 6 horas de reacción.

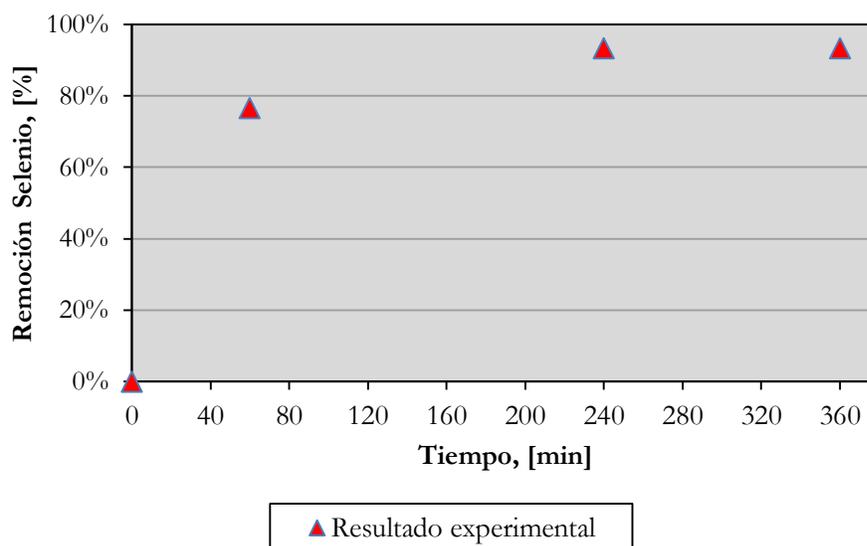


Fig. 6—6 Corrida experimental: Exp. #18, Exp #17 y Exp. #19

Los tres experimentos (Exp. #18, Exp. #17 y Exp #19) fueron realizados en forma normal, y durante la realización de la experiencia, no se presentaron hechos que destacar.

6.1.2.5 Resultados experimentos: Exp. #20, Exp. #21 y Exp. #22

En esta corrida experimental, se aumentó la densidad de corriente, desde 99,86 a 200,63 [Am^{-2}], con la finalidad de explorar el efecto en la remoción de Selenio a altas densidades de corrientes. Para ello, se utilizó una razón molar de 6.018 [$\text{mol Fe mol}^{-1} \text{Se}^{-1}$] y todas las variables constantes (iguales a los experimentos desarrollados en las secciones 6.1.2.3 y 6.1.2.4).

Las condiciones operacionales, iniciales y finales del tratamiento se destacan en la Tabla 6—8 (ver más adelante):

Tabla 6—8 Condiciones operacionales, inicial y final Exp. #17, Exp #19 y Exp. #22

Resultado experimental	Unidad	Exp. #20 (05-08)	Exp. #21 (05-08)	Exp. #22 (06-08)
Concentración Se	[mgL ⁻¹]	0,30	0,30	0,30
pH RIL inicial	[--]	7,24	7,24	7,38
pH trabajo	[--]	5,00	5,00	5,00
pH final	[--]	5,31	5,18	5,10
Corriente Aplicada	[A]	2,21	2,21	2,21
Densidad Corriente	[Am ⁻²]	200,63	200,63	200,63
Mol Fe/ Mol Se	[mol mol ⁻¹]	6.018,15	6.018,15	6.018,15
Volumen	[L]	1,00	1,00	1,00
Tiempo tratamiento	[min]	60,00	240,00	360,00
Voltaje Aplicado	[V]	7,38	7,64	7,26
Potencia Aplicada	[W]	16,30	16,89	16,04
H2O2	[ml min ⁻¹]	0,53	0,48	0,52
NaCl	[gr]	4,00	4,00	4,00
Tipo cátodo	[--]	GRAFITO	GRAFITO	GRAFITO
RESULTADOS	[mg L ⁻¹]	0,17	0,11	0,12
REMOCIÓN SELENIO	[%]	43,33%	63,33%	60,00%

Los resultados, se presentan en la Fig. 6—7 (más adelante).

En esta corrida experimental, se alcanza a las 4 y 6 horas de tratamiento, un 60,00% de eficiencia en la remoción de Selenio. Se evidencia, nuevamente, que después de las 4 horas de tratamiento no hay diferencia significativa en el proceso de abatimiento de Selenio en el tratamiento del RIL.

Los tres experimentos (Exp. #20, Exp. #21 y Exp #22) fueron realizados en forma normal, y durante la realización de la experiencia, no se presentaron hechos que destacar.

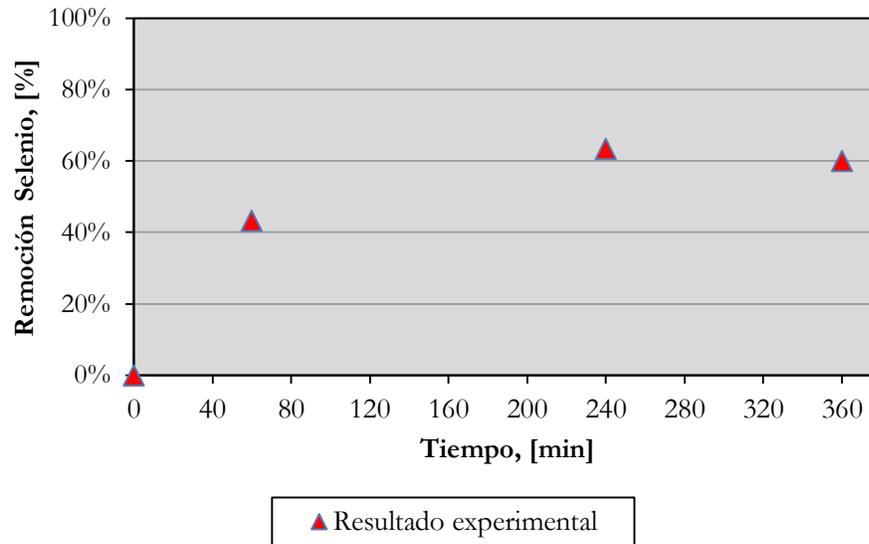


Fig. 6—7 Corrida experimental: Exp. #20, Exp #21 y Exp. #22

6.2 Conclusión Resultados

6.2.1 Conclusión experimentos con cátodo de Hierro

Las electrocoagulaciones realizadas con cátodos de hierro y uso de peróxido de hidrógeno, se comparó el efecto de la densidad de corriente en la remoción de Selenio, manteniendo todas las otras variables operacionales constantes e iguales (ver detalle en sección: 6.1.1.2 y 6.1.1.3).

Para este caso, se observa en la Fig. 6—8 (más adelante) que al aumentar la densidad de corriente aumenta la velocidad de remoción de Selenio. Para una densidad de corriente de 100 $[Am^{-2}]$, la velocidad de remoción alcanzada a los 60 minutos es de 0,0022 $[mg\ Selenio\ min^{-1}]$; para el caso de 10 $[Am^{-2}]$, la velocidad de remoción, en igual tiempo, es de 0,0012 $[mg\ Selenio\ min^{-1}]$.

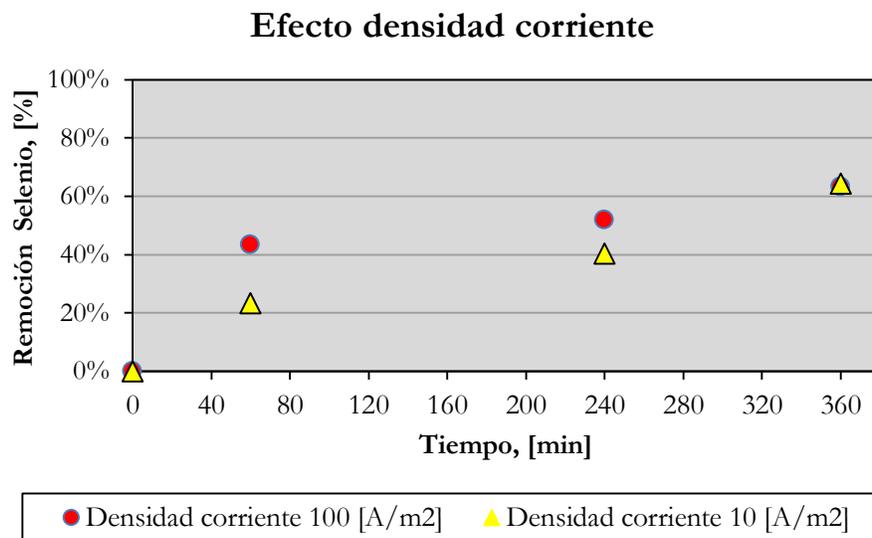


Fig. 6—8 Efecto densidad de corriente, electrocoagulación con cátodo de hierro y peróxido de hidrogeno.

Sin embargo, se observa que para un tiempo de 360 minutos (tiempo de término de la experimentación), en ambas experiencias, se alcanza un porcentaje de remoción similar (65%).

Por tanto, para una electrocoagulación con cátodo de hierro y uso de peróxido de hidrógeno, al cambiar los niveles de densidad de corriente, la remoción final de Selenio no es mejorada, pero si se observa una mejora en el tratamiento a tiempos cortos de experimentación, como los es a los 60 minutos.

6.2.2 Conclusión experimentos con cátodo de Grafito

En las electrocoagulaciones realizadas con el uso de nanopartículas, se investigó el efecto de dos variables: razón molar de nanopartículas dosificadas y la densidad de corriente aplicada.

6.2.2.1 Razón molar dosificada

Se investigó el efecto de la cantidad a dosificar de nanopartículas en la remoción de Selenio, utilizando una razón de 2.000 [mol Fe mol⁻¹ Se⁻¹] a 6.000 [mol Fe mol⁻¹ Se⁻¹], y

manteniendo las otras variables operacionales constantes (ver detalle en la sección: 6.1.2.2 y 6.1.2.3).

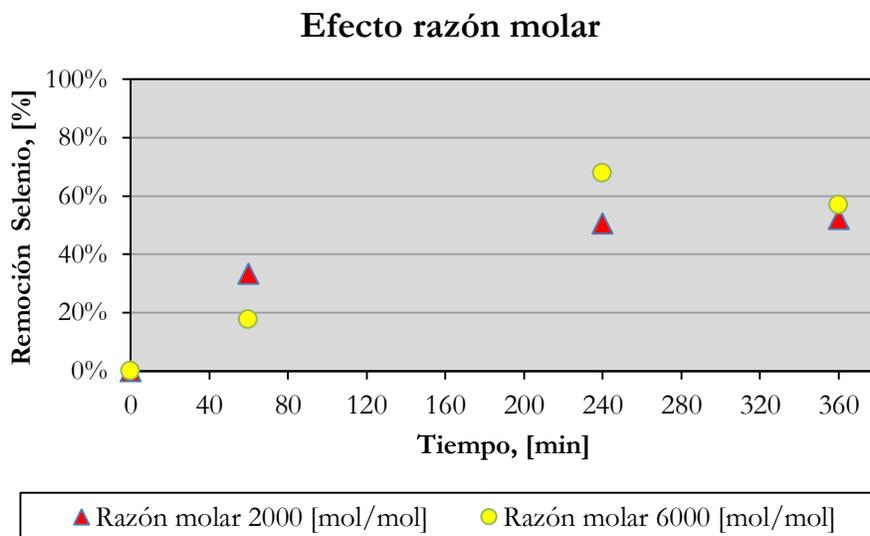


Fig. 6—9 Efecto razón molar dosificada, electrocoagulación cátodo de grafito y peróxido de hidrógeno

En la Fig. 6—9 se observa que el efecto de la razón molar en la remoción de Selenio, no es del todo clara. Para un tiempo de tratamiento de 60 minutos, una razón molar de 2.000 [mol Fe mol⁻¹ Se⁻¹], genera una remoción del 33%, a diferencia del 18% alcanzado con una razón de 6.000. Sin embargo, para un tiempo de tratamiento de 240 minutos, el efecto de la razón molar es opuesto, pues con la razón molar de 6.000 [mol Fe mol⁻¹ Se⁻¹] se alcanza un 68% de remoción, a diferencia del 51% alcanzado con una razón de 2.000 [mol Fe mol⁻¹ Se⁻¹].

6.2.2.2 Densidad de corriente

Otra de las variables investigadas y que se modificó de nivel, es la densidad de corriente. Se fijó una razón molar de 6.000 [mol Fe mol⁻¹ Se⁻¹], y se investigó en valores de 10, 100 y 200 [Am⁻²]; manteniendo todas las otras variables constantes.

De las densidades de corrientes aplicadas, en la Fig. 6—10 (ver más adelante) se observa que el uso de una baja densidad de corriente ($10 \text{ [Am}^{-2}\text{]})$ o de una alta densidad de corriente ($200 \text{ [Am}^{-2}\text{]})$, no presentan una diferencia significativa en la remoción de Selenio para tiempos superiores de 240 minutos de tratamiento.

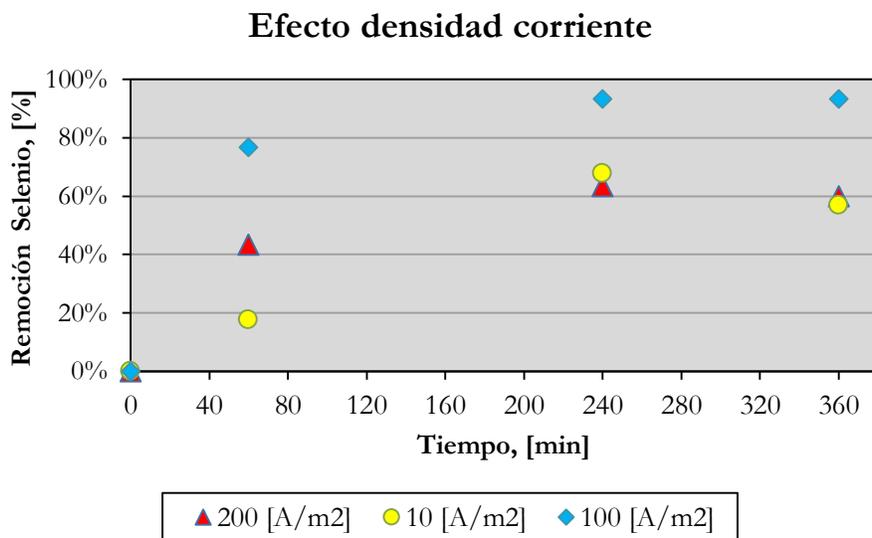


Fig. 6—10 Efecto densidad de corriente, electrocoagulación cátodo de grafito y peróxido de hidrógeno

Una de las principales razones, es la posible polarización por concentración de los cátodos cuando se empleó una alta densidad de corriente ($200 \text{ [Am}^{-2}\text{]})$, por otro lado, el uso de una baja densidad de corriente, se afecta al proceso con la velocidad en la generación de iones ferroso, y con su consecuente formación de hidróxidos de hierro. Por otro lado, el proceso presenta un máximo o punto óptimo, que fue por la aplicación de $100 \text{ [Am}^{-2}\text{]})$, alcanzado remociones por sobre el 90% a los 240 minutos de tratamiento. Adicionalmente, se obtiene una mayor velocidad de remoción para los 60 minutos de tratamiento, siendo esta de $0,0038 \text{ [mol Se min}^{-1}\text{]})$. Para densidades de corrientes de 10 y $200 \text{ [Am}^{-2}\text{]})$, las velocidades de remoción fueron de $0,0009 \text{ [mol Se min}^{-1}\text{]})$ y $0,0022 \text{ [mol Se min}^{-1}\text{]})$, respectivamente.

CAPÍTULO 7: Análisis de Resultados

7.1 Criterios de análisis

En esta sección se detallan los criterios utilizados para el análisis de los datos obtenidos en forma experimental.

1. Se ajustaron los datos obtenidos en forma experimental en operación batch, al modelo batch propuesto (ver sección: 3.3.3 Modelo cinético propuesto), con el fin de conocer la constante cinética del proceso.
2. Se consideraron los mejores resultados experimentales, para la modelación del fenómeno en estudio, bajo el supuesto de que el reactor se comportó en forma ideal. Las experiencias seleccionadas (remociones cercanas al 90,00%) para el análisis, son: Resultados experimentos: Exp. #3, Exp. #4 y Exp. #5., correspondientes a la experimentación por disolución anódica, y: Resultados experimentos: Exp. #18, Exp. #17 y Exp. #19, correspondientes a la experimentación con nanopartículas de hierro.

7.2 Modelo cinético a partir de data batch

Se seleccionaron dos corridas experimentales, debido a que ambas son procesos distintos: 1) Uso de nanopartículas y peróxido de hidrógeno, y 2) Disolución anódica y uso de O₂ (aire).

Del modelo propuesto, según la reacción controlante del proceso, se realizó una simulación para ambos casos, en la que se ajustaron los datos experimentales a los predichos

por el modelo (mínimos cuadrados), para encontrar el valor de la constante cinética global de la reacción. Para tal efecto, se simularon datos experimentales (además de los obtenidos experimentalmente en laboratorio), vía el complemento de Excel: Cubic Spline. Adicionalmente, a dichos datos se les sumó un error aleatorio con distribución normal ($\mu = 0$ (media), $\sigma = 3$ (desviación estándar)), para simular el efecto del ruido propio y esperado en una medición experimental.

7.2.1 Modelo experimento con cátodo de Grafito

El modelo ajustado, mediante la simulación, para las experiencias realizadas con nanopartículas y peróxido de hidrógeno, es:

$$C(t) = (C_0 - C_{eq})e^{-k_g t} + C_{eq} \quad \text{Eq. 7—1}$$

$$C(t) = 3,56e^{-0,25t} + 0,238 \left[\frac{\text{mol SeO}_4^{-2}}{L} * 10^{-6} \right] \quad \text{Eq. 7—2}$$

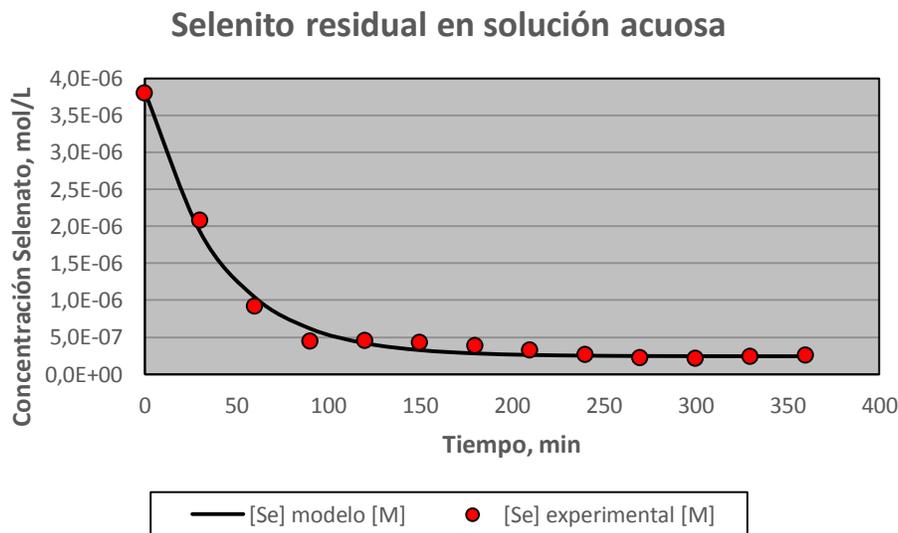


Fig. 7—1 Ajuste datos experimentales al modelo de adsorción, experimentos con nanopartículas y peróxido de hidrógeno

En la Fig. 7—1 (más atrás), se muestra el ajuste realizado con los datos experimentales y simulados al modelo propuesto:

7.2.2 Modelo experimento con cátodo de Hierro

El modelo ajustado, mediante la simulación, para las experiencias realizadas con nanopartículas y peróxido de hidrógeno, es:

$$C(t) = (C_0 - C_{eq})e^{-k_g t} + C_{eq} \quad \text{Eq. 7—3}$$

$$C(t) = 3,32e^{-0,0098t} + 0,48 \left[\frac{\text{mol } \text{SeO}_4^{-2}}{\text{L}} * 10^{-6} \right] \quad \text{Eq. 7—4}$$

En la Fig. 7—2, se muestra el ajuste realizado con los datos experimentales y simulados al modelo propuesto:

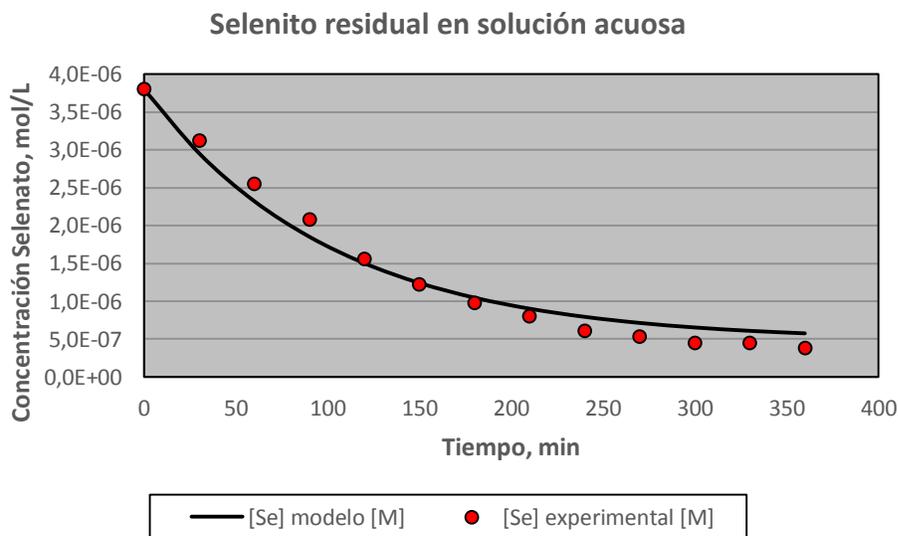


Fig. 7—2 Ajuste datos experimentales al modelo de adsorción, experimentos con disolución anódica y aire

7.3 Validación de Resultados

A continuación se verifica si los modelos propuestos, representan en forma adecuada el fenómeno en estudio: Remoción de Selenio.

7.3.1 Validación experimentos con cátodo de Hierro

Para verificar que tan bueno es el modelo propuesto y la simulación realizada, se analiza la desviación porcentual entre los datos experimentales y los predichos por el modelo.

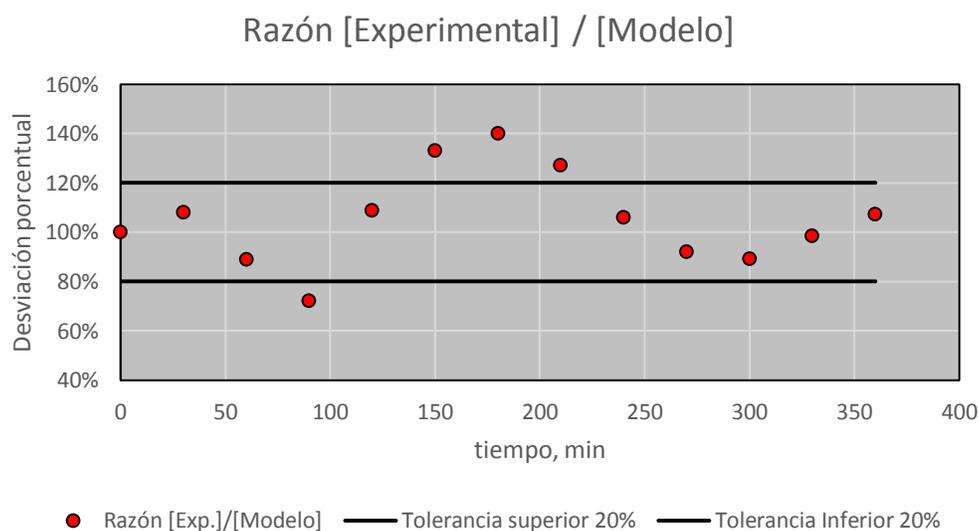


Fig. 7—3 Desviación porcentual entre datos experimentales y predichos por el modelo, experimentos con nanopartículas y peróxido de hidrógeno

Como se muestra en la Fig. 7—3, y tomando una tolerancia de más menos un 20%, la gran mayoría de los datos ajustados o predichos por el modelo están dentro de esta zona de tolerancia. Sin embargo, de igual forma hay datos que escapan a esta zona de tolerancia, especialmente en la zona comprendida entre los 150 a 210 minutos de experimentación. Posiblemente, lo anterior se debe a la simulación de datos experimentales, pues en la experimentación, no se muestrearon datos en esta zona de tiempo. Otra manera de visualizar

que tan buen modelo se presenta, es por intermedio de la Fig. 7—4 Concentración experimental vs concentración modelo, experimentos con nanopartículas y peróxido de hidrógeno.

Con lo anterior, se tiene que el modelo de adsorción de Selenito en la superficie de los hidróxidos de hierro, es un buen modelo para representar el fenómeno en estudio.

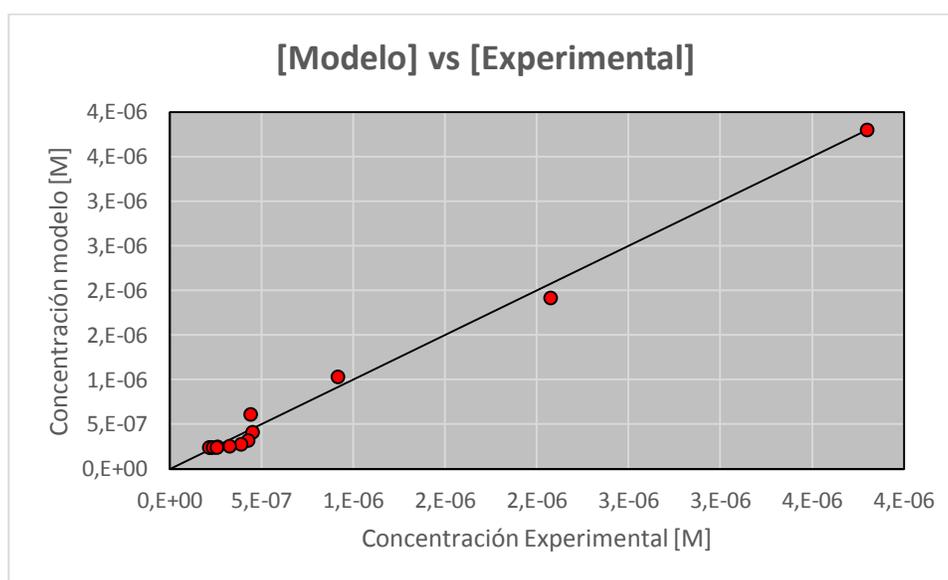


Fig. 7—4 Concentración experimental vs concentración modelo, experimentos con nanopartículas y peróxido de hidrógeno

7.3.2 Validación experimentos con cátodo de Grafito

Para verificar que tan bueno es el modelo propuesto y la simulación realizada, se analiza la desviación porcentual entre los datos experimentales y los predichos por el modelo.

Como se muestra en la Fig. 7—5 (más adelante), y tomando una tolerancia de más o menos un 20%, la gran mayoría de los datos ajustados o predichos por el modelo están dentro de esta zona de tolerancia. Sin embargo, desde el minuto 240 hasta el minuto 360 (tiempo de

término de la experimentación), los datos predichos por el modelo son mayores a los experimentales, escapando de la zona de tolerancia.

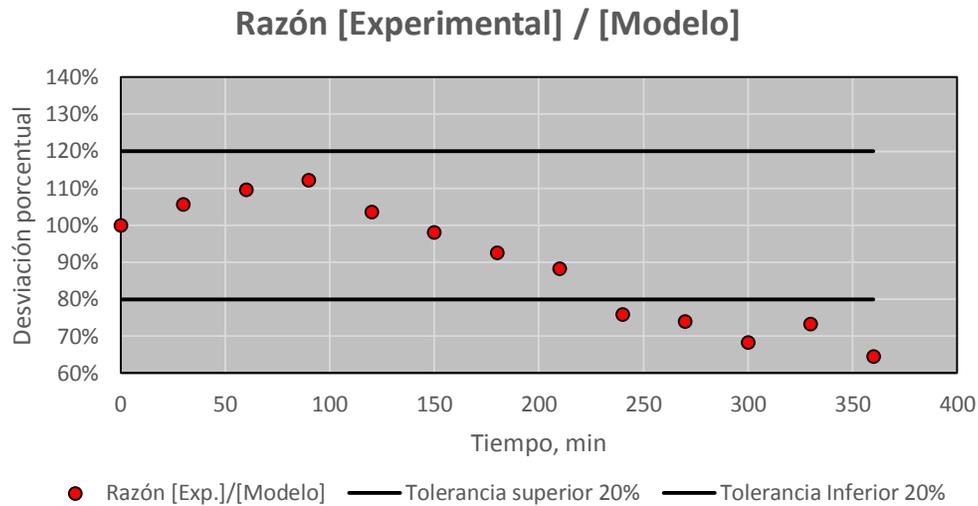


Fig. 7—5 Desviación porcentual entre datos experimentales y predichos por el modelo, experimentos con disolución anódica y aire

Lo anterior, se debe a que en esta experiencia no se alcanza una concentración residual de Selenato constate en el tiempo o de equilibrio, por lo que el modelo tiende a no tener un buen ajuste en la zona final de la experimentación.

Otra forma de visualizar lo anterior, es por medio de una gráfica de concentración predicha por el modelo vs la concentración experimental, tal como lo muestra la Fig. 7—6 (más adelante).

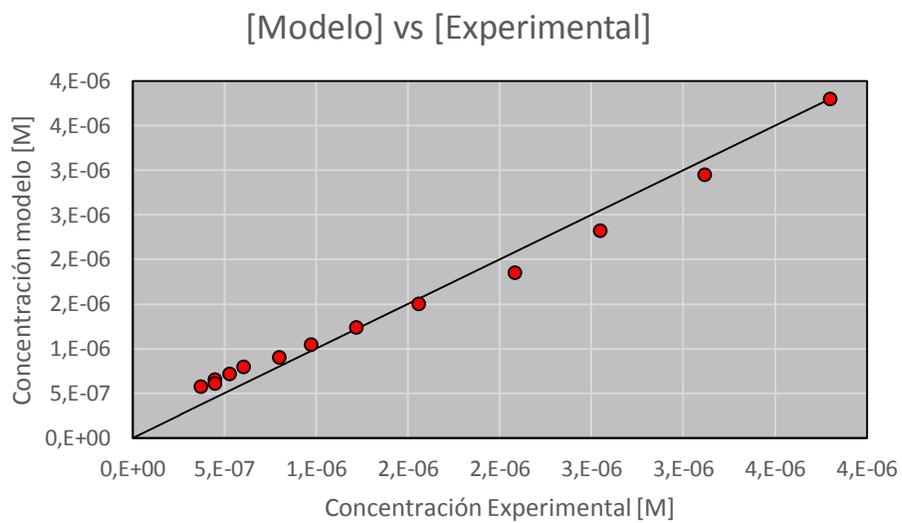


Fig. 7—6 Concentración experimental vs concentración modelo, experimentos con nanopartículas y peróxido de hidrógeno

CAPÍTULO 8: Conclusión y Recomendaciones

8.1 Conclusiones

De los principales resultados obtenidos en la investigación, y de las observaciones hechas durante el desarrollo del mismo, se desprenden las siguientes conclusiones:

- i) La técnica de electrocoagulación con uso de nanopartículas y peróxido de hidrógeno, mostró ser una alternativa tecnológica efectiva en la remoción de Selenio desde aguas residuales, alcanzando un 93% de abatimiento. Sin embargo, la dilución anódica y uso de peróxido de hidrógeno, mostró tener bajos resultados, alcanzando remociones cercanas al 60%; con lo que se evidencia la alta reactividad y efectividad que tienen las nanopartículas por sobre los flóculos de iones ferrosos formados por la dilución anódica.
- ii) La dilución anódica y el uso de aire (O_2), mostró remociones cercanas al 90%, sin embargo la velocidad de remoción es un 65% menor que la velocidad de remoción con el uso de nanopartículas y H_2O_2 a los 60 minutos de tratamiento. Con lo anterior, se evidencia que el proceso de remoción de selenio se afecta con el uso de peróxido de hidrógeno, cuando es empleada la técnica de dilución anódica.
- iii) La densidad de corriente, aumenta la velocidad de tratamiento del proceso, presentando un óptimo a los 100 [Am^2]. Densidades de corrientes de 10 y 200 [Am^2], mostraron no ser eficientes. Se postula que debido a la polarización por concentración generada a altas densidades, o por la baja energía suministrada a la celda, lo que hace que el proceso sea lento [38].

- iv) En todas las experiencias, se observa que entre las 4 y 6 horas de tratamiento, una concentración residual de selenio permanece constante, y el proceso no mejora sustancialmente de eficiencia de remoción, indicando con ello, que el tiempo en el que se alcanza el equilibrio químico es cercano a las 4 horas de tratamiento.
- v) El modelo propuesto, se ajusta de buena manera a los datos experimentales obtenidos, y se postula que la reacción limitante del proceso es la adsorción de las especies químicas del selenio en la superficie de los hidróxidos de hierro.

8.2 Recomendaciones

De los principales resultados obtenidos en la investigación, y de las observaciones hechas durante el desarrollo del mismo, se presentan las siguientes recomendaciones:

- i) Estudiar, nuevamente, el efecto de variar la dosificación de nanopartículas, puesto que no se tienen observaciones claras que evidencien que el aumento de la razón molar de 2.000 a 6.000, proporciona una mejora al proceso de remoción de Selenio (ver: Fig. 6—9). Adicionalmente, realizar una caracterización previa de ellas, para conocer el contenido real de hierro cero Valente presente en la suspensión, al momento de adicionar el reactivo al reactor.
- ii) Realizar un análisis por especie química del Selenio, ya que el Selenato es altamente soluble y presenta impedimento estérico, lo que hace difícil su remoción [35], a diferencia del Selenito que es de fácil remoción [36]. Lo anterior, es fundamental para determinar el tratamiento del agua residual.
- iii) Estudiar el efecto del peróxido de hidrógeno, con más niveles de medición, tanto en electrocoagulación por dilución anódica o por uso de nanopartículas. Pues,

concentraciones muy elevadas bloquean las superficies activas de los hidróxidos de hierro [26] y podrían oxidar al Selenito a Selenato, de difícil remoción [35].

- iv) Estudiar el efecto del pH y tiempos bajos de tratamiento, en la remoción de Selenio, pues por impedimentos externos, no se realizaron una mayor cantidad de mediciones.
- v) De trabajar con aguas residuales de origen industrial, realizar análisis al contenido de azufre, fosfatos y otros metales presentes, puesto que, son especies químicas que compiten con el Selenio, viéndose desfavorecida la remoción de éste [6], [35], [36].

Referencias

- [1] «Superintendencia de electricidad y combustibles,» [En línea]. Available: www.sec.cl. [Último acceso: 04 Enero 2016].
- [2] «Empresa Nacional de Petróleo,» [En línea]. Available: http://www.enap.cl/pag/300/1214/cifras_del_negocio. [Último acceso: 04 01 2016].
- [3] S. Cibele y R. Anderson , «Studies on the origin and transformation of selenium and its chemical species along the process of petroleum refining,» *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 64, pp. 491-499, 2009.
- [4] Y. Zhang y B. Okeke, «Effect of arsenate and molybdate on removal of selenate from aqueous solution by zero valent iron,» *Science total environment*, vol. 350, pp. 1-11, 2005.
- [5] K. Mondal y G. Jegadeesan, «Removal of selenate by Fe and NiFe nanosized particles,» *Industrial Engineering chemistry*, vol. 43, pp. 4922-4934, 2004.
- [6] D. Merrill y J. Manzione, «Field Evaluation of arsenic and selenium removal by iron coprecipitation,» *Journal WPCF*, vol. 58, n° 1, pp. 18-26, 1986.
- [7] L. Balistrieri y T. Chao, «Selenium adsorption by goethite,» *Soil Science Society American Journal*, vol. 51, pp. 1145-1151, 1987.
- [8] T. Tan y D. Beydoun , «Effects of organic hole scavengers on the photocatalytic reduction

- of selenium anions,» *journal photochemistry and photobiology*, vol. 159, pp. 273-280, 2003.
- [9] V. Mavrov y S. Stamenov, «New hybrid electrocoagulation membrane process for removing selenium from industrial wastewater,» *Desalination*, vol. 201, pp. 290-296, 2006.
- [10] Z. Grigori y S. Raphael , «Selenium removal from water and its recovery using iron (Fe³⁺) oxide/hydroxide-based nanoparticles sol (NanoFe) as an adsorbent,» *Separation and Purification Technology*, vol. 103, pp. 167-172, 2013.
- [11] H. Henrik y P. Núñez, «Removal of arsenic from wastewater by airlift electrocoagulation. Part 1: batch reactor experiments,» *Separation science and technology*, vol. 43, n° 1, pp. 212-224, 2008.
- [12] C. Demesmay y M. Albert, «Analysis of organic and nonorganic arsenious or selenious compounds by capillary electrophoresis,» *journal analytical chemistry*, vol. 351, n° 4, pp. 426-432, 1995.
- [13] R. Sheha y E. El-shazly, «kinetics and equilibrium modeling of Se(IV) removal from aqueous solutions using metal oxides,» *Chemical Engineering journal*, vol. 160, pp. 63-71, 2010.
- [14] H. Ohlendorf, «Selenium in Agriculture and the Environment,» *Soil Science Society of America*, p. 133, 1989.
- [15] D. Beydoun y R. Amal, «Photocatalytic reduction of Se(VI) in aqueous solutions in

- UV/TiO₂ system: kinetic modeling and reaction mechanism,» *journal physical chemistry b*, vol. 137, pp. 103-110, 2003.
- [16] N. Zhang y L. Lin, «Adsorptive selenite removal from water using iron-coated GAC adsorbents,» *journal water research*, vol. 42, pp. 3809-3816, 2008.
- [17] I. Yoon y K. Kyoung, «Reduction and adsorption mechanisms of selenate by zero valent iron and related iron corrosion,» *Applied catalysis B: Environmental*, vol. 104, pp. 188-192, 2011.
- [18] L. Winkel y C. Johnson, «Environmental selenium research: from microscopic processes to global understanding,» *journal environmental science & technology*, vol. 46, pp. 571-579, 2012.
- [19] «Biblioteca del congreso nacional de Chile,» [En línea]. Available: <http://www.bcn.cl/>. [Último acceso: 2016 01 04].
- [20] «Environmental Protection Agency US,» [En línea]. Available: <http://www3.epa.gov/>. [Último acceso: 2016 01 04].
- [21] S. Klas y D. Kirk, «Understanding the positive effects of low ph and limited aeration on selenate removal from water by elemental iron,» *Separation and purification technology*, vol. 116, pp. 222-229, 2013.
- [22] K. Baek y K. Naji, «Electrochemical removal of selenate from aqueous solutions,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 215, pp. 678-684, 2013.

- [23] C. Gutierrez y H. Hansen, «Electrochemical peroxidation using iron nanoparticles to remove arsenic from copper smelter wastewater,» *Electrochimica Acta*, 2015.
- [24] O. Mustafa y L. Huijuan, «Evaluation of FeOOH performance on selenium reduction,» *Separation and Purification Technology*, vol. 84, pp. 29-24, 2012.
- [25] M. Arienzo y P. Adamo, «Retention of arsenic on hydrous ferric oxides generated by electrochemical peroxidation,» *Chemosphere*, vol. 48, pp. 1009-1018, 2002.
- [26] M. Arienzo y J. Chiarenzelli, «Remediation of metal contaminated aqueous systems by electrochemical peroxidation an experimental investigation,» *journal of hazardous materials* , vol. 87, pp. 187-198, 2001.
- [27] M. Xiaoguang y B. Sunbaek , «Removal of selenocyanate from water using elemental iron,» *water research*, vol. 36, pp. 3867-3873, 2002.
- [28] P. Song y Y. Zhaohui, «Investigation ogf influencing factors and mechanism of Antimony and Arsenic removal by electrocoagulation using Fe-Al electrodes,» *industrial engineering chemistry research*, pp. A-I, 2014.
- [29] N. Balasubramanian y K. Toshinori, «Removal of arsenic from aqueous solution using electrocoagulation,» *Journal of Hazardous materials* , vol. 167, pp. 966-969, 2009.
- [30] W. Den, «Mechanistic study on the continuos flow electrocoagulation of silica nanoparticles from polishing wastewater,» *industrial engineering chemistry research*, vol. 45, pp.

3644-3651, 2006.

- [31] K. Ratna y C. Sanjeev, «Removal of arsenic from water by electrocoagulation,» *Chemosphere*, vol. 55, pp. 1245-1252, 2004.
- [32] H. Hansen y L. Ottosen, «Removal of arsenic from wastewater by airlift electrocoagulation. Part 3: copper smelter wastewater treatment,» *Separation science technology*, pp. 1326-1330, 2010.
- [33] «NANORION,» [En línea]. Available: <http://www.nanoiron.cz/en/nanofer-25>. [Último acceso: 2016 01 04].
- [34] R. A. J. K. A. N. E. L. S U S H I L y M. A. N. N. B R U C E , «Removal of Arsenic(III) from Groundwater by Nanoscale zero valent iron,» *journal environmental science & technology*, vol. 39, pp. 1291-1298, 2005.
- [35] M. Marinetti , B. Ciongoli y C. Zaffaroni, «Selenium removal from a refinery wastewater: integrated approach from source control to wastewater treatment,» CH2M HILL, Pittsburgh, USA.
- [36] H. Chengzi y C. Qingxin, «Removal of Se(IV) and Se(VI) from drinking water by coagulation,» *Separation and purification technology*, vol. 142, pp. 65-70, 2015.
- [37] C. Brett y A. M. O. Brett, «Electrochemical cells: thermodynamic properties and electrode potentials,» de *Electrochemistry: principles, methods and applications*, Oxford, 1993, pp. 14-38.

- [38] D. Harris, «Electroanalytical Techniques,» de *Quantitative chemical analysis*, Clancy Marshall, 2010, p. 364.
- [39] C. Jil, «Modelo cinético para la electrocoagulación de riles de arsénico. Validación experimental y diseño de un reactor continuo a escala industrial,» UTFSM, Valparaíso, 2006.
- [40] J. Mullin, de *Cristallization*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001.
- [41] C. Hill, «Chemical Systems involving multiple reactions,» de *An introduction to chemical engineering kinetics & reactor design*, John Wiley & Sons., 1997, pp. 127-160.

Anexos

Anexo A CÁLCULO DE LA DOSIS DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO DOSIFICADO (SECCIÓN: 3.1.7)

El cálculo de la dosis de peróxido de hidrógeno, se basó según las referencias [26] y [9], en las que se estimó una razón entre la cantidad de iones ferrosos utilizados para el proceso y la cantidad de H_2O_2 utilizada.

$$Razón = \frac{H_2O_2}{Fe^{+2}} \left[\frac{gr}{gr} \right] \quad \text{Eq. 0—1}$$

Con esto, se igualó la razón a partir de la cantidad de hierro aportado al tratamiento, ya sea por disolución anódica o por uso de nanopartículas:

$$F_{Fe^{+2}} = \frac{iPM(Fe^{+2})}{zF} * 60 \left[\frac{gr}{min} \right] \quad \text{Dilución anódica} \quad \text{Eq. 0—2}$$

$$F_{Fe^{+2}} = RMN_{Se} PM(Fe^{+2}) \left[\frac{gr}{min} \right] \quad \text{Nanopartículas} \quad \text{Eq. 0—3}$$

Por tanto, el flujo de peróxido a dosificar es (ver resultados en la sección: 3.1.7 Tabla 3—3 y Tabla 3—4):

$$Razón = \frac{F_{H_2O_2}}{F_{Fe^{+2}}} \left[\frac{gr}{gr} \right] \quad \text{Eq. 0—4}$$

$$F_{H_2O_2} = \frac{Razón F_{Fe^{+2}}}{\rho_{H_2O_2} \% \frac{p}{V}} \left[\frac{ml}{min} \right] \quad \text{Eq. 0—5}$$

Anexo B CÁLCULO DEL POTENCIAL DE NERNST DE LA CELDA
ELECTROQUÍMICA (SECCIÓN: 3.2.2)

El potencial de Nernst para el ánodo, se estimó mediante:

$$E_{\text{ánodo}} = E_{\text{ánodo}}^0 - \left(\frac{RT2,30}{zF} \right) \log_{10}([Fe^{+2}]) \quad \text{Eq. 0—6}$$

Dónde la $[Fe^{+2}]$, corresponde a la cantidad máxima dosificada al tratamiento; y $E_{\text{ánodo}}^0$, corresponde al potencial estándar de la reacción Eq. 3—31 (0,44 [V]).

Para el potencial en el cátodo:

$$E_{\text{cátodo}} = E_{\text{cátodo}}^0 - \left(\frac{RT2,30}{zF} \right) \log_{10} \left(\frac{p_{H_2} [OH^-]^2}{[H_2O]} \right) \quad \text{Eq. 0—7}$$

Dónde la presión del gas de hidrógeno, a condiciones estándares, es asumida de 1 [atm], y la actividad del agua, por su elevada concentración (55,5 [M]), se considera constante.

Adicionalmente, se tiene:

$$[OH^-][H^+] = 10^{-14} \quad \text{Eq. 0—8}$$

$$\log_{10}[OH^-] + \log_{10}[H^+] = -14 \quad \text{Eq. 0—9}$$

$$\log_{10}[OH^-] = -\log_{10}[H^+] - 14 = pH - 14 \quad \text{Eq. 0—10}$$

$$E_{\text{cátodo}} = E_{\text{cátodo}}^0 - \left(\frac{RT2,30}{zF} \right) \log_{10}((pH - 14)^2) \quad \text{Eq. 0—11}$$

Anexo C DESARROLLO DEL MODELO CINÉTICO (SECCIÓN: 3.3.2,
PUNTO 1: ELECTROCOAGULACIÓN POR NANOPARTÍCULAS
Y USO DE H₂O₂.)

En esta sección se muestra el desarrollo del mecanismo de reacción y el modelo cinético final presentado en la sección 3.3.2.

1. Reacciones involucradas y velocidad de reacción.

- La generación del ion ferroso por medio de la oxidación del hierro elemental (nZVI), está dado por la reacción:



Por tanto, la velocidad de reacción asociado a la generación de iones ferrosos, es:

$$r_{1,Fe^{+2}} = k_1[Fe^0] \quad \text{Eq. 0—13}$$

i) $[Fe^0] = 1$. Actividad de un sólido.

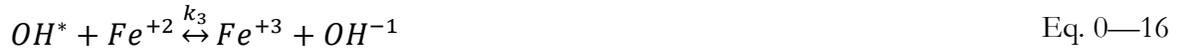
- Oxidación de los iones ferrosos (Fe^{+2}) a férricos (Fe^{+3}) por acción del peróxido de hidrógeno:



Por tanto, la velocidad de reacción asociado a la generación de iones férricos y consumo de los iones ferrosos, es:

$$-r_{2,Fe^{+2}} = r_{2,Fe^{+3}} = r_{2,OH^*} = k_2[Fe^{+2}][H_2O_2] \quad \text{Eq. 0—15}$$

➤ Oxidación de los iones ferrosos (Fe^{+2}) a férricos (Fe^{+3}) por acción de reactivo de Fenton:



En este caso la reacción es de equilibrio, por tanto:

$$K_3 = \frac{k_{3+}}{k_{3-}} = \frac{[Fe^{+3}][OH^{-1}]}{[OH^*][Fe^{+2}]} \quad \text{Eq. 0—17}$$

Las consideraciones para ésta reacción, son:

i) $[OH^{-1}] = cte$. El pH del tratamiento se mantuvo constante.

Por tanto, las velocidades de reacción de la oxidación del ion ferroso a férrico por acción del reactivo de Fenton, es:

$$-r_{3,Fe^{+2}} = r_{3,Fe^{+3}} = -r_{3,OH^*} = k_{3+}[Fe^{+2}][OH^*] \quad \text{Eq. 0—18}$$

➤ La reacción de formación de los hidróxidos de hierro:



En este caso la reacción es de equilibrio, por tanto:

$$K_4 = \frac{k_{4+}}{k_{4-}} = \frac{[Fe(OH)_3][H^+]^3}{[Fe^{+3}][H_2O]^3} \quad \text{Eq. 0—20}$$

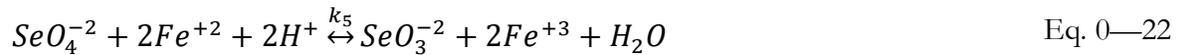
Las consideraciones para ésta reacción, son:

- i) $[H^+] = cte$. El pH del tratamiento se mantuvo constante.
- ii) $[H_2O] \gg [i]$, concentración de agua en exceso (55,6 [mol L⁻¹]).

Las velocidades de reacción para la formación de los hidróxidos de hierro, es:

$$-r_{4,Fe^{+3}} = r_{4,Fe(OH)_3} = k_{4+}[Fe^{+3}] \quad \text{Eq. 0—21}$$

➤ Reducción del Selenato (SeO_4^{-2}) a Selenito (SeO_3^{-2}):



En este caso, la reacción es de equilibrio:

$$K_5 = \frac{k_{5+}}{k_{5-}} = \frac{[SeO_3^{-2}][Fe^{+3}]^2}{[SeO_4^{-2}][Fe^{+2}]^2[H^+]^2} \quad \text{Eq. 0—23}$$

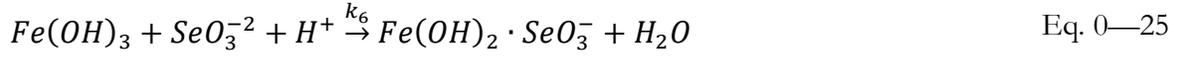
Las consideraciones para esta reacción son:

- i) $[H^+] = cte$. El pH de operación de las experiencias es constante.

La velocidad de reacción, para la reducción del Selenato a Selenito, es:

$$-r_{5,SeO_4^{-2}} = -r_{5,Fe^{+2}} = r_{5,Fe^{+3}} = r_{5,SeO_3^{-2}} = k_{5+}[SeO_4^{-2}][Fe^{+2}]^2[H^+]^2 \quad \text{Eq. 0—24}$$

➤ Finalmente, la reacción de abatimiento de Selenio es:



Las consideraciones para esta reacción, son

- i) $[H_2O] \gg [i]$, concentración de agua en exceso (55,6 [mol L⁻¹]).
- ii) $[H^+] = cte$. El pH de operación de las experiencias es constante.
- iii) Esta reacción no se encuentra en equilibrio.

La velocidad de reacción para el abatimiento de Selenio, es:

$$-r_{6,SeO_3^{-2}} = -r_{6,Fe(OH)_3} = r_{6,Fe(OH)_2 \cdot SeO_3^-} = k_6 [Fe(OH)_3] [SeO_3^{-2}] [H^+] \quad \text{Eq. 0—26}$$

2. Balance de masa de las especies involucradas

➤ Balance de masa para el ion ferroso (Fe⁺²):

$$\frac{d[Fe^{+2}]}{dt} = r_{1,Fe^{+2}} - r_{2,Fe^{+2}} - r_{3,Fe^{+2}} - r_{5,Fe^{+2}} \quad \text{Eq. 0—27}$$

$$\frac{d[Fe^{+2}]}{dt} = k_1 - k_2 [Fe^{+2}] [H_2O_2] - k_{3+} [Fe^{+2}] [OH^*] - k_{5+} [SeO_4^{-2}] [Fe^{+2}]^2 [H^+]^2 \quad \text{Eq. 0—28}$$

➤ Balance de masa para el ion férrico (Fe⁺³):

$$\frac{d[Fe^{+3}]}{dt} = r_{2,Fe^{+3}} + r_{3,Fe^{+3}} - r_{4,Fe^{+3}} + r_{5,Fe^{+3}} \quad \text{Eq. 0—29}$$

$$\frac{d[Fe^{+3}]}{dt} = k_2 [Fe^{+2}] [H_2O_2] + k_{3+} [Fe^{+2}] [OH^*] - k_{4+} [Fe^{+3}] + k_{5+} [SeO_4^{-2}] [Fe^{+2}]^2 [H^+]^2 \quad \text{Eq. 0—30}$$

➤ Balance de masa para el reactivo de Fenton (OH^{*}):

$$\frac{d[OH^*]}{dt} = r_{2,OH^*} - r_{3,OH^*} \quad \text{Eq. 0—31}$$

$$\frac{d[OH^*]}{dt} = k_2[Fe^{+2}][H_2O_2] - k_{3+}[Fe^{+2}][OH^*] \quad \text{Eq. 0—32}$$

El reactivo de Fenton es una especie química que se descompone rápidamente, además de su equilibrio, se considera que en el reactor no hay acumulación de dicha especie química. Considerando el supuesto del “pseud estado estacionario” [41], tenemos:

$$\frac{d[OH^*]}{dt} = 0 \rightarrow [OH^*] = \frac{k_2[Fe^{+2}][H_2O_2]}{k_{3+}[Fe^{+2}]} \quad \text{Eq. 0—33}$$

➤ Balance de masa para los óxidos de hierro (HFO):

$$\frac{d[Fe(OH)_3]}{dt} = r_{4,Fe(OH)_3} - r_{6,Fe(OH)_3} \quad \text{Eq. 0—34}$$

$$\frac{d[Fe(OH)_3]}{dt} = k_{4+}[Fe^{+3}] - k_6[Fe(OH)_3][SeO_3^{-2}][H^+] \quad \text{Eq. 0—35}$$

➤ Balance de masa para el Selenato:

$$\frac{d[SeO_4^{-2}]}{dt} = -r_{5,SeO_4^{-2}} \quad \text{Eq. 0—36}$$

$$\frac{d[SeO_4^{-2}]}{dt} = -k_{5+}[SeO_4^{-2}][Fe^{+2}]^2[H^+]^2 \quad \text{Eq. 0—37}$$

➤ Balance de masa para el Selenito:

$$\frac{d[SeO_3^{-2}]}{dt} = r_{5,SeO_3^{-2}} - r_{6,SeO_3^{-2}} \quad \text{Eq. 0—38}$$

$$\frac{d[SeO_3^{-2}]}{dt} = k_{5+}[SeO_4^{-2}][Fe^{+2}]^2[H^+]^2 - k_6[Fe(OH)_3][SeO_3^{-2}][H^+] \quad \text{Eq. 0—39}$$

Considerando los supuestos mencionados, los balances de masas se pueden expresar mediante:

$$k_4 = k_{4+} \quad \text{Eq. 0—40}$$

$$k_5 = k_{5+}[H^+]^2 \quad \text{Eq. 0—41}$$

$$k_6 = k_{6+}[H^+] \quad \text{Eq. 0—42}$$

3. Modelo cinético

El modelo cinético final para el abatimiento de Selenio, es:

$$\frac{d[Fe^{+2}]}{dt} = k_1 - 2k_2[Fe^{+2}][H_2O_2] - k_5[SeO_4^{-2}][Fe^{+2}]^2 \quad \text{Eq. 0—43}$$

$$\frac{d[Fe^{+3}]}{dt} = 2k_2[Fe^{+2}][H_2O_2] - k_4[Fe^{+3}] + k_5[SeO_4^{-2}][Fe^{+2}]^2 \quad \text{Eq. 0—44}$$

$$\frac{d[Fe(OH)_3]}{dt} = k_4[Fe^{+3}] - k_6[Fe(OH)_3][SeO_3^{-2}] \quad \text{Eq. 0—45}$$

$$\frac{d[SeO_4^{-2}]}{dt} = -k_5[SeO_4^{-2}][Fe^{+2}]^2 \quad \text{Eq. 0—46}$$

$$\frac{d[SeO_3^{-2}]}{dt} = k_5[SeO_4^{-2}][Fe^{+2}]^2 - k_6[Fe(OH)_3][SeO_3^{-2}] \quad \text{Eq. 0—47}$$

Anexo D DESARROLLO MODELO CINÉTICO SECCIÓN 3.3.2, SECCIÓN
 2: ELECTROCOAGULACIÓN POR DISOLUCIÓN ANÓDICA Y
 USO DE O₂ (AIRE).

En esta sección se muestra el desarrollo del modelo cinético final presentado en la sección 3.3.2.

1. Reacciones involucradas y velocidad de reacción.

- La generación del ion ferroso por medio de la oxidación del hierro elemental, está dado por la reacción:



$$k_1 = \frac{i}{zFV} 6 * 10^4 [mmolL^{-1}min^{-1}] \quad \text{Eq. 0—49}$$

Por tanto, la velocidad de reacción asociado a la generación de iones ferrosos, es:

$$r_{1,Fe^{+2}} = k_1 \quad \text{Eq. 0—50}$$

- Por otro lado, la oxidación del ion ferroso (Fe⁺²) a férrico (Fe⁺³), está dada por la reacción:



La velocidad de reacción asociada a los elementos de interés es:

$$-r_{2,Fe^{+2}} = r_{2,Fe^{+3}} = k_2 [Fe^{+2}] [H_3O^+] [O_2]^{\frac{1}{4}} \quad \text{Eq. 0—52}$$

Las consideraciones para esta reacción son:

- i) $[H_2O] \gg [i]$, concentración de agua en exceso (55,6 [mol L⁻¹])
- ii) $[H^+] = cte$. El pH de operación de las experiencias es constante.
- iii) $[O_2] = cte$. Se considera constante, debido a que el flujo de aire es constante y sólo dependerá de la solubilidad del oxígeno en el agua (Temperatura constante).

➤ La reacción de formación de los hidróxidos de hierro, es 4):



En este caso, la reacción es de equilibrio:

$$K_3 = \frac{k_{3+}}{k_{3-}} = \frac{[Fe(OH)_3][H^+]^3}{[Fe^{+3}][H_2O]^3} \quad \text{Eq. 0—54}$$

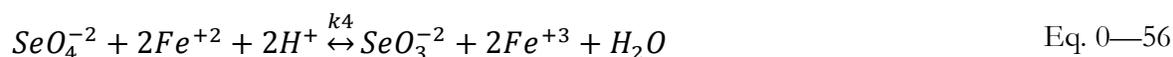
Las consideraciones hechas para ésta reacción, son:

- i) $[H_2O] \gg [i]$, concentración de agua en exceso (55,6 [mol L⁻¹]).
- ii) $[H^+] = cte$. El pH de operación de las experiencias es constante.

La velocidad de reacción, para la formación de los hidróxidos de hierro (HFO) es:

$$-r_{3,Fe^{+3}} = r_{3,Fe(OH)_3} = k_{3+}[Fe^{+3}] \quad \text{Eq. 0—55}$$

➤ Reducción del Selenato (SeO_4^{-2}) a Selenito (SeO_3^{-2}):



En este caso, la reacción es de equilibrio:

$$K_4 = \frac{k_{4+}}{k_{4-}} = \frac{[SeO_3^{-2}][Fe^{+3}]^2}{[SeO_4^{-2}][Fe^{+2}]^2[H^+]^2} \quad \text{Eq. 0—57}$$

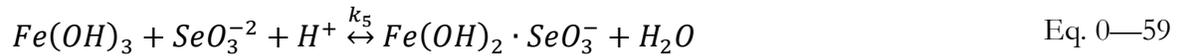
Las consideraciones para esta reacción son:

ii) $[H^+] = cte$. El pH de operación de las experiencias es constante.

La velocidad de reacción, para la reducción del Selenato a Selenito, es:

$$-r_{4,SeO_4^{-2}} = -r_{4,Fe^{+2}} = r_{4,Fe^{+3}} = r_{4,SeO_3^{-2}} = k_{4+}[SeO_4^{-2}][Fe^{+2}]^2[H^+]^2 \quad \text{Eq. 0—58}$$

➤ Finalmente, la reacción de abatimiento de Selenio es:



Las consideraciones para esta reacción, son

iv) $[H_2O] \gg [i]$, concentración de agua en exceso (55,6 [mol L⁻¹]).

v) $[H^+] = cte$. El pH de operación de las experiencias es constante.

vi) Esta reacción no se encuentra en equilibrio.

La velocidad de reacción para el abatimiento de Selenio, es:

$$-r_{5,SeO_3^{-2}} = -r_{5,Fe(OH)_3} = k_{5+}[Fe(OH)_3][SeO_3^{-2}][H^+] \quad \text{Eq. 0—60}$$

2. Balance de masa de las especies involucradas

➤ Balance de masa para el ion ferroso (Fe⁺²):

$$\frac{d[Fe^{+2}]}{dt} = r_{1,Fe^{+2}} - r_{2,Fe^{+2}} - r_{4,Fe^{+2}} \quad \text{Eq. 0—61}$$

$$\frac{d[Fe^{+2}]}{dt} = k_1 - k_2[Fe^{+2}][H_3O^+][O_2]^{\frac{1}{4}} - k_{4+}[SeO_4^{-2}][Fe^{+2}]^2[H^+]^2 \quad \text{Eq. 0—62}$$

➤ Balance de masa para el ion férrico (Fe^{+3}):

$$\frac{d[Fe^{+3}]}{dt} = r_{2,Fe^{+3}} - r_{3,Fe^{+3}} + r_{4,Fe^{+3}} \quad \text{Eq. 0—63}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[Fe^{+3}]}{dt} = k_2[Fe^{+2}][H_3O^+][O_2]^{\frac{1}{4}} - k_{3+}[Fe^{+3}] \\ + k_{4+}[SeO_4^{-2}][Fe^{+2}]^2[H^+]^2 \end{aligned} \quad \text{Eq. 0—64}$$

➤ Balance de masa para los óxidos de hierro (HFO):

$$\frac{d[Fe(OH)_3]}{dt} = r_{3,Fe(OH)_3} - r_{5,Fe(OH)_3} \quad \text{Eq. 0—65}$$

$$\frac{d[Fe(OH)_3]}{dt} = k_{3+}[Fe^{+3}] - k_{5+}[Fe(OH)_3][SeO_3^{-2}][H^+] \quad \text{Eq. 0—66}$$

➤ Balance de masa para el Selenato:

$$\frac{d[SeO_4^{-2}]}{dt} = -r_{4,SeO_4^{-2}} \quad \text{Eq. 0—67}$$

$$\frac{d[SeO_4^{-2}]}{dt} = -k_{4+}[SeO_4^{-2}][Fe^{+2}]^2[H^+]^2 \quad \text{Eq. 0—68}$$

➤ Balance de masa para el Selenito:

$$\frac{d[SeO_3^{-2}]}{dt} = r_{4,SeO_3^{-2}} - r_{5,SeO_3^{-2}} \quad \text{Eq. 0—69}$$

$$\frac{d[SeO_3^{-2}]}{dt} = k_{4+}[SeO_4^{-2}][Fe^{+2}]^2[H^+]^2 - k_{5+}[Fe(OH)_3][SeO_3^{-2}][H^+] \quad \text{Eq. 0—70}$$

Considerando los supuestos mencionados, los balances de masas se pueden simplificar mediante:

$$k_2 = k'_2[H_3O^+][O_2]^{\frac{1}{4}} \quad \text{Eq. 0—71}$$

$$k_3 = k_{3+} \quad \text{Eq. 0—72}$$

$$k_4 = k_{4+}[H^+]^2 \quad \text{Eq. 0—73}$$

$$k_5 = k_{5+}[H^+] \quad \text{Eq. 0—74}$$

3. Balance de masa simplificado

$$\frac{d[Fe^{+2}]}{dt} = k_1 - k_2[Fe^{+2}] - k_4[SeO_4^{-2}][Fe^{+2}]^2 \quad \text{Eq. 0—75}$$

$$\frac{d[Fe^{+3}]}{dt} = k_2[Fe^{+2}] - k_3[Fe^{+3}] + k_4[SeO_4^{-2}][Fe^{+2}]^2 \quad \text{Eq. 0—76}$$

$$\frac{d[Fe(OH)_3]}{dt} = k_3[Fe^{+3}] - k_5[Fe(OH)_3][SeO_3^{-2}] \quad \text{Eq. 0—77}$$

$$\frac{d[SeO_4^{-2}]}{dt} = -k_4[SeO_4^{-2}][Fe^{+2}]^2 \quad \text{Eq. 0—78}$$

$$\frac{d[SeO_3^{-2}]}{dt} = k_4[SeO_4^{-2}][Fe^{+2}]^2 - k_5[Fe(OH)_3][SeO_3^{-2}] \quad \text{Eq. 0—79}$$

Anexo E RESULTADOS EXPERIMENTALES



UNIVERSIDAD TECNICA
FEDERICO SANTA MARIA
Departamento de Química

CENTRO DE ANÁLISIS QUÍMICO E INSTRUMENTAL
Avenida España 1680, Valparaíso Fono: (32)2654219.FONO- FAX: (32)2654782
Correo electrónico: servicios.analiticos@usm.cl

INFORME DE ANALISIS N° QUI-317/14

REFERENCIA : Departamento de Ingeniería Química y Ambiental.
Atn.: Profesor. Henrik Hansen.

IDENTIFICACIÓN MUESTRA : 2 muestras de agua de Ril, rotuladas:
Ril Inicial #21/11, Exp. #1 21/11
Recibidas en nuestros laboratorios el 27/11/14.

ANÁLISIS SOLICITADOS : Determinación de Selenio.

MÉTODO DE ANÁLISIS : Selenio: NCh 2313/30 Of.1999. Generación de Hidruros.

Análisis	Resultados Muestras	
	Ril Inicial 21/11	Exp. #1 21/11
Selenio [mg Se / L]	0,29	0,29

María Elena Ortiz M.
Jefe de Laboratorio
Análisis Químicos
CENTRO DE QUIMICA
SERVICIOS ANALITICOS

Valparaíso, 28 de Noviembre de 2014

Nota: Los resultados entregados en este Informe sólo se refieren a los ítems ensayados.
Este Informe no debe ser reproducido parcialmente sin la aprobación escrita de este Laboratorio.



UNIVERSIDAD TECNICA
FEDERICO SANTA MARIA

Departamento de Química

CENTRO DE ANÁLISIS QUÍMICO E INSTRUMENTAL
Avenida España 1680, Valparaíso Fono: (32)2654219.FONO- FAX: (32)2654782
Correo electrónico: servicios.analiticos@usm.cl

INFORME DE ANALISIS N° QUI -325/14

REFERENCIA : Departamento de Ingeniería Química y Ambiental.

Atn.: Profesor. Henrik Hansen.

IDENTIFICACIÓN MUESTRA : 2 muestras de agua de Ril, rotuladas:

Exp #2, Exp. #3

Recibidas en nuestros laboratorios el 27/11/14.

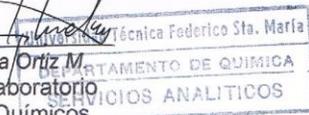
ANÁLISIS SOLICITADOS : Determinación de Selenio.

MÉTODO DE ANÁLISIS : Selenio: NCh 2313/30 Of.1999. Generación de Hidruros.

Análisis	Resultados Muestras	
	Exp #2	Exp. #3
Selenio [mg Se / L]	0,23	0,20

0,10 A 1,7 A
0,5 A

María Elena Ortiz M.
 Jefe de Laboratorio
 Análisis Químicos



Valparaíso, 23 de Diciembre de 2014

Nota: Los resultados entregados en este Informe sólo se refieren a los ítems ensayados.
Este Informe no debe ser reproducido parcialmente sin la aprobación escrita de este Laboratorio.



UNIVERSIDAD TECNICA
FEDERICO SANTA MARIA

Departamento de Química

CENTRO DE ANÁLISIS QUÍMICO E INSTRUMENTAL
Avenida España 1680, Valparaíso Fono: (32)2654219.FONO- FAX: (32)2654782
Correo electrónico: servicios.analiticos@usm.cl

INFORME DE ANALISIS N° QUI-10/15

REFERENCIA : Departamento de Ingeniería Química y Ambiental.

Atn.: Profesor. Henrik Hansen.

IDENTIFICACIÓN MUESTRA : 1 muestra de agua de Ril, rotulada:

Exp #4

Recibidas en nuestros laboratorios el 08/01/15.

ANÁLISIS SOLICITADOS : Determinación de Selenio.

MÉTODO DE ANÁLISIS : Selenio: NCh 2313/30 Of.1999. Generación de Hidruros.

Análisis		Resultado Muestra
		Exp # 4
Selenio	[mg Se / L]	0,05


María Elena Ortiz M.
Jefe de Laboratorio
Análisis Químicos



Valparaíso, 12 de Enero de 2015

Nota: Los resultados entregados en este Informe sólo se refieren a los ítems ensayados.
Este Informe no debe ser reproducido parcialmente sin la aprobación escrita de este Laboratorio.



UNIVERSIDAD TECNICA
FEDERICO SANTA MARIA

Departamento de Química

CENTRO DE ANÁLISIS QUÍMICO E INSTRUMENTAL
Avenida España 1680, Valparaíso Fono: (32)2654219.FONO- FAX: (32)2654782
Correo electrónico: servicios.analiticos@usm.cl

INFORME DE ANALISIS N° QUI -17/15

REFERENCIA : Departamento de Ingeniería Química y Ambiental.

Atn.: Profesor. Henrik Hansen.

IDENTIFICACIÓN MUESTRA : 2 muestras de agua de Ril, rotuladas:

Ril Inicial , Exp. # 5

Recibidas en nuestros laboratorios el 13/01/15.

ANÁLISIS SOLICITADOS : Determinación de Selenio.

MÉTODO DE ANÁLISIS : Selenio: NCh 2313/30 Of.1999. Generación de Hidruros.

Análisis	Resultados Muestras	
	Ril Inicial	Exp. # 5
Selenio [mg Se / L]	0,32	0,03

María Elena Ortiz M.
Jefe de Laboratorio
Análisis Químicos



Valparaíso, 15 de Enero de 2015

Nota: Los resultados entregados en este Informe sólo se refieren a los ítems ensayados.
Este Informe no debe ser reproducido parcialmente sin la aprobación escrita de este Laboratorio.



UNIVERSIDAD TECNICA
FEDERICO SANTA MARIA

Departamento de Química

CENTRO DE ANÁLISIS QUÍMICO E INSTRUMENTAL
Avenida España 1680, Valparaíso Fono: (32)2654219.FONO- FAX: (32)2654782
Correo electrónico: servicios.analiticos@usm.cl

INFORME DE ANALISIS N° QUI -108/15

REFERENCIA : Departamento de Ingeniería Química y Ambiental.
Atn.: Profesor. Henrik Hansen.

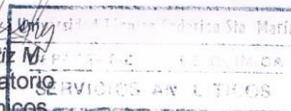
IDENTIFICACIÓN MUESTRA : 1 muestra de agua de Ril, rotulada:
Exp.# 9
Recibida en nuestros laboratorios el 29/05/15.

ANÁLISIS SOLICITADOS : Determinación de Selenio.

MÉTODO DE ANÁLISIS : Selenio: NCh 2313/30 Of.1999. Generación de Hidruros.

Análisis	Resultado Muestra	
	Exp. # 9	
Selenio [mg Se / L]	0,09	

María Elena Ortiz M.
Jefe de Laboratorio
Análisis Químicos



Valparaíso, 18 de Junio de 2015

Nota: Los resultados entregados en este Informe sólo se refieren a los ítems ensayados.
Este Informe no debe ser reproducido parcialmente sin la aprobación escrita de este Laboratorio.



UNIVERSIDAD TECNICA
FEDERICO SANTA MARIA

Departamento de Química

CENTRO DE ANÁLISIS QUÍMICO E INSTRUMENTAL
Avenida España 1680, Valparaíso Fono: (32)2654219, FONOX-FAX: (32)2654782
Correo electrónico: servicios.analiticos@usm.cl

INFORME DE ANALISIS Nº QUI-114/15

REFERENCIA : Departamento de Ingeniería Química y Ambiental.
Atn.: Profesor. Henrik Hansen.

IDENTIFICACIÓN MUESTRA : 1 muestra de agua de Ril, rotulada:
Exp.#10
Recibida en nuestros laboratorios el 04/06/15.

ANÁLISIS SOLICITADOS : Determinación de Selenio.

MÉTODO DE ANÁLISIS : Selenio: NCh 2313/30 Of.1999. Generación de Hidruros.

Análisis		Resultado Muestra
		Exp. # 10
Selenio	[mg Se / L]	0,13

María Elena Cruz M.
Jefe de Laboratorio
Análisis Químicos

Universidad Técnica Federico Santa María
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
SERVICIOS ANALITICOS

Valparaíso, 18 de Junio de 2015

Nota: Los resultados entregados en este Informe sólo se refieren a los ítems ensayados.
Este Informe no debe ser reproducido parcialmente sin la aprobación escrita de este Laboratorio.



UNIVERSIDAD TECNICA
FEDERICO SANTA MARIA

Departamento de Química

CENTRO DE ANÁLISIS QUÍMICO E INSTRUMENTAL
Avenida España 1680, Valparaíso Fono: (32)2654219.FONO- FAX: (32)2654782
Correo electrónico: servicios.analiticos@usm.cl

INFORME DE ANALISIS Nº QUI-115/15

REFERENCIA : Departamento de Ingeniería Química y Ambiental.
Atr.: Profesor. Henrik Hansen.

IDENTIFICACIÓN MUESTRA : 2 muestras de agua de Ril, rotuladas:
Exp.#11, Exp. #12.
Recibidas en nuestros laboratorios el 05/06/15.

ANÁLISIS SOLICITADOS : Determinación de Selenio.

MÉTODO DE ANÁLISIS : Selenio: NCh 2313/30 Of.1999. Generación de Hidruros.

Análisis	Resultados Muestras	
	Exp. # 11	Exp. # 12
Selenio [mg Se / L]	0,17	0,08

María Elena Ortiz M.
Jefe de Laboratorio
Análisis Químicos



Valparaíso, 18 de Junio de 2015

Nota: Los resultados entregados en este Informe sólo se refieren a los items ensayados.
Este Informe no debe ser reproducido parcialmente sin la aprobación escrita de este Laboratorio.



UNIVERSIDAD TECNICA
FEDERICO SANTA MARIA

Departamento de Química

CENTRO DE ANÁLISIS QUÍMICO E INSTRUMENTAL
Avenida España 1680, Valparaíso Fono: (32)2654219.FONO- FAX: (32)2654782
Correo electrónico: servicios.analiticos@usm.cl

INFORME DE ANALISIS N° QUI -116/15

REFERENCIA : Departamento de Ingeniería Química y Ambiental.
Atn.: Profesor. Henrik Hansen.

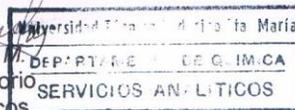
IDENTIFICACIÓN MUESTRA : 2 muestras de agua de Ril, rotuladas:
Ril Inicial, Exp. #13.
Recibidas en nuestros laboratorios el 11/06/15.

ANÁLISIS SOLICITADOS : Determinación de Selenio.

MÉTODO DE ANÁLISIS : Selenio: NCh 2313/30 Of.1999. Generación de Hidruros.

Análisis	Resultados Muestras	
	Ril Inicial	Exp. # 13
Selenio [mg Se / L]	0,24	0,12

María Elena Ortiz M.
Jefe de Laboratorio
Análisis Químicos



Valparaíso, 18 de Junio de 2015

Nota: Los resultados entregados en este Informe sólo se refieren a los ítems ensayados.
Este Informe no debe ser reproducido parcialmente sin la aprobación escrita de este Laboratorio.

Página 1 de 1
Qui-116/15



UNIVERSIDAD TECNICA
FEDERICO SANTA MARIA

Departamento de Química

CENTRO DE ANÁLISIS QUÍMICO E INSTRUMENTAL
Avenida España 1680, Valparaíso Fono: (32)2654219. FONO- FAX: (32)2654782
Correo electrónico: servicios.analiticos@usm.cl

INFORME DE ANALISIS N° QUI-136/15

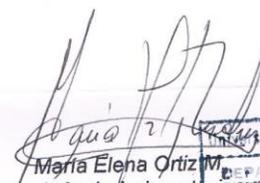
REFERENCIA : Departamento de Ingeniería Química y Ambiental.
Atn.: Profesor. Henrik Hansen.

IDENTIFICACIÓN MUESTRA : 1 muestra de agua de Ril, rotulada:
Exp. # 14
Recibida en nuestros laboratorios el 24/06/15.

ANÁLISIS SOLICITADOS : Determinación de Selenio.

MÉTODO DE ANÁLISIS : Selenio: NCh 2313/30 Of.1999. Generación de Hidruros.

Análisis		Resultado Muestra
		Exp. # 14
Selenio	[mg Se / L]	0,025


María Elena Ortiz M.
Jefe de Laboratorio
Análisis Químicos

Universidad Técnica Federico Sta. María
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
SERVICIOS ANALITICOS

Valparaíso, 02 de Julio de 2015

Nota: Los resultados entregados en este Informe sólo se refieren a los ítems ensayados.
Este Informe no debe ser reproducido parcialmente sin la aprobación escrita de este Laboratorio.



UNIVERSIDAD TÉCNICA
FEDERICO SANTA MARÍA
Departamento de Química

CENTRO DE ANÁLISIS QUÍMICO E INSTRUMENTAL
Avenida España 1680, Valparaíso Fono: (32)2654219, FONQ- FAX: (32)2654782
Correo electrónico: servicios.analiticos@usm.cl

INFORME DE ANALISIS N° QUI-139/15

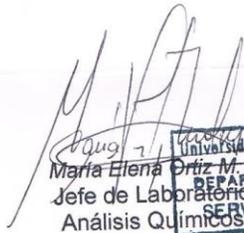
REFERENCIA : Departamento de Ingeniería Química y Ambiental.
Atn.: Profesor. Henrik Hansen.

IDENTIFICACIÓN MUESTRA : 1 muestra de agua de Ril, rotulada:
Exp.# 15, Exp.# 16.
Recibidas en nuestros laboratorios el 26/06/15.

ANÁLISIS SOLICITADOS : Determinación de Selenio.

MÉTODO DE ANÁLISIS : Selenio: NCh 2313/30 Of.1999. Generación de Hidruros.

Análisis	Resultados Muestras	
	Exp. # 15	Exp. # 16
Selenio [mg Se / L]	0,07	0,09


María Elena Ortiz M.
Jefe de Laboratorio
Análisis Químicos

Universidad Técnica Federico Sta. María
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
SERVICIOS ANALITICOS

Valparaíso, 02 de Julio de 2015

Nota: Los resultados entregados en este Informe sólo se refieren a los ítems ensayados.
Este Informe no debe ser reproducido parcialmente sin la aprobación escrita de este Laboratorio.

Página 1 de 1
Qui-139/15



UNIVERSIDAD TÉCNICA
FEDERICO SANTA MARÍA

Departamento de Química

CENTRO DE ANÁLISIS QUÍMICO E INSTRUMENTAL
Avenida España 1680, Valparaíso Fono: (32)2654219 FONO- FAX: (32)2654782
Correo electrónico: servicios.analiticos@usm.cl

INFORME DE ANALISIS N° QUI -162/15

REFERENCIA : Departamento de Ingeniería Química y Ambiental.
Atn.: Profesor. Henrik Hansen.

IDENTIFICACIÓN MUESTRA : 2 muestras de agua de Rii, rotuladas:
Exp.# 17 (03/08/15), Exp.# 18 (03/08/15).
Recibidas en nuestros laboratorios el 04/08/2015.

ANÁLISIS SOLICITADOS : Determinación de Selenio.

MÉTODO DE ANÁLISIS : Selenio: NCh 2313/30 Of.1999. Generación de Hidruros.

Análisis	Resultados Muestras	
	Exp. # 17 (03/08/15)	Exp. # 18 (03/08/15)
Selenio [mg Se / L de muestra]	0,02	0,07

Maria Elena Ortiz M.
Maria Elena Ortiz M.
Jefe de Laboratorio
Análisis Químicos



Valparaíso, 06 de Agosto de 2015

Note: Los resultados entregados en este Informe sólo se refieren a los ítems ensayados.
Este Informe no debe ser reproducido parcialmente sin la aprobación escrita de este Laboratorio.



UNIVERSIDAD TÉCNICA
FEDERICO SANTA MARÍA

Departamento de Química

CENTRO DE ANÁLISIS QUÍMICO E INSTRUMENTAL
Avenida España 1680, Valparaíso Fono: (32)2654219.FONO-FAX: (32)2654782
Correo electrónico: servicios.analiticos@usm.cl

INFORME DE ANALISIS Nº QUI-163/15

REFERENCIA : Departamento de Ingeniería Química y Ambiental.

Atn.: Profesor. Henrik Hansen.

IDENTIFICACIÓN MUESTRA : 1 muestra de agua de Ril, rotulada:

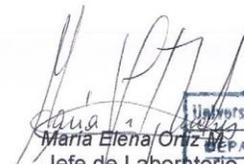
Exp.# 19 (04/08/15).

Recibidas en nuestros laboratorios el 04/08/2015.

ANÁLISIS SOLICITADOS : Determinación de Selenio.

MÉTODO DE ANÁLISIS : Selenio: NCh 2313/30 Of.1999. Generación de Hidruros.

Muestra	Resultado [mg Se / L de muestra]
Exp. # 19 (04/08/15)	0,02


María Elena Ortiz
Jefe de Laboratorio
Análisis Químicos

Universidad Técnica Federico Sta. María
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
SERVICIOS ANALÍTICOS

Valparaíso, 06 de Agosto de 2015

Nota: Los resultados entregados en este Informe sólo se refieren a los ítems ensayados.
Este Informe no debe ser reproducido parcialmente sin la aprobación escrita de este Laboratorio.



UNIVERSIDAD TÉCNICA
FEDERICO SANTA MARÍA

Departamento de Química

CENTRO DE ANÁLISIS QUÍMICO E INSTRUMENTAL
Avenida España 1680, Valparaíso Fono: (32)2654219.FONO-FAX: (32)2654782
Correo electrónico: servicios.analiticos@usm.cl

INFORME DE ANALISIS N° QUI -164/15

REFERENCIA : Departamento de Ingeniería Química y Ambiental.
Atn.: Profesor. Henrik Hansen.

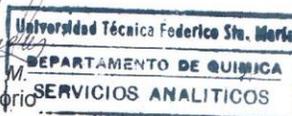
IDENTIFICACIÓN MUESTRA : 3 muestras de agua de Ril, rotuladas:
Exp.# 20 (05/08/15), Exp.# 21 (05/08/15), Exp.# 22
(06/08/15).
Recibidas en nuestros laboratorios el 06/08/2015.

ANÁLISIS SOLICITADOS : Determinación de Selenio.

MÉTODO DE ANÁLISIS : Selenio: NCh 2313/30 Of.1999. Generación de Hidruros.

Análisis	Resultados Muestras		
	Exp. # 20 (05/08/15)	Exp. # 21 (05/08/15)	Exp. # 22 (06/08/15)
Selenio [mg Se / L de muestra]	0,17	0,11	0,12

Maria Elena Ortiz M.
Maria Elena Ortiz M.
Jefe de Laboratorio
Análisis Químicos



Valparaíso, 12 de Agosto de 2015

Nota: Los resultados entregados en este Informe sólo se refieren a los ítems ensayados.
Este Informe no debe ser reproducido parcialmente sin la aprobación escrita de este Laboratorio.