



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA DE MINAS

**DISEÑO Y EVALUACIÓN DE SUSTRATOS DE BAJO COSTO PARA LA  
EXTRACCIÓN DE SELENIO DESDE RESIDUOS LÍQUIDOS MINEROS  
VIA PROCESOS DE ADSORCIÓN**

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGISTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERA  
MENCION METALURGIA EXTRACTIVA

**JAVIER EDUARDO ILLANES PEREZ**

PROFESOR GUÍA:  
GONZALO MONTES ATENAS

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
FERNANDO VALENZUELA LOZANO  
KATHERINE LIZAMA ALLENDE  
PAULO ARAYA FIGUEROA

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por Codelco Ventanas y el Grupo de Investigación  
*M<sup>2</sup>CS* del Departamento de Ingeniería de Minas de la Universidad de Chile

SANTIAGO DE CHILE  
2016

RESUMEN DE TESIS PARA OPTAR AL TÍTULO DE: MAGISTER EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERA MENCION METALURGIA EXTRACTIVA

POR: Javier Eduardo Illanes Perez

FECHA: 11/07/2016

PROFESOR GUÍA: Gonzalo Montes Atenas.

**DISEÑO Y EVALUACIÓN DE SUSTRATOS DE BAJO COSTO PARA LA EXTRACCIÓN DE SELENIO DESDE RESIDUOS LÍQUIDOS MINEROS VIA PROCESOS DE ADSORCIÓN.**

Dada la normativa ambiental vigente en nuestra legislación, disponer de procesos de remoción eficientes sobre los elementos químicos presentes en los efluentes de una faena industrial se vuelve determinante para la sustentabilidad de ésta. Entre éstos destaca la adsorción, un proceso probado a nivel industrial. En cuanto a los elementos presentes en la norma, destaca por su complejidad el selenio dado que es aceptable una concentración menor a 0,01 mg/L de éste para el descarte del RIL. El desafío, entonces, está en el diseño de adsorbentes que sean capaces de lograr concentraciones bajo la norma y a bajo costo.

Esta tesis toma la problemática planteada, sintetizando el oxi hidróxido de hierro ferrihidrita (Fh), un adsorbente de probada capacidad en la remoción de selenio, en presencia de sustratos de tipo orgánico y sintético, como la corteza de pino (CP) y silicato de calcio nanoestructurado (CaSil), respectivamente, ambos de bajo costo, en virtud de generar o activar sitios de alta reactividad sobre éstos y potenciar así la adsorción del no metal. Todos estos sustratos fueron caracterizados sobre su porcentaje de hierro, tamaño de partícula, superficie específica y mineralogía presente.

Estudios de adsorción preliminares de pH fueron realizados, para sobre éste pH y con el objetivo de evaluar la capacidad de los sustratos, desarrollar experimentos de adsorción con una dosis del orden de 10 g/L de adsorbente y dentro de un rango inicial de 1.000 a 1 mg/L de selenio, en forma de ión selenito en solución. El pH óptimo, con excepción del sustrato mixto Fh-CaSil, fue 3, dada la predominancia de especies neutras de selenio en solución junto a una carga superficial neutra de los adsorbentes. Para la corteza de pino no se observó adsorción en ningún pH del rango estudiado (1-7).

Todos los sustratos con contenido de hierro fueron capaces de lograr una concentración de equilibrio bajo la norma desde una solución inicial de 1 mg/L de selenio. El sustrato mixto Fh-CP además lo logró para una concentración inicial de 10 mg/L. En el aspecto cinético, y en general, la constante cinética aumentaba al disminuir la concentración de selenito; los valores más altos fueron obtenidos para el sustrato Fh-CP.

Del estudio del escalamiento del proceso se plantea un diseño operativo de dos etapas, con dos reactores de 10 m<sup>3</sup> aproximadamente por cada una, para tratar 10 m<sup>3</sup>/día de una corriente contaminada con 100 mg /L de selenio, concentración del orden de un RIL de una planta de tratamiento de barro anódico de refinería de cobre.

## **Agradecimientos.**

En cuanto a las instituciones que quiero agradecer, partiré por CODELCO División Ventanas, por la confianza depositada, por poner a mi disposición tiempo y recursos en estos años. Destacar la comprensión de las jefaturas que he tenido durante el tiempo que me he ausentado para desarrollar mis estudios.

Al Departamento de Minas de la Universidad de Chile, por entregarme sus instalaciones para realizar las experiencias de laboratorio que forman parte de este trabajo, y, en particular a la Sra. Ema por su amabilidad y paciencia para enseñarme lo necesario para desarrollar éstas. No puedo dejar de mencionar al Departamento de Química y Farmacia de la misma Universidad, por facilitarme el silicato de calcio para estudiar la adsorción del selenio sobre éste.

Al grupo de investigación Minerals & Metals Separation and Characterisation Research Group (M2CS), por darme el espacio para conversar e intercambiar ideas sobre los distintos trabajos de investigación que cada cual estudiaba.

A nivel personal, quisiera expresar toda mi gratitud a mi profesor guía, Gonzalo Montes-Atenas, por toda la colaboración y preocupación prestada durante todo el tiempo que se prolongó este trabajo de investigación.

También a mis padres y mis hermanos, en especial mi hermana Ximena, por haberme alojado muchas veces para que pudiera disponer de más tiempo y ser fuente inagotable de ánimo y fuerzas para terminar esta investigación.

Finalmente, dedico este trabajo a mi hijo Pedrito y mi pareja Andrea, por haber sido generosos en cuanto a comprensión, cariño y amor, y ser una motivación constante todos los días para tomar éste y otros desafíos.

# Tabla de Contenido.

---

DISEÑO Y EVALUACIÓN DE SUSTRATOS DE BAJO COSTO PARA LA EXTRACCIÓN DE SELENIO DESDE RESIDUOS LÍQUIDOS MINEROS VIA PROCESOS DE ADSORCIÓN. ....	i
Agradecimientos.....	ii
Capítulo 1. Introducción.....	1
<b>1. Contexto</b> .....	1
<b>2. Objetivos</b> .....	2
<b>3. Hipótesis</b> .....	3
<b>4. Alcances</b> .....	4
<b>5. Estructura de la Tesis</b> .....	4
Capítulo 2. Revisión bibliográfica .....	5
<b>1. El elemento selenio y su relevancia para el ser humano y la industria</b> .....	5
1.1. El selenio: su ciclo y relevancia para el ser humano.....	5
1.2. Usos industriales del selenio. ....	6
<b>2. Residuos Líquidos industriales con contenido de selenio.</b> .....	7
<b>3. Tratamiento de residuos líquidos conteniendo selenio.</b> .....	8
3.1. Precipitación de selenio. ....	9
3.2. Adsorción de selenio.....	11
3.2.1. El proceso de Adsorción: fundamentos. ....	11
3.2.2 Factores que afectan la adsorción. ....	13
3.2.3. Termodinámica y cinética de procesos de adsorción .....	14
3.2.4. Modelos matemáticos avanzados de caracterización del proceso de adsorción. ....	19
3.2.5. El proceso de adsorción aplicado a iones de selenio en medio acuoso .....	22
<b>4. Desarrollo conceptual del proceso de tratamiento de residuos líquidos</b> .....	28
4.1. Teoría de reactores – tanques agitados en sistemas en batch. ....	28
4.2. Modelo Cinético de Fogler (2006) y escalamiento. ....	29
<b>5. Conclusión de la revisión bibliográfica</b> .....	30
Capítulo 3. Materiales y Métodos. ....	31
<b>1. Preparación y síntesis de sustratos.</b> .....	31

1.1. Ferrihidrita .....	31
1.2. Corteza de Pino (CP).....	31
1.3. Silicato de Calcio Nano-estructurado (CaSil).....	32
1.4. Ferrihidrita en presencia de corteza de pino – corteza de pino modificada (Fh-CP). .....	32
1.5. Ferrihidrita en presencia de silicato de calcio (CaSil) – silicato de calcio modificado (Fh-CaSil). .....	32
<b>2. Técnicas de caracterización de sustratos.....</b>	<b>32</b>
2.1. Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	32
2.2. Estudios de superficie específica y aplicación de Isoterma Brunauer, Emmett y Teller (BET). .....	33
2.3. Distribución de tamaño de partículas por difracción láser. ....	34
2.4. Análisis mineralógico vía SEM/EDS.....	35
<b>3. Métodos experimentales.....</b>	<b>36</b>
3.1. Absorbancia UV - visible: Determinación de concentración de selenio. ....	36
3.2. Experimentos de adsorción – estudios termodinámicos .....	37
3.2.1. Experimentos preliminares: Determinación del pH óptimo de adsorción. .	37
3.2.2. Experiencias para determinación de parámetros de isothermas de adsorción. ....	38
3.3. Experimentos cinéticos de adsorción.....	38
<b>4. Métodos de Modelación matemática.....</b>	<b>39</b>
4.1 Modelación de isothermas de adsorción .....	39
4.2. Modelación de cinética de adsorción .....	39
4.3. Método DIS.....	39
Capítulo 4. Resultados. ....	40
<b>1. Desarrollo de una metodología espectrofotométrica para la determinación de la concentración de selenio en solución acuosa.....</b>	<b>40</b>
1.1. Curva de calibración vs calidad de agua .....	40
<b>2. Síntesis y caracterización de los sustratos .....</b>	<b>45</b>
2.1. Balance de masa en síntesis de sustrato de hierro tipo Ferrihidrita.....	45
2.2. Superficie específica (BET) .....	48
2.3. Distribución de tamaños de partícula por difracción láser. ....	51
2.4. Análisis SEM/EDS.....	52

2.5. Comentarios generales sobre la caracterización.....	54
<b>3. Estudios de adsorción preliminares.....</b>	<b>55</b>
3.1 Determinación del pH óptimo de adsorción para cada sustrato .....	55
<b>4. Estudios termodinámicos .....</b>	<b>58</b>
4.1. Isotermas de adsorción.....	59
4.1.1. Modelo de Langmuir.....	59
4.1.2. Modelo de Freundlich. ....	60
4.2. Método DIS en baja resolución .....	64
4.2.1. Aplicación de spline-cúbica .....	64
4.2.2. Aplicación del método DIS .....	65
4.3. Observaciones respecto al estudio termodinámico de adsorción. ....	70
<b>5. Estudios cinéticos de adsorción.....</b>	<b>71</b>
5.1. Cinética de Adsorción. ....	71
5.2. Estudio del orden cinético de adsorción química .....	73
5.2.1. Ajuste para modelos cinéticos simples.....	73
5.2.2. Aplicación del modelo mixto de adsorción.....	80
<b>6. Desarrollo conceptual del proceso de tratamiento de residuos líquidos en tanque agitado: sustrato de corteza modificada con ferrihidrita .....</b>	<b>84</b>
6.1. Desarrollo de modelo Fogel.....	84
6.2. Caso de estudio para escalamiento. ....	89
Capítulo 5. Conclusiones .....	91
Capítulo 6. Recomendaciones.....	93
Capítulo 7. Bibliografía.....	94
ANEXOS .....	103

# Capítulo 1. Introducción

## 1. Contexto

La implementación de procesos industriales está inevitablemente asociada a la generación de subproductos y residuos que pueden presentarse en uno o más estados de agregación (líquido, sólido o gas). Los procesos productivos existentes en la industria minera no son la excepción a esta regla general y el descarte de sus residuos ha sido apropiadamente reglamentado.

En particular, la legislación actual relacionada con el descarte de residuos en minería es cada vez más estricta y, en consecuencia, el estudio de más y mejores vías de tratamiento de residuos, especialmente cuando éstos son particularmente tóxicos, es en la actualidad una necesidad que no puede ser considerada de manera secundaria sino como parte de los procesos productivos. En muchos casos, dicha toxicidad se ve exacerbada cuando dichos metales se encuentran en fase acuosa y sobrepasan límites de concentración sobre los cuales su impacto negativo es observable en seres vivos.

Dentro de la industria del cobre y otros elementos, el elemento no metálico selenio (símbolo químico, Se) es relevante como subproducto pues presenta un precio relativamente interesante dentro de la lista de los *commodities* (alrededor de 10 USD/Lb).

No existen menas o reservas naturales desde donde se obtenga selenio directamente. Minerales tales como berzelianita ( $\text{Cu}_2\text{Se}$ ), tiemanita ( $\text{HgSe}$ ) y naumanita ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ) no son sólo escasos, sino que en la práctica no se procesan para la obtención de selenio. Como ya se mencionó, la producción primaria del elemento está asociada a la generación de subproductos del procesamiento de otros metales que lo contienen como elemento minoritario, la mayoría de ellos asociados originalmente a minerales sulfurados. Específicamente, la producción de selenio está asociada en más de un 90% al procesamiento de sulfuros de cobre, y en alrededor de un 10% a sulfuros de plomo (Butterman & Brown, 2004).

En el caso del procesamiento de sulfuros de cobre, la obtención de selenio así como también de otros metales preciosos, se realiza a partir de los barros anódicos generados durante el proceso de electro-refinación de cobre. Previa des-cobrización del barro anódico, los procesos para la obtención de selenio involucran la tostación con carbonato de sodio, la tostación ácida y la clorinación húmeda. Si el proceso de descobrización no se implementa, también se pueden tratar directamente los barros de cobre y plomo, volatilizándolo el selenio, para posterior recuperación de este último desde los gases de proceso (Butterman & Brown, 2004).

Dada la similitud química existente entre el selenio y el Azufre, en minerales sulfurados, tales como pirita ( $\text{FeS}$ ), esfalerita ( $\text{ZnS}$ ) y calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), el selenio se presenta también en ellos vía sustitución no metálica (Adams, 2005). Los procesos habitualmente

implementados en el tratamiento de estos minerales son de carácter mixtos involucrando operaciones piro- e hidro-metalúrgicas donde el selenio se trasfiere a los residuos que deja la operación, principalmente hacia aquellos del tipo acuoso.

Las normas medioambientales vigentes en la legislación chilena establecen un contenido máximo de 0,01 [ppm] en la descarga de residuos líquidos hacia aguas superficiales y subterráneas (DS 90 y DS 46, respectivamente). La norma de calidad para agua de diferentes usos (NCh. 1333), establece un límite superior equivalente a 0,02 [ppm] en aguas de riego. En la práctica dichas concentraciones son consideradas bajas e incluso difíciles de determinar de manera experimental.

Para lograr disminuir de manera eficiente y eficaz las concentraciones de elementos disueltos en residuos líquidos que están en el orden de los cientos de ppm, o miles en el caso de los residuos que deja la desulfuración de los gases, (Smith et Al, 2005); a los límites máximos permitidos, existen en el mercado diversas alternativas de tratamiento las que pueden ser divididas en tres categorías: (i) física: uso de membranas para la implementación de procesos de osmosis reversa, membranas líquidas emulsionadas o nano filtración; intercambio iónico mediante el uso de resinas aniónicas de base fuerte; (ii) química: precipitación con hierro o cinc, adsorción sobre óxidos de hierro, óxidos de aluminio o alúmina activada; o (iii) biológica: volatilización, reducción microbiana y construcción de humedales (Golder Associates, 2009).

Muchos de estos procesos son costosos en su implementación y/o traen consigo ineficiencias importantes que no permiten de manera directa llegar a las concentraciones permitidas por la legislación actual. En consecuencia, es necesario generar nuevas y mejores vías de tratamiento sustentables que permitan disminuir la concentración de selenio de modo de satisfacer la norma medioambiental vigente.

Este trabajo de investigación explora desde un punto de vista teórico y experimental el diseño de nuevas metodologías de remoción de selenio basadas en fenómenos de adsorción del no metal utilizando sustratos naturales y sintéticos. El trabajo toma como situación base la adsorción de selenio sobre ferrihidrita, mejor tecnología disponible para la remoción de selenio, para desarrollar un sustrato que mejore la eficiencia de adsorción basado en la modificación del sustrato con materiales de bajo costo.

## **2. Objetivos**

### **2.1 Objetivo general**

Sintetizar un sustrato para la adsorción de selenio desde soluciones acuosas basado en especies oxi-hidroxiladas de hierro del tipo ferrihidrita y derivadas de ésta que permita el tratamiento de residuos líquidos conteniendo el elemento y de características similares a las existentes en la industria minera y que involucre un bajo costo, de modo de generar mayor valor a la cadena productiva minera e industrial en general.

Para esto el trabajo considerará dos etapas:



i.- Creación y diseño de una metodología experimental que permita sintetizar sustratos del tipo ferrihidrita y derivados de ésta mediante su precipitación en presencia y en ausencia de sustratos sintéticos y naturales.

ii.- Análisis cinético y termodinámico de resultados de adsorción de selenio sobre los diferentes sustratos extendiendo, en este último caso, la aplicación del método DIS (acrónimo para Derivative Isotherms Summation, en inglés) para la determinación de la composición de zonas energéticas de adsorción en baja resolución.

## 2.2. Objetivos Específicos

Los objetivos secundarios son:

i.- Sintetizar ferrihidrita, junto a la preparación de los sustratos corteza de pino Radiata De Don y los sustratos mixtos.

ii.- Caracterizar superficialmente los sustratos para obtener un análisis comprensivo de los resultados de adsorción.

iii.- Implementar una estrategia experimental para determinar la concentración de selenio en soluciones acuosas en un amplio rango de concentraciones (desde 1.000 [ppm] hasta del orden de 0,01 [ppm] y bajo aquella) utilizando la espectrofotometría UV-Visible, espectroscopía de absorción atómica y/o inducción acoplada de plasma con espectroscopía de masas.

iv.- Evaluar la cinética y termodinámica de extracción de selenio desde soluciones acuosas vía la adsorción de selenio sobre ferrihidrita, corteza de pino Radiata De Don, silicato de calcio nanoestructurado, y los sustratos mixtos del tipo corteza de pino Radiata De Don modificada con ferrihidrita, silicatos de calcio nanoestructurado modificado con ferrihidrita.

v.- Analizar los resultados termodinámicos y cinéticos de la adsorción de selenio sobre los diferentes sustratos aplicando diferentes modelos de isotermas de adsorción y modelos cinéticos comúnmente utilizados, respectivamente.

vi.- Evaluar en baja resolución los resultados termodinámicos de adsorción de selenio utilizando un ajuste del tipo *spline*-cúbico con el fin de obtener suficientes puntos para aplicar el modelo DIS y determinar zonas energéticas de adsorción sobre los diferentes sustratos.

vii.- Estudiar a nivel conceptual el diseño de reactor agitado para el caso del mejor sustrato para remover selenio desde soluciones acuosas.

## 3. Hipótesis

La precipitación *in-situ* de oxi-hidróxidos de hierro del tipo ferrihidrita en presencia de sustratos sintéticos y naturales permite mejoras en la adsorción de complejos de selenio pues la hidrólisis de hierro genera estructuras amorfas de alta reactividad que no bloquean sitios energéticos de adsorción de sustrato base.

#### **4. Alcances**

Los experimentos en laboratorio se realizarán con soluciones diluidas de selenio (no más de 1.000 [ppm]). Los volúmenes de soluciones a tratar no superarán 1 L, y las experiencias de adsorción de selenio termodinámicas y cinéticas se desarrollarán en modo batch. No se utilizarán soluciones industriales reales. Este estudio no contempla el evaluar técnicas de separación de los sustratos del medio acuoso luego del proceso de adsorción. No se evaluarán económicamente los resultados obtenidos.

#### **5. Estructura de la Tesis**

El Capítulo 2 revisa la bibliográfica disponible asociada a la relevancia del selenio y los procedimientos que han seguido diversos autores para su remoción desde aguas residuales. Particular énfasis se hace a vías de tratamiento relacionadas con procesos de adsorción. En este capítulo se abordan aspectos fundamentales relacionados con la termodinámica y cinética del proceso de adsorción, su modelación y tecnologías relevantes para el estudio.

El Capítulo 3 revisa las características de los materiales utilizados y procedimientos experimentales asociados al diseño de metodologías espectrofotométricas para evaluar la concentración de selenio en una solución acuosa de tipo nitrato-sulfato. Luego, se presentan todas las vías de preparación y síntesis de los sustratos usados para la remoción de selenio, para finalizar presentando los detalles relacionados con las pruebas experimentales de adsorción para la construcción de isothermas y curvas cinéticas para cada uno de los casos de estudio. Adicionalmente se presentan brevemente las metodologías experimentales de caracterización de sustrato utilizadas y los métodos matemáticos implementados para el análisis de resultados.

El Capítulo 4 presenta los resultados relacionados con la determinación de la concentración de selenio (como selenito) en solución acuosa, técnica que es verificada con resultados de espectroscopía de plasma.

Luego, en este mismo capítulo, se presentan los resultados de caracterización de los sustratos que abarcan los siguientes ítems: (i) análisis de contenido de hierro en sustratos de ferrihidrita y en sustratos modificados, (ii) estudios de superficie específica vía el uso de técnicas experimentales relacionadas con la aplicación de la isoterma BET, (iii) distribución de tamaño de partículas y (iv) análisis de tipo SEM/EDS.

Se presentan también los resultados termodinámicos de adsorción con el análisis definido por la aplicación de modelos de isothermas clásicas (Langmuir y Freundlich) y los resultados cinéticos de adsorción y el ajuste de los diversos modelos. Adicionalmente, se aplica el modelo DIS para comparar las zonas energéticas en la superficie de los sustratos. Para cerrar este capítulo se desarrolla el estudio de escalamiento del mejor proceso de adsorción observado haciendo uso de estrategias clásicas del diseño de reactores agitados.

El Capítulo 5 contiene las conclusiones del estudio realizado.

## Capítulo 2. Revisión bibliográfica

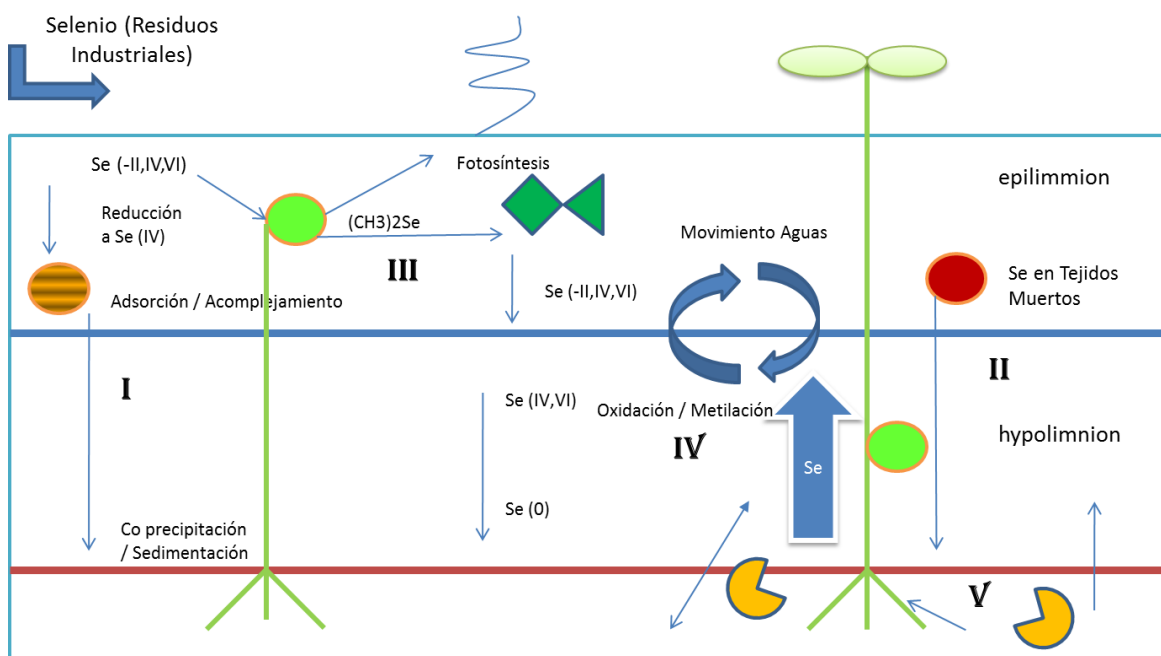
### 1. El elemento selenio y su relevancia para el ser humano y la industria

#### 1.1. El selenio: su ciclo y relevancia para el ser humano.

El selenio (símbolo químico “Se”) es un elemento no metálico que está presente en el medioambiente en diferentes estados de agregación. Su interacción con seres vivos está dominada por su presencia en medios acuosos. Su incorporación en ecosistemas acuáticos (Lemly & Smith, 1987) puede ocurrir de tres formas: (i) ser absorbido o ingestado por organismos, (ii) unirse o complejarse con material particulado o (iii) permanecer libre en solución.

Se estima que cerca del 90% del selenio que entra al sistema natural desde procesos industriales se transfiere finalmente a sedimentos o permanece en los tejidos muertos sobrenadantes, por lo tanto con el tiempo la mayor parte del selenio dejará de estar libre para incorporarse a éstos (Lemly & Smith, 1987).

La **Figura 1** presenta el ciclo del selenio en aguas naturales.



**Figura 1.** Ciclo natural del selenio en medioambientes acuáticos y su interacción con diferentes estados de agregación (EPRI, 1991).

El selenio solubilizado en residuos industriales en las valencias -II, IV y VI, llega a los sedimentos del sistema acuático a través de un proceso donde se reduce a selenito para adsorberse sobre material particulado (arcillas o fases orgánicas), típicamente formando complejos con hierro, el que precipita y luego sedimenta (Mecanismo I, Figura 1). Por

otra parte, los residuos de tipo tejido muerto proveniente de peces que consumieron selenio, también sedimentan (Mecanismo II, Figura 1) (Lemly & Smith, 1987).

Otra vía que el elemento sigue para llegar a los sedimentos es mediante la fotosíntesis de las plantas que están en el ambiente acuático, transformando el selenio a una forma dimetil- particulada, para luego ser respirada por los peces y re-disolverse en solución acuosa. Cuando pasa a un ambiente bajo en oxígeno (hypolimnion) se reduce a su forma elemental para luego sedimentar. Si no es consumido por los peces puede volatizarse y ser transferido a la atmósfera (Mecanismo III, Figura 1) (EPRI, 1991).

En cuanto a la incorporación del elemento a la fase sólida presente en el medio ambiente acuático, ésta dependerá de la solubilidad del compuesto que presente el selenio. Seleniuros metálicos y selenio elemental son insolubles por tanto pueden precipitar en los sedimentos bajo condiciones reductoras (Masscheleyn et al. 1991; Canton & Van derveer, 1997). Las sales de selenio como selenitos y seleniatos metálicos son solubles por tanto no permanecen en el sedimento, especialmente a pH alcalino (Greenwood & Earnshaw, 1984; Elrashidi et al. 1987). Todo lo anterior sienta las bases para el diseño e implementación de diversos métodos de tratamiento de residuos líquidos que toman ventaja de la química del selenio para su remoción.

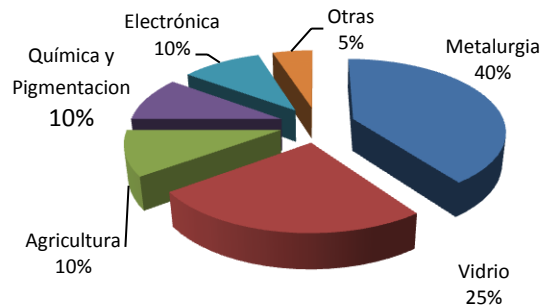
Adicionalmente, es reconocido que el selenio es un elemento fundamental en la dieta humana, principalmente relacionado con el rol que tiene como anti oxidante y en la desintoxicación del cuerpo. Su beneficio está asociado a un rango estrecho de concentraciones. Yang et al., en su trabajo de 1983, observó un rango entre 0,116 a 0,75 mg de consumo diario de selenio para poblaciones sin enfermedades asociadas a éste, y valores bajo 0,011 [mg/día] y sobre 4,99 [mg/día] en personas con enfermedades asociadas a bajo y alto consumo de selenio, respectivamente. Entre los efectos negativos que el elemento produce cuando se realiza un ingesta excesiva se encuentran la pérdida de cabello, debilidad en las uñas y problemas mentales (Rosenfeld & Beath (1964)).

Dado lo anterior, autoridades de diversas partes del mundo han incluido al selenio dentro de los elementos cuya concentración está regularizada en productos de consumo humano, fundamentalmente en el agua potable.

Por ejemplo, la legislación chilena bajo la NCh 409 indica un contenido máximo de 0,01 [ppm] en el agua potable, mientras que en lugares como Estados Unidos y la Unión Europea tienen un límite de 0,05 [ppm] (Safe Drinking Water Act, 1974) y 0,01 [ppm] (Drinking Water Directive, Council Directive 98/83/EC, 1998), respectivamente.

### *1.2. Usos industriales del selenio.*

La Figura 2 presenta la distribución de la producción de selenio en las industrias dentro del mercado mundial.



**Figura 2.** Uso Industrial del selenio en el mercado mundial (US Geological Survey, 2015).

Se estima que más de la mitad del selenio en la industria metalúrgica es utilizado como un aditivo para el acero, aleaciones de cobre y de plomo, generando mejoras en la maquinabilidad final de los materiales. Adicionalmente, el selenio es utilizado como reemplazo al plomo en la plomería, evitando los efectos negativos que este último tiene cuando se encuentra disuelto (Brown, 2001).

En la industria del vidrio el selenio es utilizado como decolorante en contenedores o ventanas del tipo sílice-sodio-calcio. Su adición provoca un tinte de color rosa, lo que combinado con el verde que entregan los iones ferrosos, crea un color neutral transparente a la vista (Brown, 2001).

En otras industrias, principalmente se destaca su uso en la agricultura como complemento para la dieta del ganado (Brown, 2001). En la industria química, también se utiliza como complemento para la dieta humana y también en shampoo anti caspa (Anderson, 2015).

Finalmente, en el área de colorantes, el selenio es utilizado para producir cambios de color en pigmentos en base a cadmio-sulfuros. Los pigmentos amarillos del cadmio se vuelven más rojizos al aumentar la proporción Se/S. Los pigmentos rojos de compuestos Se-S, son reconocidos por su buena estabilidad térmica, y son utilizados en cerámicos, plásticos, pinturas, tintas y esmaltes (Brown, 2001).

## ***2. Residuos Líquidos industriales con contenido de selenio.***

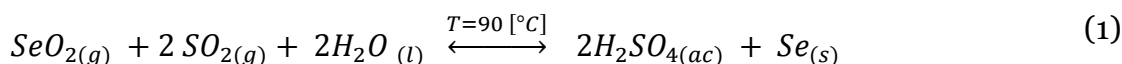
El selenio se presenta en residuos de diferentes industrias y actividades tales como Plantas Eléctricas en base a Carbón (Yudovich y Ketris, 2006; Kizilstein y Shokhina, 2001; Dreher y Finkelman, 1992; Coleman et al., 1993; Andren y Klein, 1975; Nolan, 2000), producción de rectificadores y fotocopiadoras, barros anódicos derivados de la electro-refinación de cobre, etc. Específicamente, la motivación de este trabajo está asociada a esta última fuente productiva de selenio.

El selenio presente en los barros anódicos derivados de la producción de cobre se encuentra principalmente formando complejos con otros metales, usualmente plata ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ). Para su extracción comúnmente se toma ventaja de los altos puntos de

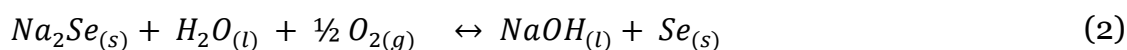
ebullición que poseen el selenio (688 °C) y el dióxido de selenio (325°C) lo que permite su separación de los demás minerales vía volatilización. Otra vía es favorecer la formación de especies lixiviables que permiten recuperar el selenio elemental vía procesos de tostación y lixiviación.

Por ejemplo, la tostación puede ser implementada en un medio neutro, ácido o alcalino.

En los dos primeros casos, el barro es tratado con oxígeno o ácido sulfúrico, respectivamente, para la obtención de dióxido de selenio gaseoso y posterior lavado del gas con agua para la reducción a selenio elemental. Esta reacción está representada por la Ecuación 1 (Hoffmann, 1984).



En la tostación alcalina, el selenio no es volatilizado, sino convertido hacia una forma soluble en el agua, utilizando en la tostación carbonato de sodio para tal fin, el cual posteriormente es reducido y oxidado; esta última reacción está descrita por la Ecuación 2 (Hoffmann, 1984)



Todos estos métodos son intensivos en la utilización de soluciones acuosas, con la consecuente generación de residuos líquidos. Dado que las recuperaciones del elemento no son perfectas, las corrientes de descarte a menudo contienen selenio en el orden de cientos de ppm (Barria, 2011). En efecto, considerando que las energías libres de Gibbs de las reacciones son -4,7 [Mcal/mol] y -2,7 [Mcal/mol], y que en cada una de las reacciones intervienen gases cuya solubilidad en medio acuoso es del orden de  $7 \times 10^{-3}$  – 200 g/L, se observa que la concentración residual de selenio no podría ser cero considerando la transferencia de masa líquido-gas y las deficiencias propias asociadas a la dispersión de gases en reactores a escala industrial caracterizados por flujos anulares, ineficiencias térmicas, resistencias asociadas a las características propias de los materiales y su interacción con el medio fluido (Salmi et al, 2011).

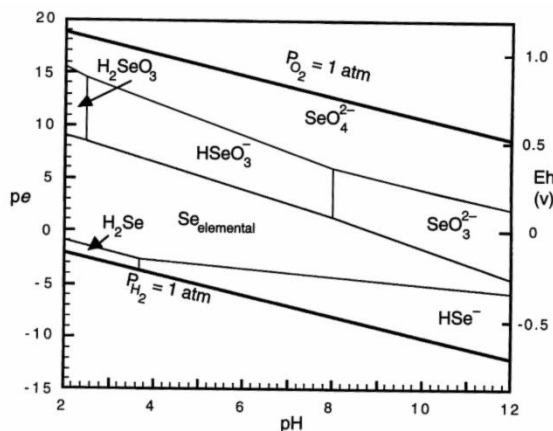
### **3. Tratamiento de residuos líquidos conteniendo selenio.**

Existe una variedad de tecnologías que han sido implementadas para remover selenio desde residuos líquidos mineros. El principal desafío está asociado a la producción de una corriente de líquido con concentraciones del metal bajo el máximo permitido, 0,01 [ppm] en solución acuosa. Procesos tales como intercambio iónico (Boegel y Clifford, 1986; Western Petroleum Association, 1995), uso de membranas selectivas, aplicación de osmosis inversa (Sobolewski, 2005; Golder Associates, 2009) son habitualmente identificadas como eficientes pero reconocidamente costosas en su implementación y operación.

Metodologías simplificadas como es la adsorción o masivamente aplicadas como es la precipitación se presentan como vías fáciles de implementar. Estas 2 últimas vías, las más aplicadas en el área minera, son aquí brevemente revisadas.

### 3.1. Precipitación de selenio.

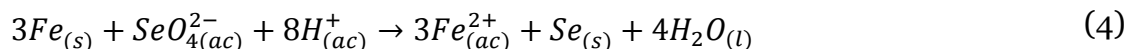
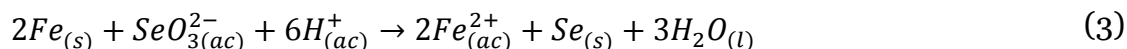
La precipitación de iones selenio está asociada a la reducción de especies solubles en medio acuoso. Cowan (1988) recopiló los datos termodinámicos existentes en la literatura y generó un modelo de equilibrio (MINTEQA) basado en la fuerza iónica del medio, la temperatura y la presión atmosférica. Se concluyó que el selenio puede existir en medio acuoso bajo tres estados de oxidación, (-II), (IV) y (VI), los que dada la hidrólisis del no metal, forma complejos tales como seleniuro hidratado ( $HSe^-$ ), selenito ( $HSeO_3^-$ ), y seleniato ( $SeO_4^{2-}$ ) (Figura 3).



**Figura 3.** Diagrama de Pourbaix del selenio en solución acuosa.  $T^\circ = 25^\circ\text{C}$ ; 1 M.  
(Fuente: <http://www.appliedspeciation.com/Selenium-Diagrams.html>)

Selenito (IV) y seleniato (VI) son las formas predominantes en aguas superficiales oxigenadas y altamente oxigenadas, respectivamente.

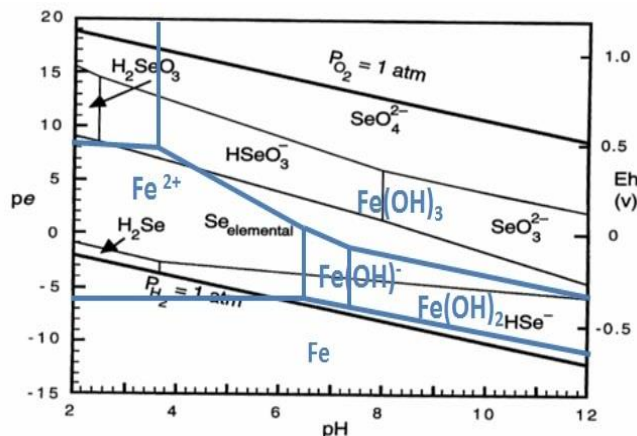
Los iones selenito y seleniato pueden ser reducidos por metales tales como hierro, cinc, aluminio y magnesio. En particular, el hierro es el reductor preferido por su alta disponibilidad, bajo costo y facilidad de manejo. Dependiendo del pH de la solución acuosa y el potencial de ésta, el hierro metálico puede precipitar los oxi-aniones en varios productos entre los que se cuentan,  $FeSe$ ,  $FeSe_2$  o  $Se^0$ . El proceso deseable, si se requiere la recuperación del selenio comercial, involucra la reducción completa, es decir a  $Se^0$ . Las reacciones para ambos oxi-aniones son representadas por las Ecuaciones 3 y 4 (McCloskey et al. 2008).



Las reacciones son controladas por la acidez del medio y la adición de polvo de hierro. Entre las reacciones paralelas que involucran un consumo adicional de hierro y ácido destaca la oxidación de hierro metálico y la reducción simultánea del ácido a hidrógeno gaseoso.



El pH del sistema debe ser medianamente ácido para evitar la pasivación de la superficie del hierro a hidróxido ferroso,  $Fe(OH)_2$ . En la Figura 4 se presenta sobrepuesto el diagrama de Pourbaix del selenio con hierro.

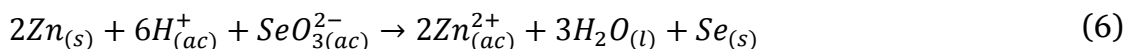


**Figura 4.** Diagrama Eh-pH para un sistema de selenio en solución con hierro metálico  $T^\circ = 25^\circ C$ ; 1 M. (Reproducido desde McCloskey et al., 2008).

En la práctica, para mejorar la eficiencia del proceso se sugiere utilizar un reactor cerrado, una temperatura de  $50^\circ C$  y un exceso de hierro metálico (McCloskey et al., 2008) reportando concentraciones finales de selenio de alrededor de  $0,12 \text{ mg/L}$  (a partir de una concentración inicial de  $6 \text{ mg Se/L}$ ) la que está lejos de los  $0,01 \text{ mg/L}$  que exige nuestra legislación.

McGrew et al (1996) estudió la reducción de  $Se(VI)$  con polvo de hierro para aguas de mina utilizando cobre en solución como catalizador; tanto cobre como selenio se reducen, formando un seleniuro de cobre en la superficie del hierro. La similitud del sulfato con el seleniato conlleva problemas para la remoción de éste último. La concentración inicial de selenio es  $0,257 \text{ mg/L}$ , la adición de hierro se encuentra en el rango de  $1$  a  $10 \text{ g/L}$  y el uso de cobre entre  $10$  a  $85 \text{ mg/L}$ . En estas condiciones se obtienen concentraciones finales de  $Se$  menores a  $0,005 \text{ mg/L}$ .

Otro reductor que ha sido estudiado es el cinc (Marchant et al., 1978). Este fue utilizado para el tratamiento de aguas residuales de la planta de tratamiento de los gases de una fundición de cinc. En este caso en específico la especie de selenio en solución es el ácido selenioso, proveniente de la absorción del dióxido de selenio en el agua de lavado del gas. Este ácido, al descomponerse, forma el oxi-anión selenito. La reacción de precipitación está descrita en la Ecuación 6.



El estudio de la dosis óptima de cinc para la reducción, no arrojó resultados concluyentes. Si bien con  $240 \text{ mg}$  de cinc/L para una concentración inicial de selenio de  $7 \text{ mg/L}$  se alcanzaban concentraciones finales del elemento menores a  $0,5 \text{ mg Se/L}$  (a



una temperatura de 70°C), al replicar la misma dosis para otras muestras, el consumo necesario variaba. Esto se ha explicado por el cambio en las condiciones iniciales de la muestra (envejecimiento).

Finalmente, en experimentos realizados a escala de planta piloto con 80 mg/L de Cinc, los resultados no fueron satisfactorios pues la concentración de selenio a pH 2,3-2,6 se reduce de 4,8 o 5,1 a 2 o 2,4 mg/L de selenio, iniciales y finales, respectivamente. Sólo el posterior tratamiento alcalino a pH 9,5, llevaba la concentración del efluente a concentraciones de selenio de 0,6 a 0,1 mg/L. En conclusión la precipitación con cinc no es reproducible ni permitiría alcanzar concentraciones de selenio en solución acordes con lo que indica la legislación vigente.

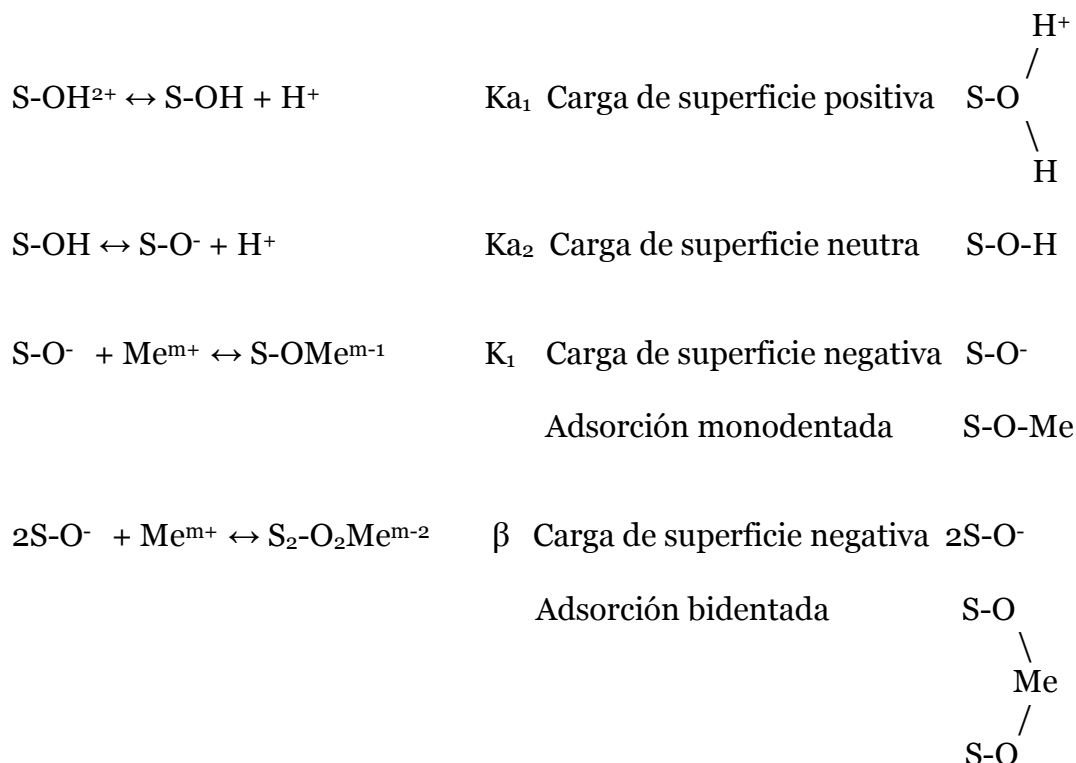
### *3.2. Adsorción de selenio*

#### *3.2.1. El proceso de Adsorción: fundamentos.*

El proceso de adsorción se basa en la transferencia de especies gaseosas o disueltas en fase líquida a una superficie o interfase. En esta ocasión no se revisará comprensivamente la literatura sobre todos los fundamentos de procesos de adsorción y se centrará en estudios de adsorción de especies solubles de selenio. Para una completa referencia de los fundamentos detrás de este proceso se recomiendan otros estudios (Faust y Ali, 1987; Ottewill, 2012; Gregg y Sing, 1982; Rudzinski, 1991).

La adsorción de especies solubles de selenio puede ser explicada a través del modelo clásico de adsorción química, donde la superficie oxidada se comporta como un compuesto anfotérico (Stumm et al. 1970, Schindler et al. 1976). La superficie protonada en medio ácido, a medida que se alcaliniza la solución con la que es contactada, libera protones de forma secuencial hasta exponer el oxígeno con una densidad de carga negativa que podría ser utilizada para formar un enlace covalente con el elemento presente como catión en solución. Dependiendo si la adsorción final es monodentada o bidentada respecto al oxígeno el proceso puede involucrar la liberación de 0, 1, 2 o 4 protones lo que está relacionado con la reactividad de sitios vecinos al proceso de adsorción (EPRI,1980).

Los factores que dominan este modelo de adsorción consideran el pH de la solución y las constantes de acidez de la superficie del adsorbente ( $K_{a1}$  y  $K_{a2}$ ). La Figura 5 presenta esquemáticamente las reacciones involucradas.



**Figura 5.** Esquemas de las reacciones superficiales del modelo de adsorción química. (EPRI, 1980).

Por otra parte, los procesos de adsorción son caracterizados como físicos o químicos dependiendo de la energía involucrada (Denizli et al. 2000; Oudar, 1973).

En el primer caso (fisorción), los enlaces son de naturaleza análoga a los enlaces que existen en los líquidos e involucran fuerzas de Van der Waals, relativamente débiles, que apenas superan los 5 kcal/mol. El estado eléctrico de la molécula adsorbida será afectado. Generalmente este tipo de adsorción sucede a bajas temperaturas donde la reversibilidad puede ocurrir, es decir con una baja en la concentración del adsorbato se puede desorber en la misma magnitud como fue adsorbida (Somasundaran et al., 2008). La adsorción es poco específica con los sitios por las bajas energías de atracción ente las moléculas, esto implica que es libre de moverse sobre la superficie del sustrato. Adicionalmente, varias capas pueden ser adsorbidas físicamente en un sólido (tres o cuatro) a medida que se vayan condensando en su superficie.

Por otra parte, en la adsorción química (quimisorción), las fuerzas de enlaces implicadas involucran la transferencia o el compartir los pares (o par) de electrones involucrados en la reacción. Las energías involucradas, por tanto pueden ser importantes, 10 - 150 kcal/mol, implicando que los enlaces son de carácter permanente y que por lo tanto la reversibilidad puede ser lograda generalmente sólo a altas temperaturas (en consecuencia necesita energías de activación altas también). Su especificidad está claramente marcada como en toda reacción química. La creación de un sitio activo en la superficie, requiere la ruptura de los enlaces en los átomos de ésta, lo que le da un carácter no saturado por la presencia de un cierto número de electrones

de valencia libres. En ese sentido, la formación de una capa de partículas adsorbidas es capaz de saturar completamente a estos electrones libres. Cuando la reacción procede más allá de una sola capa, se está en presencia del fenómeno de oxidación de la superficie.

### *3.2.2 Factores que afectan la adsorción.*

La adsorción de elementos solubles en solución se puede establecer en tres pasos (Denizli et al, 2000):

- 1.- Difusión desde la solución: Transferencia del adsorbato desde el seno de la solución a la superficie del adsorbente.
- 2.- Difusión Interna: Migración del adsorbato entre los poros del adsorbente.
- 3.- Interacción del adsorbato (ión) con los sitios disponibles sobre el interior de la superficie de los poros del adsorbente.

A pesar de que la fuerza que mueve a la adsorción es la diferencia entre la concentración del adsorbato en la solución y la del equilibrio, existen varios factores que la afectan. A continuación algunos de ellos y sus efectos, en términos generales y no aplicables para todos los casos, son expuestos brevemente (Al-Anber, 2001):

- a. Área específica del adsorbente. Mayor superficie implica habitualmente mayor capacidad de adsorción.
- b. Tamaño de partícula del adsorbente. Menor tamaño de partícula aumenta el área por unidad de volumen de adsorbato disponible y reduce la difusión interna y, con esto, la dificultad de penetrar en el adsorbente para alcanzar sitios disponibles en la superficie. Esto conduce a un aumento en la capacidad de adsorción.
- c. Tiempo de contacto. Comúnmente, un mayor tiempo de reacción se asocia con un aumento en la adsorción al tener más tiempo disponible para alcanzar la superficie del adsorbente.
- d. Solubilidad del adsorbente en la solución. Con una solubilidad más baja el adsorbato será más fácilmente removido de una solución. En el mismo sentido, sustancias no polares también se remueven con mayor facilidad.
- e. Afinidad del soluto con el adsorbente. La superficie de un adsorbente con baja carga tendrá más afinidad con una especie disuelta no polar y, por consiguiente, una mayor adsorción.

- f. Relación de tamaño del adsorbato y los poros del adsorbente. En materiales con cierta porosidad, se necesita que la molécula sea lo suficientemente pequeña en relación al tamaño de poro para obtener mejores resultados de adsorción.
- g. Ionización del adsorbato. Moléculas neutras se adsorben con mayor facilidad pues las características del solvente (solución acuosa) promueve la solubilidad de especies con cierta polaridad removiendo (efecto de salting-out) a estas del seno del solvente.
- h. Condición de pH. El pH influirá en la ionización de la especie. Por ejemplo, para una base o un ácido débil, si se necesita que el metal se encuentre en solución como un ion positivo, a medida que el pH sea bajo tendremos una competencia entre los iones  $H^+$  y éste por los sitios de adsorción. Esto disminuirá la remoción del metal, por la alta concentración de los primeros. Por otra parte, si el pH es muy alto, puede provocar que el catión se compleje o forme especies de difícil remoción.
- i. Concentración inicial. La difusión desde el seno de la solución se verá favorecida por una concentración alta de adsorbato. Esto puede también bloquear el acceso a los sitios más internos de adsorción, dejando sólo disponibles para el proceso a aquellos más cercanos a la superficie. De todos modos, esta situación no es concluyente para todos los sustratos. En ese último caso se puede suponer que la alta concentración inicial del adsorbato favorece la creación y activación de nuevos sitios en la superficie del sustrato.
- j. Dosis del adsorbente (expresado como porcentaje de sólidos o densidad de pulpa). Generalmente, una mayor presencia del adsorbente implica una mayor remoción del adsorbato al tener una mayor superficie de interacción para la adsorción de este.

### *3.2.3. Termodinámica y cinética de procesos de adsorción*

#### *i. Termodinámica de adsorción: Isotermas de adsorción.*

La adsorción en estado de equilibrio representa la máxima capacidad de un sustrato (adsorbente) para adsorber un soluto (adsorbato) dado y se representa gráficamente en términos de isotermas de adsorción. La isoterma de adsorción se construye exponiendo al adsorbente a distintas concentraciones del adsorbato a una temperatura constante (en función que tanto temperatura como concentración, o presión en el caso de los gases, son determinantes de la cantidad adsorbida). El resultado de esta representación muestra la distribución del soluto entre la solución y el adsorbente en el equilibrio (cuando la tasa de adsorción es idéntica a la de desorción).

A continuación se presentan los dos modelos de isothermas utilizados en este trabajo para ajustar resultados experimentales: (i) isoterma de Langmuir y, (ii) isoterma de Freundlinch.

### i.1. Isoterma de Langmuir.

Se puede utilizar tanto en adsorción del tipo física como química y se deben cumplir los siguientes supuestos:

1.- La adsorción es localizada sobre la superficie (no hay movilidad del adsorbato sobre la superficie del adsorbente).

2.- Cada sitio es susceptible de fijar una molécula adsorbida.

3.- La energía de adsorción de todos los sitios es idéntica e independiente de la presencia de partículas adsorbidas en los sitios vecinos (superficie homogénea y la interacción entre las partículas adsorbidas es despreciable en términos energéticos).

Estas condiciones sólo se cumplen cuando la entalpía libre de adsorción es constante (Ecuación 7).

$$\Delta G_a = \Delta H_a - T\Delta S_a = cte \quad (7)$$

Sin embargo, si se aplica con éxito la isoterma de Langmuir para superficies heterogéneas, se puede interpretar que tanto la entalpía como la entropía decrecen simultáneamente para mantener la condición anterior. La disminución en la entalpía indicaría que los primeros sitios que se van ocupando por el adsorbato son aquellos que presentan las más altas energías. La disminución en la entropía podría estar asociada al aumento de la movilidad de las especies adsorbidas a medida que el proceso de adsorción evoluciona. Esto es, la movilidad de las partículas que se adsorben último es mayor a las que lo hacen al comienzo pues los últimos sitios ocupados tienen energías de enlace menores (Oudar, 1973). La derivación de este modelo puede ser obtenida usando conceptos termodinámicos o cinéticos. Por simplicidad se presenta en este caso la derivación cinética. Esta está dada por la igualdad de las velocidades de adsorción y desorción, Ecuaciones 8 y 9, respectivamente.

*Proceso de adsorción*

$$V_a = K_a C(1 - \theta) \quad (8)$$

*Proceso de desorción*

$$V_d = K_d \theta \quad (9)$$

donde  $K_a$  es la constante de velocidad de adsorción,  $K_d$  es la constante de velocidad de desorción,  $C$  es la concentración del soluto en la solución y  $\theta$  representa la proporción de sitios ocupados sobre el total de sitios disponibles en la superficie del adsorbente.

Como se observa, la velocidad de adsorción es proporcional a los sitios disponibles y a la concentración del soluto en la solución mientras la velocidad de desorción proporcional a los sitios ocupados. De esta forma, se obtiene la Ecuación 10:

$$\theta = \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad (10)$$

donde  $b = \frac{K_a}{K_d}$ .

La expresión en la Ecuación 10 se expresa habitualmente en términos de la masa adsorbida por unidad de masa de sustrato proporcional a la fracción de sitios ocupados (Ecuación 11).

$$q_e = \frac{QbC_e}{1 + bC_e} \quad (11)$$

donde Q representa la máxima capacidad de adsorción asociada al recubrimiento total de la monocapa. El parámetro b indica el grado de afinidad del adsorbato para ser adsorbido.

La Ecuación se puede también escribir en términos lineales (Ecuación 12), (Al-Anber, 2011).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}b} + \frac{1}{q_{max}} C_e \quad (12)$$

donde  $q_{max} = Qb$ .

## i.2. Isoterma de Freundlich.

Es un modelo de isoterma desarrollado de manera empírica, aplicable a muchos casos, donde la capacidad del adsorbente aumenta exponencialmente con la concentración del adsorbato en solución. El modelo se puede aplicar a casos de adsorción física o química. Si la afinidad entre adsorbente y adsorbato es lo suficientemente importante como para existir adsorción, luego de etapas iniciales de adsorción, etapas de condensación del adsorbato en la superficie puede tener lugar (Al-Anber, 2011). Lo anterior implica que el modelo no plantea una capacidad máxima de adsorción.

De todos modos, se puede demostrar la relación obtenida, asumiendo que el calor de adsorción disminuye en magnitud (logarítmicamente) a medida que la adsorción avanza en la superficie como se muestra en la Ecuación 13 (Oudar, 1973).

$$-\Delta H_a = -\Delta H_o \log \theta \quad (13)$$

donde  $\Delta H_o$  representa el calor de adsorción para recubrimiento idénticamente cero ( $\theta = 0$ ). Esta relación no es válida cuando  $\theta$  tiende a cero y no limita la adsorción a una sola capa como el modelo de Langmuir ( $\theta=1$ , para concentración infinita del sustrato).

El modelo matemático que representa la isoterma de Freundlich está representado por la Ecuación 14.

$$q_e = K_f(C_e)^{1/n} \quad (14)$$

donde  $K_f$  y  $n$  son constantes dependientes de la temperatura.  $K_f$  se relaciona con la capacidad máxima de adsorción del sustrato y es la constante de Freundlich, mientras  $n$  es una medida de la intensidad del adsorbente para la adsorción, a mayor valor de  $n$ , menos intenso en fenómeno, y viceversa (Al-Anber, 2011). Habitualmente esta expresión se aplica de manera logarítmica a datos experimentales (Ecuación 15).

$$\ln(q_e) = \ln K_f + 1/n \ln(C_e) \quad (15)$$

ii. Modelos cinéticos de los procesos de Adsorción.

Es de interés conocer qué tan veloz es la adsorción de modo de poder avanzar hacia la aplicabilidad práctica del método.

Para esto, las conclusiones extraídas desde el análisis cinético son de suma importancia para el diseño de los equipos de operación, ya que al determinar la velocidad de adsorción se logra conocer los tiempos de residencia para lograr la remoción deseada y con esta información realizar pruebas de pilotaje.

*ii.1. Cinética de pseudo-primer orden.*

Desarrollado por Lagergren (1898) para describir la adsorción de ácido oxálico sobre carbón. La Ecuación 16 describe el comportamiento.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p1}(q_e - q_t) \quad (16)$$

donde  $q_t$  es la capacidad de adsorción del adsorbente en el tiempo, usualmente en unidades de [mg adsorbato/g adsorbente] y  $k_{p1}$  es la constante cinética de primer orden de unidades [1/min]. Para diferenciarla de la expresión en términos de la concentración del adsorbato en la solución en lugar de la capacidad del adsorbente, ésta recibe el nombre de pseudo-primer orden (Ho y McKay, 1998a).

Si se resuelve la Ecuación 16 con las condiciones de borde  $q_t(t = 0) = 0$  y  $q_t(t = t) = q_t$ , se obtiene la Ecuación 17.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_{p1}t}) \quad (17)$$

Se pueden re ordenar los términos para facilitar la representación gráfica de los datos experimentales se obtiene la Ecuación 18.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{k_{p1}}{2,303} t \quad (18)$$

*ii.2. Cinética de pseudo-segundo orden.*

Desarrollada por Ho (1995) para describir la adsorción de iones divalentes de metales sobre la superficie de combustibles fósiles. La capacidad del adsorbente es proporcional a los sitios ocupados en su superficie (Ho y Mckay, 1999) (Ecuación 19)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p2}(q_e - q_t)^2 \quad (19)$$

donde  $q_t$  es la capacidad de adsorción del adsorbente en el tiempo en unidades de [mg adsorbato/g adsorbente],  $q_e$  es la capacidad de adsorción del adsorbente en el equilibrio en idénticas unidades y  $k_{p2}$  es la constante cinética de segundo orden de unidades [g/mg/min].

Separando e integrando, luego de aplicar las condiciones de borde  $q_t(t=0) = 0$  y  $q_t(t=t) = q_t$  se obtiene la Ecuación 20.

$$q_t = \frac{k_{p2}q_e^2 t}{1 + k_{p2}q_e t} \quad (20)$$

La expresión anterior es a menudo re-ordenada para facilitar el ajuste de datos experimentales según la Ecuación 21.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{p2}q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (21)$$

El término  $\frac{1}{k_{p2}q_e^2}$  representa a la tasa de adsorción inicial (en unidades de [mg/g-min]) y puede ser obtenido gráficamente.

*ii.3. Cinética de adsorción con mecanismo difusivo.*

Weber y Morris (1963) derivaron un modelo de adsorción para mecanismos difusivos intrapartícula (Ecuación 22).

$$q_t = k\sqrt{t} + K' \quad (22)$$

donde  $k$  representa la constante de velocidad intra-partícula del tipo difusivo y  $K'$  es un parámetro asociado al espesor de la capa límite.



#### ii.4. Cinética de adsorción con mecanismo mixto.

Bajo el concepto de que procesos de adsorción pueden obedecer a mecanismos múltiples, por ejemplo, reacción química y difusión, se considera el modelo cinético mixto, desarrollado por Montes-Atenas et al (2014) (Ecuación 23).

$$q_t = q_R + q_D = \alpha q_e (1 - e^{-k_R t}) + (1 - \alpha)(k_D \sqrt{t} + K') \quad (23)$$

Donde  $q_R$  y  $q_D$ , corresponden a las contribuciones de los mecanismos de reacción química y difusiva, respectivamente, a la capacidad de adsorción total  $q_t$ . En la ecuación 23 la reacción química está descrita por el modelo de pseudo-primer orden. Análogamente se puede considerar el modelo de pseudo-segundo orden.

Para utilizar el modelo, los siguientes supuestos deben cumplirse:

- 1.- La constante específica de velocidades no depende de la concentración del adsorbato en solución ni tampoco de la cantidad de adsorbente utilizado.
- 2.- La constante de difusión es constante.
- 3.- Todos los demás parámetros varían con las condiciones experimentales. Las restricciones para las demás variables son:  $0 \leq \alpha \leq 1$  y  $q_{max,exp} \leq q_{e,calc} \leq q_{e,isoterma}$ .

Esto es,  $\alpha$  representa el peso del mecanismo de reacción, mientras que la adsorción máxima calculada debe ser mayor o igual a la adsorción observada en los experimentos cinéticos y debe ser menor o igual que los valores de equilibrio modelados con las isotermas. La variable relacionada con el espesor de la capa se dejó sin restricciones tal como en la investigación de Sahu et al. (2008).

En este trabajo, además se evaluó la componente relacionada con la reacción química a través del modelo de pseudo-segundo orden.

#### 3.2.4. Modelos matemáticos avanzados de caracterización del proceso de adsorción.

En lo siguiente se presenta un modelo matemático que permite identificar y clasificar las zonas energéticas presentes en un sustrato y su relación con los procesos de adsorción. Este método se conoce como DIS, del acrónimo en inglés de Derivative Isotherm Summation. Esta metodología requiere de un número importante de puntos experimentales de adsorción en equilibrio. Dado que en este trabajo las isotermas de adsorción fueron obtenidas con un número reducido de puntos, se presenta un método basado en el ajuste suave de los datos de equilibrio del tipo spline-cúbica que permitirá la generación de datos necesarios para aplicar el método DIS produciendo lo que se denomina método DIS de baja resolución. En lo siguiente una revisión bibliográfica de la preparación de los datos vía spline-cúbica y del Método DIS es presentada.

### a. Interpolación Cúbica para la aplicación de Método DIS de baja resolución.

La interpolación cúbica es frecuentemente utilizada para ajustar una serie de puntos discreta a una función suavizada y continua. En el caso de este trabajo, se utilizará para obtener isotermas continuas con los datos experimentales termodinámicos puntuales. El polinomio de grado tres, tiene la virtud de tener continuidad en la primera y segunda derivada, generando continuidad en cada punto experimental. Esto permite que la curva de ajuste pase por puntos y derivadas específicos, satisfaciendo así la suavidad del ajuste. Además, se incorporará la restricción de comportamiento monotónico para el ajuste de modo de darle un sentido físico más realista al ajuste de la isoterma y reflejar el comportamiento normal de la adsorción.

Matemáticamente se define  $f$ , una función polinomial a tramos, con  $n-1$  polinomios cúbicos definidos,  $f_k$ , para cada tramo  $[x_k; x_{k+1}]$ , definidos según la Ecuación 24 (Wolfberg y Alfy, 1999).

$$f_k(x) = a_k(x - x_k)^3 + b_k(x - x_k)^2 + c_k(x - x_k) + d_k \quad (24)$$

donde  $f(x_k) = y_k$ , con  $x_k$  e  $y_k$  conocidas, donde para cumplir la continuidad de segundo grado se tiene que  $f'(x_k) = y'_k$  y  $f''(x_k) = y''_k$ , y cada  $f_k$  está ligado al otro en cada  $x_k$ . Adicionalmente, se cumplen las siguientes identidades para los coeficientes (Ecuaciones 25).

$$\begin{aligned} a_k &= \frac{1}{\Delta x_k^2} \left( -2 \frac{\Delta y_k}{\Delta x_k} + y'_k + y'_{k+1} \right) \\ b_k &= \frac{1}{\Delta x_k^2} \left( 3 \frac{\Delta y_k}{\Delta x_k} - 2y'_k - y'_{k+1} \right) \\ c_k &= (y'_k) \\ d_k &= (y_k) \end{aligned} \quad (25)$$

Luego para que  $f_k$  sea monotónica, se debe cumplir como restricción que el valor de la derivada mantenga el signo través de todo el rango.

### b.- Análisis de heterogeneidad de superficie, DIS.

La heterogeneidad energética de la superficie del adsorbente se puede analizar utilizando el método DIS (Derivative Isotherm Summation), desarrollado por Villieras et al. (1992), el cual considera los siguientes fenómenos:

- Interacciones entre adsorbente y adsorbato.
- Interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas.
- Cantidad de gas adsorbido en cada sitio homogéneo.

Matemáticamente, este método se basa en el ajuste de la derivada de la isoterma de adsorción obtenida de manera experimental con respecto al logaritmo natural de la

razón de la presión (o concentración/actividad) de equilibrio en función de la presión (o concentración/actividad) de saturación. El procedimiento utiliza una combinación lineal de isothermas de adsorción sobre superficies homogéneas, modelando la heterogeneidad energética de la superficie. A través de este ajuste se logra la obtención de los parámetros que determinan los fenómenos anteriormente expuestos. El conjunto de las isothermas de adsorción en la superficie,  $\theta_t$ , puede ser modelado por la Ecuación 26.

$$\theta_t = \sum_{i=0}^n -f(-\varphi_{a,i}^0)\theta_i d\varphi_{a,i}^0 \quad (26)$$

donde  $\theta_i$  representa la superficie cubierta en el dominio homogéneo "i",  $(-\varphi_{a,i}^0)$  es la función de distribución de la interacción normal (perpendicular a la superficie) entre el adsorbente y el adsorbato en el dominio energético  $\varphi_{a,i}^0 - \Delta\varphi_{a,i}^0$  a  $\varphi_{a,i}^0 + \Delta\varphi_{a,i}^0 (d\varphi_{a,i}^0)$ . Para determinar la función de distribución para zonas de adsorción en monocapa, se consideró la isoterma de Langmuir con su extensión para integrar las interacciones laterales débiles, Bragg Williams Temkin (Ecuación 27):

$$\theta = \frac{\exp\left(\frac{\omega\theta}{kT}\right) \exp\left(\frac{K}{kT}\right) (P/P_0)}{1 + \exp\left(\frac{\omega\theta}{kT}\right) \exp\left(\frac{K}{kT}\right) (P/P_0)} \quad (27)$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura del sistema en grados Kelvin y las constantes  $K$  y  $\omega$  definen la afinidad del adsorbato con la superficie y las interacciones laterales, respectivamente. Estos parámetros se obtienen realizando el ajuste de esta ecuación a pares de datos presión relativa -  $\theta$  (o concentración del ión en solución -  $\theta$ ) obtenidos experimentalmente.

Si se consideran los siguientes reemplazos de variables:  $a = \frac{\omega}{kT}$ ;  $C = K$ ;  $u = \ln(P/P_0)$

La Ecuación 26 se transforma en la Ecuación 28.

$$\theta = \frac{C e^{a\theta} e^u}{1 + C e^{a\theta} e^u} \quad (28)$$

La primera y segunda derivadas de la Ecuación 28 se presentan a continuación en las Ecuaciones 29 y 30, respectivamente.

$$\frac{d\theta}{du} = \frac{\theta(1-\theta)}{1 - a\theta(1-\theta)} \quad (29)$$

$$\frac{d^2\theta}{du^2} = \frac{\theta(1-\theta)(1-2\theta)}{[1 - a\theta(1-\theta)]^3} \quad (30)$$

Del análisis gráfico de la primera derivada, se puede localizar aquel par de valores donde existe un peak local. De las ecuaciones descritas, se conoce que a  $\theta = 0,5$ , se anula la segunda derivada, por lo que en ese valor se encuentra un máximo para la primera.

Comparando los valores experimentales con los teóricos, se puede determinar el valor de los parámetros  $a$  (igualando el peak con  $\theta$  conocido, para la primera derivada) y  $C$  (directamente desde el modelo de isoterma), junto con el volumen de la monocapa (recordar que  $\theta = \frac{V_{ads}}{V_m}$ ). En consecuencia, los fenómenos que definen energéticamente el sitio en esta primera capa quedan completamente determinados.

De lo anterior se puede inferir que un peak con menor valor de  $\ln(P/P_0)$  (o  $\ln(C)$ ) determina valores mayores de la constante  $C$ , y por ende sitios energéticamente más activos en relación a la interacción entre el adsorbente y adsorbato. Evaluando la isoterma para la ordenada del peak ( $u^*$ ) se obtiene  $0,5 = \frac{C e^{u^*}}{e^{-a/2 + C e^{u^*}}}$ , por lo tanto,  $C = e^{-(u^* + a/2)}$ .

Se ha definido que con un valor de la constante  $C < 1.000$  existe adsorción sobre la primera capa adsorbida dado que este valor indicaría una baja afinidad del adsorbato con la superficie del adsorbente (Villieras et al. 1992).

La isoterma BET incorpora este fenómeno, y su modelo diferencial se presenta en las Ecuaciones 31-33.

$$\theta = \frac{C e^u}{(1 - e^u)^2 (1 + (C - 1)e^u)} \quad (31)$$

$$\frac{d\theta}{du} = \frac{(1 + (C - 1)e^{2u}) C e^u}{(1 - e^u)^2 (1 + (C - 1)e^u)^2} \quad (32)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2\theta}{du^2} &= \frac{[C e^u (1 - (C - 2)e^u + 6(C - 1)e^{2u} + (C - 1)(C - 2)e^{3u} + (C - 1)^2 e^{4u})]}{[(1 - e^u)^3 (1 + (C - 1)e^u)^3]} \end{aligned} \quad (33)$$

Finalmente para la obtención de  $C$  la segunda derivada se iguala a cero y se evalúa en el  $u$  correspondiente al peak (Ecuación 34).

$$C = 1 + \frac{[e^u (1 - 6e^u + e^{2u}) (e^{2u} (1 - e^u)^2 (1 - 14e^u + e^{2u}))^{1/2}]}{[2e^{3u} (1 + e^u)]} \quad (34)$$

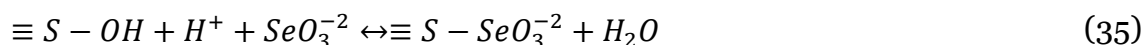
### 3.2.5. El proceso de adsorción aplicado a iones de selenio en medio acuoso

En principio, el proceso de adsorción no tiene asociado límites de solubilidad o constantes de equilibrio que generen ineficiencias importantes. En consecuencia, la introducción de adsorbente en exceso al sistema debería permitir bajar la concentración del elemento a valores consistentes con la norma vigente.

Minerales presentes en sedimentos, tales como oxi-hidróxidos de Fe/Mn (Balistrieri y Chao, 1990) y Aluminio (Trusell et al, 1980; Yuan, 1983), arcillas aluminosilicatadas

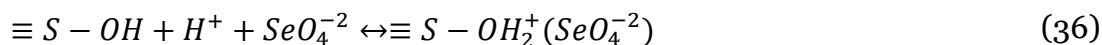
(Wang y Chen, 2003) así como material orgánico (Dhillon y Dhillon, 1999) tienen la capacidad de adsorber selenio. Comparando selenito y seleniato, en general el primero se adsorbe con mayor fuerza en los sedimentos (Tarin, 2006).

La adsorción del selenito sobre los oxi-hidróxidos de Fe ocurre mediante mecanismos químicos y es descrita mediante la Ecuación 35 (Tarin, 2006).



donde  $\equiv S-OH$  representa la superficie oxidada parcialmente protonada.

El caso contrario sucede con la adsorción del seleniato, más débil e inestable, donde la atracción es preferencialmente electrostática, no adsorbiéndose en la superficie sino que sobre la capa hidratada de ésta (complejo de esfera externa) (Tarin, 2006), que se presenta en la Ecuación 36.

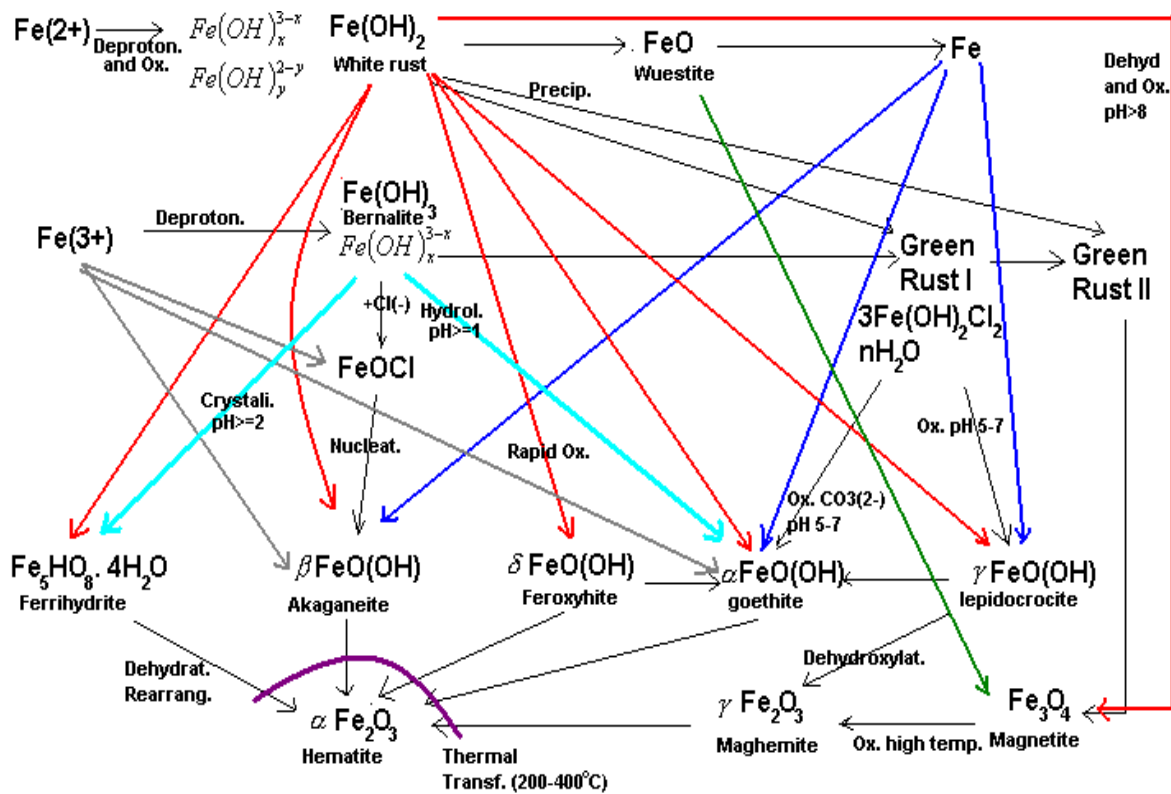


Lo anterior implica que en el caso del seleniato, si aumenta la fuerza iónica de la solución, la adsorción se debilita pues disminuye la carga neta superficial (Cases, 1968). En el caso del selenito no existe un efecto importante de la fuerza iónica sobre la adsorción (Pezzarossa y Petruzelli, 2001).

En el caso específico de este trabajo, la mayoría de las investigaciones consultadas sobre adsorción de selenio en solución están basadas en su interacción con óxidos de hierro.

Para el Se(IV), Parida et al (1997), analizaron su adsorción en varios oxi-hidróxidos de hierro, concluyendo que es la ferrihidrita la que posee una capacidad mayor de adsorción.

De hecho, la adsorción de selenio sobre ferrihidrita está considerada como la mejor tecnología disponible (BDAT, sigla en inglés para Best Demonstrated Available Technology) para la remoción de selenio desde aguas de desecho por la US EPA (Asociación de Protección Ambiental de Estados Unidos) (Twidwell, 1999).



**Figura 6.** Especies de hierro y sus transformaciones (Montes-Atenas, 2004)

Este antecedente también ha sido reportado por Ventura et al, (2006), en su investigación sobre el estado del arte de las tecnologías disponibles para la remoción de selenio. Es importante notar que la formación *in-situ* de ferrihidrita requiere, comúnmente, de un control importante de las condiciones acuosas (Figura 6) por lo que no es claro si el nombre asociado al proceso esté en directa concordancia con la formación de la especie férrica.

En efecto, en la investigación de Rosengrant y Fargo (1990) se indica que el método utilizado a escala industrial para la remoción de selenio desde soluciones acuosas consiste en la precipitación *in-situ* de un óxido de hierro que ocurriría en forma simultánea con la remoción del no metal. Los autores, sin embargo, no explicitan que el proceso de formación de óxido está asociado a la formación específica de ferrihidrita. El método sería capaz de reducir de forma importante la concentración en solución de selenio, desde 100.000 mg/L a 1 mg/L (King, 1990).

El proceso generalmente considera el uso de una sal férrica (cloruro férrico,  $FeCl_3$ , o sulfato férrico,  $Fe_2(SO_4)_3$ ) en la solución que contiene selenio disuelto, seguido de un ajuste de pH, mezcla y adición de coagulante y floculante, para precipitar la ferrihidrita, una estructura poco cristalizada de  $Fe(OH)_3$  sólida. En rigor, se utiliza la fórmula del hidróxido férrico por simplicidad, ya que su fórmula no está bien determinada al presentar varios niveles de hidratación (Sandy y Disante, 2010). De todos modos, el proceso se presenta más eficiente cuanto menos cristalizado se presente el oxi hidróxido (Ventura et al, 2006).

En principio, el método presentaría mejores resultados cuando el selenio está solubilizado como selenito, en lugar de seleniato. En este sentido, Sobolewski (2013), propone la siguiente reacción de precipitación-adsorción (Ecuación 37).



Por esto, algunas plantas tratan previamente la solución con hierro elemental o polvo de cinc para reducir todo el seleniato a selenito, y favorecer la remoción del ion del no metal vía este método, con posterior adición de cloruro férrico y neutralización para formar el hidróxido. El proceso de adsorción siempre es llevado a cabo en pH moderadamente ácido, con estricto control de éste (Sobolewski, 2013). Estudios con selenito muestran que la eficiencia de la remoción decae a medida que el pH se incrementa probablemente debido a la baja carga superficial que la estructura hidroxilada de hierro genera, siendo el rango ideal entre 4-6 (Merril et al. 1986).

Estudios en planta piloto con aguas de desecho con una concentración inicial de 1,50 mg Se/L, muestran una capacidad de remoción del hierro de 0,294 mg Se / g Fe, con una concentración final de 0,09 mg/L (MSE, 2001). La Tabla 1 muestra un resumen de los resultados obtenidos.

**Tabla 1.** Resultados de tratamiento de residuos líquidos que contienen selenio a través de métodos de adsorción con especies de hierro (MSE,2001).

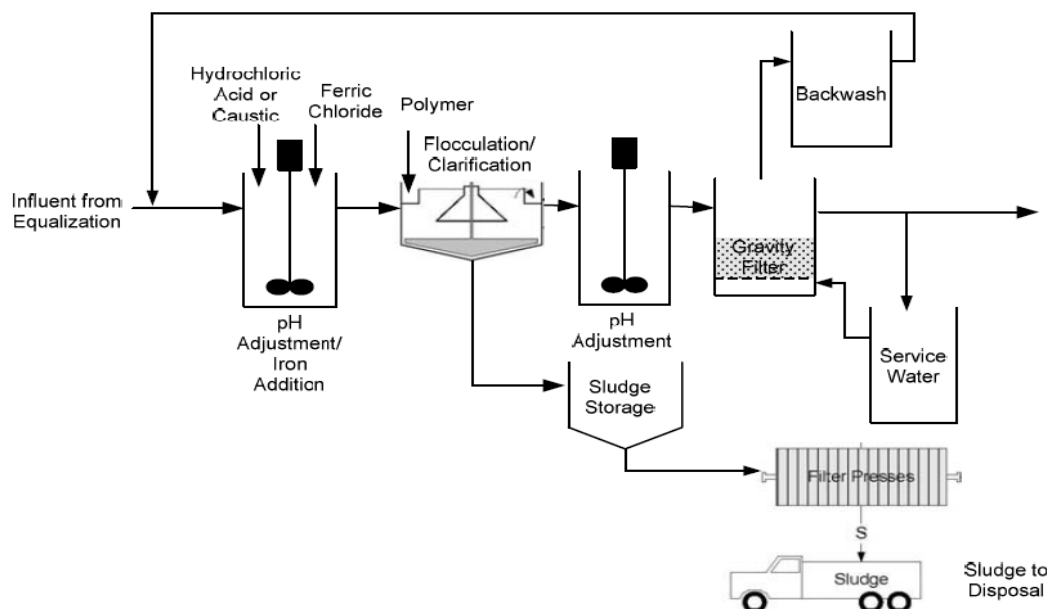
Condición de dosis de Fe	Dosis Fe g Fe /L	Concentración Inicial Se mg/L	Concentración Final Se media mg/L	Concentración Final Se mínima mg/L	Capacidad Final Fe media mg Se /g Fe	Capacidad Final Fe máxima mg/ g Fe
Baja	1,40	1,56	0,303	0,115	0,895	1,029
Media	3,00	1,50	0,201	0,042	0,433	0,486
Alta	4,80	1,50	0,090	0,035	0,294	0,305

Desde la Tabla 1, se puede notar que un aumento en la dosis de hierro contactado con la solución implica una disminución en la concentración final de selenio, tanto media como mínima, por ende mayor adsorción. Sin embargo, la dosis máxima utilizada se muestra incapaz de lograr la concentración mínima de selenio requerida por la legislación chilena, incluso en el mejor escenario presentado. Ambos antecedentes indican la necesidad de aumentar la dosis de hierro en futuras experiencias.

Una de las desventajas de este método a nivel industrial es la generación de gran cantidad de barro o material sólido en suspensión, el que necesita ser re-tratado para reducir su humedad y, en última instancia, ser dispuesto de modo seguro. Esta desventaja puede transformarse en una ventaja si el sustrato es obtenido en forma ex-situ e introducido y manipulado de forma segura durante todo el proceso de tratamiento de residuos incluyendo sub-productos del proceso. Adicionalmente, debido a la inestabilidad de la ferrihidrita el sólido al secarse podría modificarse hacia formas más estables, como goethita o hematita, de superficies específicas menores por lo que el selenio podría desorberse (Sandy y Disante, 2010). El trabajo realizado por MSE (2001)

muestra que efectivamente existe una desorción puesto que los niveles de selenio en el filtrado del barro obtenido suben hasta niveles de 1,1 a 1,6 mg/L.

La Figura 7 muestra un diagrama de flujo de una planta de tratamiento de selenio con el método de precipitación y posterior adsorción sobre ferrihidrita recién expuesto utilizando cloruro férrico.



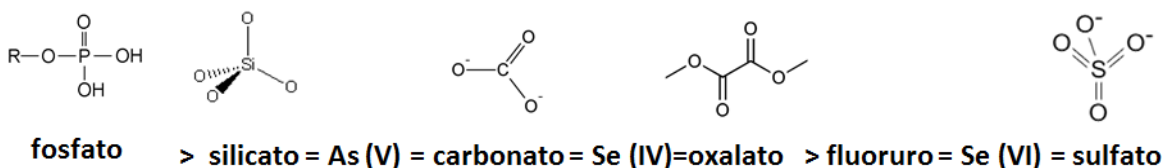
**Figura 7.** Esquema de planta de tratamiento de residuos líquidos conteniendo selenio (Sandy y DiSante,2010).

Investigaciones confirman lo señalado por estudios en planta sobre la ferrihidrita, respecto a que la adsorción del selenito sobre las superficies de los óxidos de hierro muestra mejores resultados que la del seleniato, dado que generalmente la adsorción del primero genera complejos con enlaces más fuertes que el segundo (Hayes et al, 1987).

Por ejemplo en el caso del selenito muestran sólo complejos de esfera interna, es decir directamente ligados a la superficie (Hayes et al. 1987; Rovira et al. 2008; Chan et al. 2009) independiente del óxido sobre el cual se produce la adsorción, mientras que en el seleniato el tipo de complejo varía según el óxido. En efecto, (i) mantiene su esfera de hidratación, generando un enlace más débil sobre la superficie (Hayes et al. (1987) complejo hidratado de esfera externa sobre goethita sintética), (ii) una mezcla (monodentado de esfera interna y bidentado de esfera externa, en Goetita y Hematita, Rovira et al 2008), o (iii) de esfera interna (monodentado, de enlace débil, sobre una mixtura de Fe (III) sobre SiO<sub>2</sub>, Chan et al. 2009). Lo anteriormente expuesto se confirma con las distribuciones espaciales geométricas que tienen ambos oxi-aniones, mientras el selenito es piramidal, el seleniato es tetraedral (Cotton and Wilkinson, 1988). En el caso donde mantiene su esfera de hidratación, al ser el enlace débil, el seleniato puede ser fácilmente reemplazado por otro ión similar, como el sulfato (Twidwell, 1999).



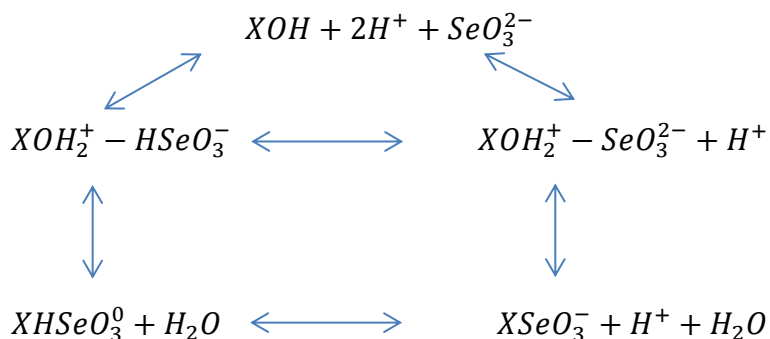
Complementando lo anterior, se ha estudiado la competencia que sufren las especies de selenio con otras presentes en solución para adsorberse en la superficie de la ferrihidrita, El orden de mayor a menor afinidad a la adsorción sigue la tendencia de la Figura 8 (Twidwell et al, 1999).



**Figura 8.** Afinidad adsorción especies sobre ferrihidrita (Twidwell et al, 1999).

Claramente el seleniato presentará mayores dificultades para adsorberse sobre ferrihidrita al haber otras especies presentes. Como los complejos de esfera externa se mantienen ligados a la superficie por atracción electrostática, la adsorción del seleniato es fuertemente dependiente del pH y la fuerza iónica presente en el seno de la solución, mientras que en el caso del selenito, incluso por sobre pH del punto de carga cero (PCC), se produce la adsorción, lo que muestra una fuerte afinidad con la superficie para la formación del complejo. Este es el caso de un óxido binario de Fe(III) / SiO<sub>2</sub> (Chan et al. 2009).

Zhang y Sparks (1990), en el marco del estudio cinético de la adsorción de selenio sobre goetita sintética, muestran que ésta ocurría en dos etapas para el selenito, primero la formación de un complejo esfera externa para luego formar uno definitivo de esfera interna (Figura 9).



**Figura 9.** Procesos de protonación y adsorción para el ion selenito, Zhang y Sparks (1990).

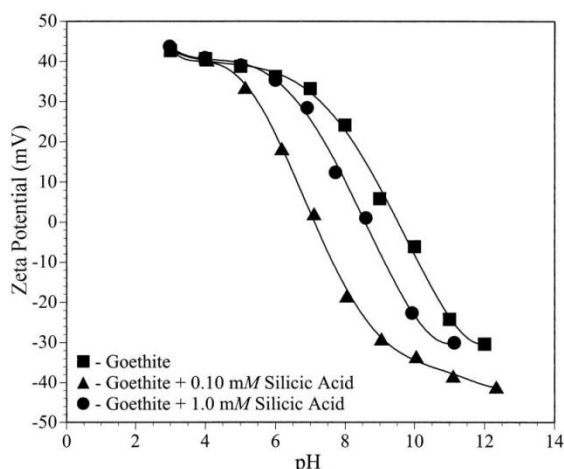
Es decir existirían dos complejos que se adsorben sobre la superficie, uno que en principio no produciría cambios en el pH de la solución mientras otro que acidificaría la solución acuosa.

Para el seleniato sólo ocurriría la primera etapa (Ecuación 38).



En este caso, el mecanismo involucra la protonación de la superficie para la adsorción en ese sitio del seleniato. Ambos eventos, protonación y adsorción ocurren simultáneamente.

El rango óptimo de pH es consistente con la protonación de la superficie donde la goetita presentan carga neta positiva importante entre 4 y 6 (Figura 10).



**Figura 10.** Potencial zeta de la goetita en presencia y ausencia de ácido silícico (Garman et al. 2004)

El mecanismo concuerda, además, con los resultados recopilados por Twidwell (1999), sobre el pH óptimo de adsorción para la ferrihidrita. Para Se(IV) el mejor rango se encuentra entre 4-6 (85 - 90% de remoción), decayendo lentamente a 80-85% para un pH de 7, y a niveles más básicos la eficiencia de remoción cae drásticamente (20 - 40 %). Sin embargo para Se(VI), la adsorción es baja para todo pH (menor a 10%).

Chan et al. (2009) estudió la adsorción del selenio sobre óxidos binarios sintéticos de Al(III) y Fe(III) con SiO<sub>2</sub>. Se observó que la capacidad de adsorción del óxido Al(III) es mejor para ambos oxi-aniones de selenio: 30 y 10 [mg/g] contra 20 y 2 [mg/g], para el selenito y el seleniato, respectivamente. La razón es que ambos óxidos modifican la superficie negativa del SiO<sub>2</sub>, pero la afinidad entre esta estructura y Al(III) es mejor que la asociada con Fe(III), generando una carga neta positiva superior, razón por la cual la adsorción de los aniones es más fuerte en éste mineral.

## 4. Desarrollo conceptual del proceso de tratamiento de residuos líquidos

### 4.1. Teoría de reactores – tanques agitados en sistemas en batch.

El proceso de tratamiento de residuos líquidos es habitualmente implementado en sistemas en continuo que pueden ser tanques agitados o columnas (empacadas o de fluidización u otro). En este trabajo se considerarán el caso de tanque agitado.

El caso particular del RIL generado desde la producción de selenio vía tostación de barros anódicos de refinería de cobre, no es continuo, por lo que se tratará mediante un proceso tipo batch.

El mezclado considera la generación de una fase homogénea, luego el balance de masa para el componente A, para un volumen constante e igual a “V”, queda definido directamente por la cinética de la reacción (Ecuación 39),  $r_A$ .

$$-\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} = r_A \quad (39)$$

Luego, aplicando un modelo cinético en particular que represente adecuadamente los datos experimentales, es posible obtener el tiempo de reacción,  $t_r$ , para obtener una concentración particular desde una concentración inicial  $C_{A0}$ . El tiempo total,  $t_t$ , del tratamiento del RIL debe considerar además el tiempo de llenado,  $t_f$ , y vaciado,  $t_v$ , del reactor definido en la Ecuación 40:

$$t_t = t_r + t_f + t_v \quad (40)$$

#### 4.2. Modelo Cinético de Fogler (2006) y escalamiento.

El proceso de adsorción se puede expresar según la Ecuación 41,



donde  $A$  es la concentración del adsorbato en solución,  $\equiv S$  es la cantidad de sitios activos y  $\equiv SA_{(ads)}$  representa la cantidad de complejo adsorbido en la superficie.

Se puede, entonces, construir un modelo que se base en los siguientes supuestos:

i.- Existen 2 mecanismos principales a través de los cuales la reacción global evoluciona: mecanismo difusivo y mecanismo de reacción (propriadamente dicho). Lo anterior está asociado a la no disponibilidad inmediata de sitios superficiales de adsorción para el adsorbato.

ii.- Se asume que todas las partículas tienen una geometría esférica.

iii.- Se separa la adsorción del proceso de reacción para así poder escribir la cinética de reacción en función de la concentración del adsorbato en la superficie del adsorbente.

iv.- Para el caso de estado estacionario, se igualan los flujos de material (adsorbato) proveniente de la ecuación de transferencia de masa por difusión y la de cinética química para obtener la concentración de adsorbato en la superficie.

v.- Por simple balance de masa global, se obtiene una expresión cinética independiente de la concentración de adsorbato en la superficie del adsorbente.

Lo anterior permitirá expresar la cinética de adsorción en función de parámetros relacionados con la reacción y la difusión permitiendo comprender mejor las condiciones que el adsorbato enfrenta frente a diferentes sustratos.

## ***5. Conclusión de la revisión bibliográfica***

El proceso de adsorción se presenta como una operación que permite la remoción de selenio desde soluciones acuosas contaminadas dejando concentraciones en el orden de la establecida por la norma vigente (concentración máxima de selenio de 0,01 [ppm], en los DS 90 y DS 46, para descarga de Riles a aguas marinas y superficiales, o subterráneas, respectivamente). La especie soluble de selenio que responde de forma importante a procesos de adsorción es el selenito. La mejor tecnología disponible para la remoción de selenio involucra el uso de ferrihidrita, en consideración de la US EPA. Sin embargo, en la práctica, dado que el material se produce in-situ en la solución contaminada no hay información que confirme que sea efectivamente ferrihidrita u otra especie oxi-hidroxilada de hierro la responsable de la adsorción del elemento no metálico. La generación in-situ del adsorbente puede ser intensiva en el uso de reactivo por lo que se intentará su síntesis ex-situ. Existen modelos termodinámicos y cinéticos para estudiar y caracterizar procesos de adsorción así como modelos que permiten diseñar conceptualmente procesos de tratamiento de residuos líquidos lo que serán utilizados en este trabajo. Las diferencias en la capacidad de adsorción derivadas de experimentos termodinámicos pueden ser estudiadas usando técnicas de análisis matemáticas de isothermas lo que no ha sido estudiado en profundidad en este caso. Haciendo uso de esta información se podrá diseñar conceptualmente un proceso de tratamiento de aguas que contienen selenio.

## Capítulo 3. Materiales y Métodos.

### 1. Preparación y síntesis de sustratos.

En lo siguiente se describirá la metodología y los materiales utilizados para la síntesis y preparación de los sustratos utilizados en las experiencias de remoción de selenio, es decir ferrihidrita, ferrihidrita en presencia de corteza de pino y ferrihidrita en presencia de silicato de calcio. Junto a ello, se detallará la preparación a la que se sometieron los sustratos de corteza de pino y silicato de calcio nanoestructurado, para su posterior uso en las mismas experiencias.

#### 1.1. Ferrihidrita.

La síntesis de ferrihidrita se obtuvo ajustando un litro de solución 0,1 M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Merck, 99% pureza) a pH 10 con una cantidad apropiada de amoníaco (Merck, 30% pureza). El precipitado de color café rojizo, principalmente asociado a la hidrólisis del ion férrico, es lavado hasta que el pH disminuya a 7. La torta entonces es secada en horno a 50 °C y molida hasta obtener un polvo fino (Zhao et al, 1994). Este método fue preferido al sugerido por Yu et al. (2002) pues la adición de NaOH genera mucha inestabilidad en el control de pH durante la precipitación. La preparación fue realizada a partir de agua des-ionizada. El pH se controló usando un pH-metro Marca JENCO Electronics Ltda., Modelo 1671. La solución se mantuvo homogeneizada mediante el uso de un agitador magnético Marca Thermolyne Corp. y Modelo Nuova.

Se sintetizó una cantidad suficiente, para realizar todas las experiencias tanto de determinación de pH óptimo como para realizar las de cinética y termodinámica de adsorción, manteniendo una dosis de 10 g ferrihidrita/L, en cada una de ellas.

Con todo el material ya sintetizado, se homogeneizaron los distintos compósitos obtenidos utilizando un mortero manual. Luego se extrajo una muestra de todo el conjunto desde un microriffler rotatorio vibrador de aluminio de 8 tubos de ensayo, (seleccionando y cortando alternadamente 2 tubos, hasta lograr una muestra de 4 g), la que se envió a análisis de absorción atómica de manera de determinar la cantidad de hierro presente (en seco) al laboratorio de Operaciones Unitarias perteneciente a la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile.

#### 1.2. Corteza de Pino (CP).

Se seleccionó la corteza de pino insigne, para explorar su desempeño como adsorbente de selenio dado los positivos resultados de adsorción con metales pesados disueltos en un medio acuoso tales como cadmio, plomo, cobre, níquel y cromo (Argun et al. 2009; Al-Asheh y Duunjak, 1997; S. Al-Asheh et al. 2000). La corteza de pino utilizada fue separada en tamaño (-8 # + 16 # Tyler) con tamices, lavada con agua des-ionizada para remover todos los contaminantes solubles presentes y luego secada en un horno a 50°C. Se usará en lo siguiente el acrónimo CP para identificar este sustrato.

### *1.3. Silicato de Calcio Nano-estructurado (CaSil).*

Diversos autores han estudiado la adsorción de metales pesados como cobre (Valenzuela et al. 2013, Johnson et al. 2008, Cairns et al, 2006), cinc (Valenzuela et al. 2013) y plata (Johnston et al, 2008) desde soluciones utilizando silicato de calcio nano-estructurado como sustrato. Se trata de un material económico, simple de preparar, y de porosidad y superficies específicas significativas.

Su síntesis se realiza vía precipitación controlada desde fluidos geo-termales o desde una solución de sodio silicatada (Southam et al, 2008). En particular, el sustrato utilizado en este trabajo fue sintetizado bajo esta última modalidad, precipitando por la adición de hidróxido de calcio a la solución, para luego ser lavado con 2-etoxi-etanol en un filtro al vacío, para posteriormente ser secado el precipitado obtenido a 105°C durante 48 h (Fonseca, 2009).

Con superficies específicas reportadas de 400 y 600 [m<sup>2</sup>/g], se presentan grupos Si-OH e iones calcio (Ca<sup>2+</sup>), los cuales proveen de sitios de enlace para la adsorción de los cationes metálicos (Johnston et al, 2008). Este compuesto es amorfo; sin embargo, mediante análisis químico se ha podido determinar una fórmula química aproximada como Ca<sub>w</sub>SiO<sub>x</sub>(OH)<sub>z</sub>H<sub>2</sub>O<sub>y</sub>, donde w = 0,05-1, x= 2,05-3, y= 0-0,5 z= 1,4-2,5, (Fonseca, 2009). Para efectos de este trabajo, lo denominaremos como CaSil.

### *1.4. Ferrihidrita en presencia de corteza de pino – corteza de pino modificada (Fh-CP).*

Con la intención de generar nuevos sitios activos para la adsorción o activar los ya existentes en la superficie de la corteza de pino o en la ferrihidrita, se preparó esta última en presencia de la corteza de pino. Se utilizó una dosis de 10 g/L de corteza de pino por litro de solución de nitrato férrico preparado con el método señalado en el apartado 1.1 de este capítulo.

### *1.5. Ferrihidrita en presencia de silicato de calcio (CaSil) – silicato de calcio modificado (Fh-CaSil).*

En búsqueda de idéntico objetivo, generar o activar sitios de adsorción en ambos sustratos, se realizó la preparación de la ferrihidrita en presencia de silicato de calcio. Se utilizó la misma dosis que en el apartado anterior.

## ***2. Técnicas de caracterización de sustratos***

### *2.1. Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)*

Los espectros infrarrojo se generan de la interacción de estructuras con radiación electromagnética en el rango de longitudes de onda entre 1 y 300 [μm] (o equivalentemente entre números de onda de 10.000 y 33 [cm<sup>-1</sup>]). Dicha interacción

involucra la producción de eventos de vibración, rotación, estiramiento, deformación de ángulos principalmente asociados a enlaces químicos presentes en las estructuras (Farmer, 1974).

El espectro presenta el porcentaje de radiación absorbida versus la frecuencia de la radiación incidente. La aplicación de la transformada de Fourier le proporciona a los datos mayor resolución mejorando, además, la relación entre la señal y el ruido.

Existen varios modos de uso de la técnica que pueden ser revisados en Cornell y Schwertmann (1996). En este trabajo se evaluará el análisis por absorción en polvo usando el reactivo KBr anhidro como matriz.

Las bandas o peaks asociados a diferentes grupos y enlaces en el espectro FTIR varían en intensidad pero no en su posición. Específicamente, la espectroscopía FTIR es un método útil para identificar estructuras minerales. En este trabajo se utilizó un equipo de infrarrojo Marca Brucker Modelo IFS 55 para confirmar la producción de ferrihidrita durante su síntesis, en el laboratorio del CEPEDEQ de la Universidad de Chile.

## *2.2. Estudios de superficie específica y aplicación de Isoterma Brunauer, Emmett y Teller (BET).*

La isoterma de Langmuir no admite la posibilidad de formación de capas de moléculas adsorbidas sobre la que está directamente ligada a la superficie, por lo que en la práctica la superficie se saturaría a presiones o concentraciones altas. Brunauer, Emmett y Teller (Brunauer et al., 1938), modificaron el modelo de Langmuir, permitiendo la formación de multicapas indefinidamente hasta que el gas se condense en la última capa.

Las consideraciones para el modelo de esta isoterma extienden lo desarrollado en el modelo de Langmuir (Martin-Martínez, 1990), es decir:

- La superficie es energéticamente uniforme, y todos los centros activos son equivalentes.
- Calores de adsorción en todas las capas, por encima de la primera, son idénticos y coincidentes con el calor latente de condensación.
- Primera capa adsorbida se comportará como una serie de centros activos sobre los que se puede formar la segunda capa, y sobre ésta la tercera, etc.
- A presiones cercanas a la saturación, el vapor condensa como si fuera un líquido en el que el número de capas adsorbidas es infinito.

La isoterma BET, se obtiene igualando las velocidades de condensación y evaporación en las diversas capas. El modelo (Ecuación 42) asume que la energía característica de adsorción del vapor corresponde a la primera capa, en tanto que la energía de licuefacción del vapor sirve para las capas siguientes.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)}{V_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (42)$$

donde  $P$  es la presión de equilibrio,  $P_0$  es la presión de saturación del adsorbato,  $V$  es el volumen de gas adsorbido a la presión  $P$ ,  $V_m$  es el volumen de la monocapa,  $C$  es la constante relacionada con la energía molar de adsorción. El volumen se expresa en términos de la capacidad del adsorbente.

Ajustando la expresión de la isoterma, como una recta de abscisa con valores de  $\frac{P}{V(P_0 - P)}$  y ordenada de  $\left(\frac{P}{P_0}\right)$  a los datos experimentales, es posible calcular el volumen de la monocapa y la constante asociada con la energía molar de adsorción.

Luego, es posible determinar el valor del área cubierta, según la Ecuación 43.

$$S_g = \frac{V_m N}{V} a \quad (43)$$

donde  $N$  es el número de Avogadro,  $V$  es el volumen molar de gas en condiciones de temperatura y presión normal,  $22.400 \text{ cm}^3 / \text{mol}$ , y  $a$  es el área de una molécula de gas adsorbido. En resumen, mediante la aplicación de la isoterma BET es posible determinar la superficie específica de adsorción de un sustrato. En este trabajo, se utilizó el equipo Nova Station A y Quantachrome Novawin como software para estudiar la superficie de los diferentes sustratos, en el laboratorio del Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología de la Universidad de Chile.

### *2.3. Distribución de tamaño de partículas por difracción láser.*

Con objeto de conocer la distribución de tamaño de un determinado material, se incide un rayo láser monocromático a través de una muestra (pulverizada) de éste. La muestra puede estar en seco o en solución sobre un solvente que no reaccione. La luz, al pasar se difracta, formando una figura en forma de anillo sobre el lente. Este anillo tiene ciertas características que se relacionan con el tamaño de las partículas de la muestra, siguiendo la teoría de Mie, basada en la dispersión de la radiación electromagnética por partículas esféricas.

Luego, la distribución de tamaño de partícula es posible de obtener a través de un tratamiento matemático, dado que la figura resultante es una serie de anillos superpuestos. En este trabajo se utilizó el equipo MasterSizer 2000 (Malvern Instruments Ltd) en el laboratorio de cristalografía de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. Se asume un índice de refracción de 1,5020 (similar al valor del vidrio), absorción de partícula igual a 0,1, obscuración en el rango 3,73 y 14,11. Todas las mediciones fueron realizadas en agua destilada.



El cálculo de los diámetros característicos se realizó según la norma británica BS 2955:1993, misma que es utilizada en los informes emitidos desde el software del equipo.

La ecuación 44 muestra la fórmula general utilizada, la que permite desde la distribución de tamaños por fracción de volumen, definir un diámetro único que mantenga dos características específicas de la muestra completa:

$$D[m, n] = \left[ \frac{\sum V_i d_i^{m-3}}{\sum V_i d_i^{n-3}} \right]^{\frac{1}{m-n}} \quad (44)$$

Donde  $V_i$  corresponde a la fracción de partículas con volumen con diámetro  $d_i$ , en la muestra. Mientras que el par  $m, n$  se refiere a las características de la distribución que se desean reflejar en el diámetro  $D[m, n]$ , los que pueden tomar como valor 0, 1, 2 o 3 para número de partículas, longitud, área o volumen, respectivamente.

Para efectos de determinar un diámetro que permita obtener la superficie específica geométrica (SEG) del sustrato en cuestión se utilizará la ecuación 45 que involucra el cálculo del diámetro  $D[3,2]$ , también conocido como diámetro de Sauter, que representa el diámetro de una partícula que mantenga la misma razón de volumen sobre superficie de la distribución completa.

$$SEG = \frac{6 \sum \frac{V_i}{d_i}}{\rho \sum V_i} = \frac{6}{\rho D[3,2]} \quad (45)$$

donde  $\rho$  es la densidad del adsorbente.

#### 2.4. Análisis mineralógico vía SEM/EDS.

La tecnología SEM/EDS, acrónimo en inglés para Microscopio Electronico de Barrido / Espectroscopía de Energía Dispersiva, para este caso en específico, permite identificar diferentes zonas en la muestra, y cuantificar los elementos químicos presentes en ésta, para luego, mediante un ajuste estequiométrico, relacionar esta información con un mineral en particular.

El haz de electrones generado desde el microscopio incide sobre la muestra, y su energía provoca que tres tipos de interacción con los electrones presentes en los átomos de ésta.

Emisión de electrones. Secundarios (i) o retrodispersados (ii), si están en las capas electrónicas más próximas a la superficie o en capas más cercanas al núcleo del átomo, respectivamente.

Emisión de rayos X (iii). La salida de los electrones desde las capas interiores genera espacios que son llenados por electrones de capas exteriores. Se provoca así una diferencia de energía, que es particular entre las capas para cada átomo, emitida como rayo X, cuya intensidad es particular para cada elemento químico.

La energía proveniente de la emisión de los electrones, es procesada por un par de detectores (particulares para cada tipo) que entregan en una escala de grises una imagen de la muestra en alta resolución, lo que permite identificar zonas de predominancia de un mineral en ella. Luego, un tercer detector, lee la intensidad de la energía de los rayos X, generando un espectro que identifica los elementos químicos presentes en el barrido. Con esta información se ajustan estequiometricamente los elementos a la de un mineral conocido.

En este trabajo se utilizó el equipo QEMSCAM Express, del fabricante FEI, compuesto por un microscópico electrónico de resolución de 30 nm, un detector de espectro de rayos X, con un tamaño de partícula mínimo de 0,5  $\mu\text{m}$ , en los laboratorios de la empresa SOMIN.

### **3. Métodos experimentales**

#### **3.1. Absorbancia UV - visible: Determinación de concentración de selenio.**

Dada la baja disponibilidad en Chile de laboratorios capaces de ofrecer el servicio de realizar análisis químicos para la determinación de selenio en concentraciones bajo la norma ambiental (es decir, menor a 0,01 mg/L), y en virtud de obtener los resultados a tiempo oportuno, se utilizó la técnica Espectrofotométrica UV-Visible.

Según la ley de Beer-Lambert, la absorbancia que presenta una solución conteniendo una especie soluble es directamente proporcional, en algún rango de concentraciones, a la concentración de esta especie. Tomando ventaja de este comportamiento, la estrategia consiste en encontrar una serie de peaks de absorbancia a una misma longitud de onda para distintas concentraciones; siendo estas últimas ya conocidas, relacionando así matemáticamente concentración y absorbancia.

Existen dos consideraciones relacionadas con dicha estrategia: (i) distorsión de mediciones de absorbancia debido a presencia de elementos solubles presentes en sustratos interactuantes con selenio en solución y (ii) bajos niveles de absorbancia debido a bajas concentraciones de selenio. Las metodologías para resolver cada uno de estas dificultades se presentan a continuación.

#### **(i) Distorsión de absorbancia por especies solubles en sustratos**

La presencia de especies solubles en los sustratos tales como metales (hierro, u otro) o especies orgánicas (taninos, por ejemplo) pueden ser transferidos a la solución acuosa distorsionando o no los resultados de absorbancia. Si los resultados de absorbancia y la calibración asociada a las mediciones de selenio en soluciones de agua bi-destilada no son aplicables a las muestras obtenidas en los experimentos de adsorción termodinámicos y cinéticos, se procederá a generar calibraciones con soluciones previamente contactadas con los sustratos y filtradas. La única solución acuosa sin este procedimiento será la correspondiente a 1.000 [mg Se/L] que no se diluye dado que es el estándar.

(ii) Bajas absorbancias por bajas concentraciones de selenio

Si esto ocurre, se trabajará con la primera y (si aplica) la segunda derivada del espectro de absorción para tener mayor sensibilidad en la calibración. Esto es, las Ecuaciones 46 y 47.

$$\left. \frac{d(Abs)}{d\lambda} \right|_{\lambda^*} vs \lambda \quad (46)$$

$$\left. \frac{d^2(Abs)}{d\lambda^2} \right|_{\lambda^*} vs \lambda \quad (47)$$

donde (*Abs*) y  $\lambda$  representan la absorbancia [-] y la longitud de onda nm. La calibración luego se realiza barriendo para todos los  $\lambda^*$  específicos que fueron evaluados experimentalmente. En este trabajo se considera el rango ultravioleta solamente pues las soluciones de selenio no presentan coloración.

Para confirmar los resultados de concentración de selenio obtenidos mediante la calibración Absorbancia vs concentración de selenio, algunas muestras de las experiencias de adsorción con CaSil y con ferrihidrita, fueron enviadas a análisis de Inducción Acoplada de Plasma con Espectrometría de Masas (ICP-MS), al laboratorio químico de Codelco Ventanas, cuidando cubrir el rango completo de concentraciones iniciales de selenio. Sin embargo, valores bajo 0,05 mg Se/L no lograron ser evaluados y sólo se utilizó el protocolo experimental espectrofotométrico. El detalle de la preparación de muestras para estudios espectrofotométricos se presenta en el Anexo 1.

### *3.2. Experimentos de adsorción – estudios termodinámicos*

#### *3.2.1. Experimentos preliminares: Determinación del pH óptimo de adsorción.*

De modo de determinar el pH bajo el cual se obtiene la máxima adsorción del selenio, se realizaron una serie de experiencias a pH controlado igual a 1, 3, 5 y 7, en duplicado, para cada uno de los diferentes sustratos.

El procedimiento experimental involucró preparar 2.400 mL de una solución acuosa de 100 mg/L de selenio, (en virtud de mantener el orden de magnitud reportado en Riles de planta de tratamiento de barro anódico (Barría, 2011)), utilizando el patrón de concentración 1.000 mg Se/L. Luego se dispusieron en cuatro vasos precipitados volúmenes idénticos de esta solución ajustados a valores de pH igual a 1, 3, 5 y 7; usando ácido sulfúrico o hidróxido de potasio diluido como modificadores de pH según corresponda.

Simultáneamente, se pesan y separan en ocho recipientes plásticos, 0,75 g de cada uno de los sustratos, para realizar los experimentos de adsorción en duplicado.

Una vez ajustada las soluciones acuosas a cada uno de los pH deseados, se disponen volúmenes de solución de 75 mL y masas de 0,75 g de cada uno de los sustratos en un

embudo de decantación. Se agita la mezcla manualmente por 3 min. Finalmente, se filtra el sólido usando un kitasato con papel filtro Whatman 42, tamaño de poro de 2,5  $\mu m$ , conectado a una bomba de vacío. De la solución filtrada se toma la muestra final para determinar la concentración de selenio en ella y determinar por diferencia la cantidad del elemento adsorbido.

Las muestras fueron enviadas a laboratorio químico de Codelco Ventanas; el análisis fue realizado con la técnica ICP-MS (Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente). Como se mencionó anteriormente, el límite de detección de la técnica es de 0,05 mg Se/L. Todas las experiencias fueron realizadas a temperatura ambiente (25°C).

### 3.2.2. Experiencias para determinación de parámetros de isotermas de adsorción.

Las experiencias termodinámicas se realizaron en idénticas condiciones de temperatura a aquellas realizadas de forma preliminar. El tiempo de adsorción, sin embargo, en este caso fue de 7 días (168 h) sugerido por varios investigadores en experiencias con adsorbentes en base a carbón y aluminio silicatados (Coughlin y Ezra, 1968; Llewellyn et al., 1995; Crittenden et al., 1999). El procedimiento experimental de muestreo se detalla en el Anexo 2.

### 3.3. Experimentos cinéticos de adsorción

Estos experimentos son conducentes a la obtención de las curvas de adsorción de selenio desde soluciones acuosas en función del tiempo para las mejores condiciones experimentales determinadas en la Sección 3.1 del Capítulo 5.

En el caso de los sustratos sintetizados tales como ferrihidrita, ferrihidrita en presencia de CaSil o en presencia de corteza, se realizan las experiencias con la cantidad equivalente de material o de hierro según la Tabla 2.

**Tabla 2.** Adición de sustrato en experimentos cinéticos o densidad de pulpa.

Sustrato	Nomenclatura	Densidad de pulpa g/L
Ferrihidrita	<i>Fh</i>	10,00
Corteza de pino insigne	<i>CP</i>	10,00
Silicato nano-estructurado	<i>CaSil</i>	10,00
Ferrihidrita con corteza de pino	<i>Fh – CP</i>	14,40
Ferrihidrita con silicato nano-estructurado	<i>Fh – CaSil</i>	12,71

A un volumen de solución de 170 mL, para concentraciones iniciales de selenio, en forma de selenito, de 1.000, 100, 10 y 1 mg/L, se adicionó la correspondiente cantidad de sustrato, según lo definido en la tabla superior. Se tomaron muestras luego de 5, 10, 15 y

30 min de reacción. La metodología completa de estos experimentos se presentan en el Anexo 4.

## **4. Métodos de Modelación matemática**

### **4.1 Modelación de isotermas de adsorción**

Cada una de las isotermas de adsorción obtenidas experimentalmente para cada uno de los sustratos se representarán considerando los modelos de Langmuir y Freundlich linealizados. La calidad del ajuste de éstos serán presentados, analizados y comparados, considerando el coeficiente de determinación lineal obtenido en cada caso.

En caso de que la representación lineal de los modelos representen adecuadamente los datos experimentales (en función de un coeficiente de determinación lineal cercano a la unidad), se procederá a realizar el ajuste de los parámetros de éstos, minimizando la suma del error cuadrático entre las capacidades de los datos experimentales y aquellos obtenidos a través de éstos, ajustando los parámetros de cada uno de ellos a través de la herramienta SOLVER de MS Excel.

### **4.2. Modelación de cinética de adsorción**

Los resultados cinéticos de adsorción serán estudiados mediante los modelos clásicos de pseudo-primero orden, pseudo-segundo orden, modelo difusivo y modelos mixtos (desarrollados en el apartado 3.2.3 del Capítulo 2). Mediante el uso de los coeficientes de Pearson se identificará el modelo de mejor ajuste, el cual se utilizará para el escalamiento del proceso.

La obtención de los parámetros de cada modelo, se realizará de manera análoga a la realizada en la modelación de las isotermas de adsorción.

### **4.3. Método DIS**

Los resultados de adsorción de selenio derivados de la isoterma serán tratados mediante el uso de spline-cúbica monótonica creciente, a través del complemento de Excel SRS-1 para la obtención de una mayor cantidad de puntos, y posteriormente analizados bajo el método DIS para la determinación de zonas energéticas de adsorción.

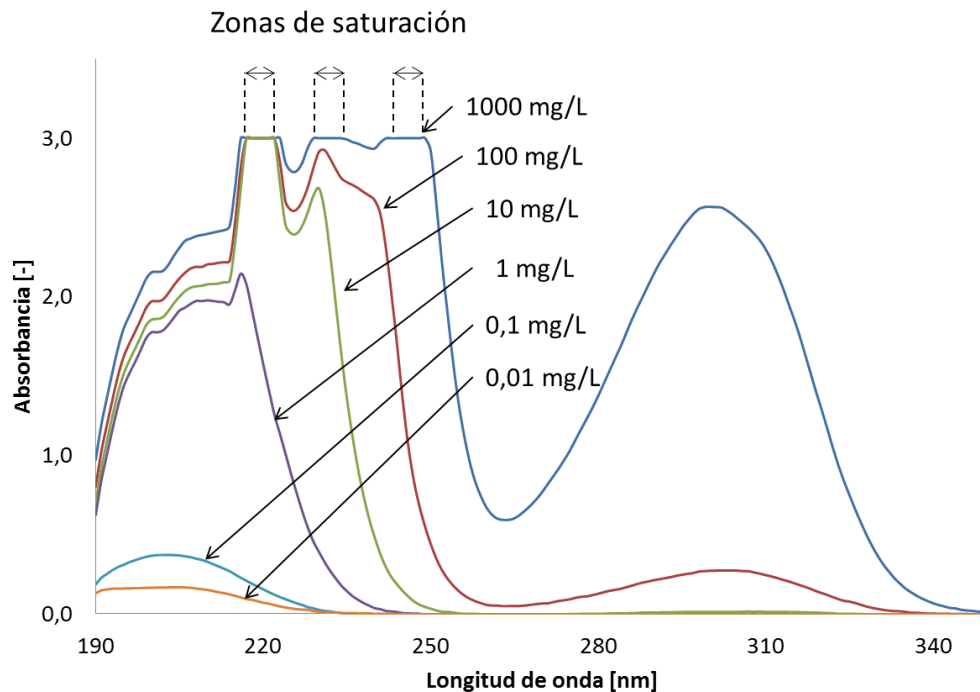
## Capítulo 4. Resultados.

### 1. Desarrollo de una metodología espectrofotométrica para la determinación de la concentración de selenio en solución acuosa

#### 1.1. Curva de calibración vs calidad de agua

##### i. Calibración con agua destilada.

La Figura 11 presenta los espectros ultravioleta (UV) obtenidos para concentraciones de selenito entre 1.000 y 0,01 mg/L. Se observan tres zonas de saturación para longitudes de onda entre 217 a 249 nm para las concentraciones sobre 1 mg/L de selenio indicando que el ion selenito posee una alta absorptividad. Esto es, se debe diluir la solución para no saturar el espectro de absorbancia. Bandas entre 190 y 250 nm habitualmente son asociadas a transiciones electrónicas del tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  mientras la banda ancha ubicada en 300 nm se relaciona con la transición  $n \rightarrow \pi^*$ . En todos los casos, sin embargo, se observa consistencia en la tendencia entre las absorbancias y las concentraciones del ion (mayores absorbancias, mayores concentraciones y viceversa).



**Figura 11.** Espectros ultravioleta de soluciones acuosas para diferentes concentraciones de selenio como ion selenito (1.000, 100, 10, 1, 0,1, 0,01 mg/L).

Sin embargo, estos espectros, tal como se indica en la sección siguiente no son de utilidad directa pues se ven distorsionados cuando la solución utilizada proviene desde

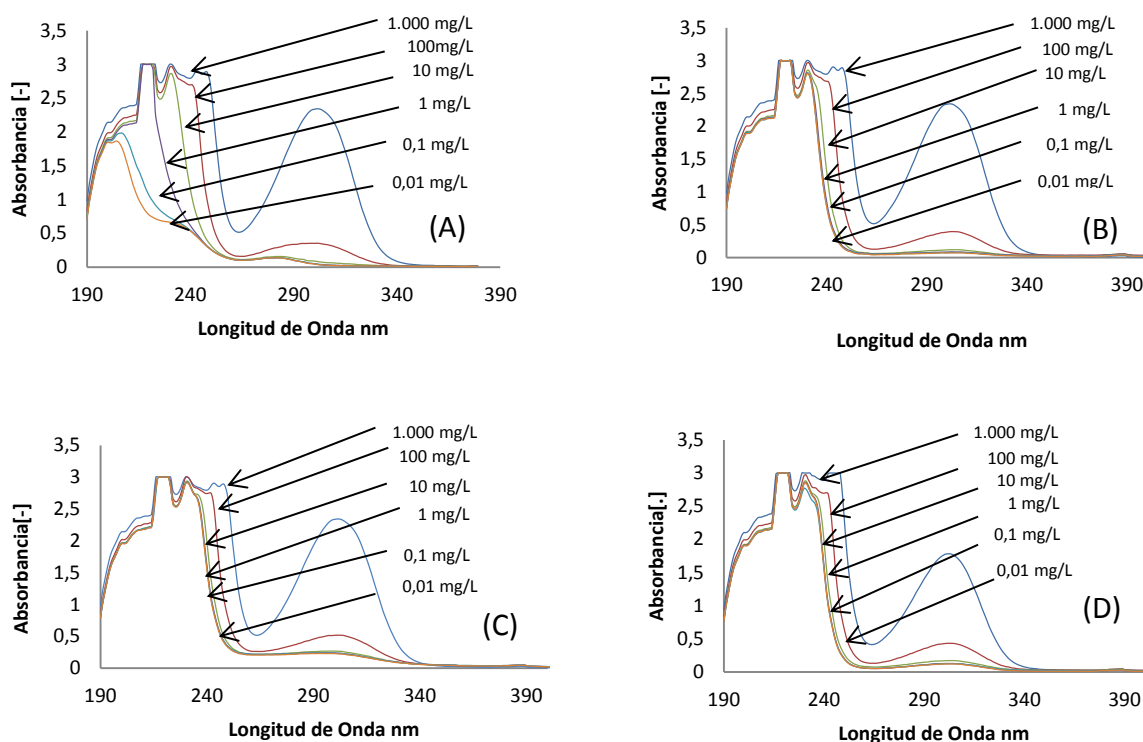
el agua contactada con cada uno de los sustratos, dada la interacción del ion selenito con otros iones y especies solubles provenientes desde los adsorbentes.

En consecuencia, se procedió a construir las curvas de calibración con soluciones previamente contactadas con los sustratos por aprox. 30 min, coherente con los tiempos de adsorción de los estudios cinéticos realizados.

## ii. Impacto de la calidad del agua en la calibración.

El contacto entre el agua y los adsorbentes se realizaron en condiciones de pH idénticas a las pruebas cinéticas y termodinámicas. Para construir las curvas de calibración, las diluciones del patrón de selenio de concentración 1.000 mg/L se realizaron con la misma solución obtenida del contacto entre el agua y el adsorbente.

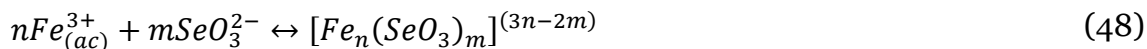
La Figura 12 presenta los espectros UV obtenidos luego de poner en contacto los adsorbentes y el agua.



**Figura 12.** Espectros UV de soluciones acuosas previamente puestas en contacto con sustratos y luego con la adición de varias concentraciones de selenio A) CaSil, B) Fh, C) Fh-CP y D) Fh-CaSil. Obs: se asume que la concentración de selenio en sustratos inicialmente es cero.

Se observa que los espectros globales se modifican en función del sustrato con el que la solución acuosa conteniendo selenio en forma de selenito. La secuencia de espectros variando la concentración de selenio es similar en todos los casos donde se utilizan

sustratos en base a hierro. Probablemente esto se debe a la formación de complejos férricos de selenio descrito en la Ecuación 48.



La formación de complejos no permite evaluar la concentración de selenio en el rango de longitudes de onda entre 190 y 250 nm. En el caso de CaSil también se aprecian interacciones de menor influencia en los resultados de absorbancia probablemente debido a la formación de complejos de calcio (Ecuación 49).



Dichos complejos se forman generando un punto isobéptico, usualmente asociado a inflexiones en los peaks principales que reflejan la presencia de equilibrios químicos existentes en solución, a una longitud de onda de 217 nm cuando la concentración de selenio es baja.

La presencia de iones férrico domina el comportamiento de la absorbancia entre 190 y 247 nm generando distorsiones menores en el peak a 300 nm, los que se muestran en las gráficas B,C y D de sustratos que contienen hierro.

En particular en el rango de longitudes de onda de 190 a 260 nm para las concentraciones bajo 10 mg/L de selenio, en el caso de los sustratos con contenido de hierro tienden a no presentar diferencias lo suficientemente significativas en absorbancia. Por este motivo, no es posible de generar de manera directa, una función que relacione de manera gráfica la absorbancia con la concentración. Lo anterior se resuelve utilizando la derivada del espectro ultravioleta que aumenta la sensibilidad del espectro (Burgot y Burgot, 2002).

El trabajo con las derivadas del espectro se basa en la siguiente metodología:

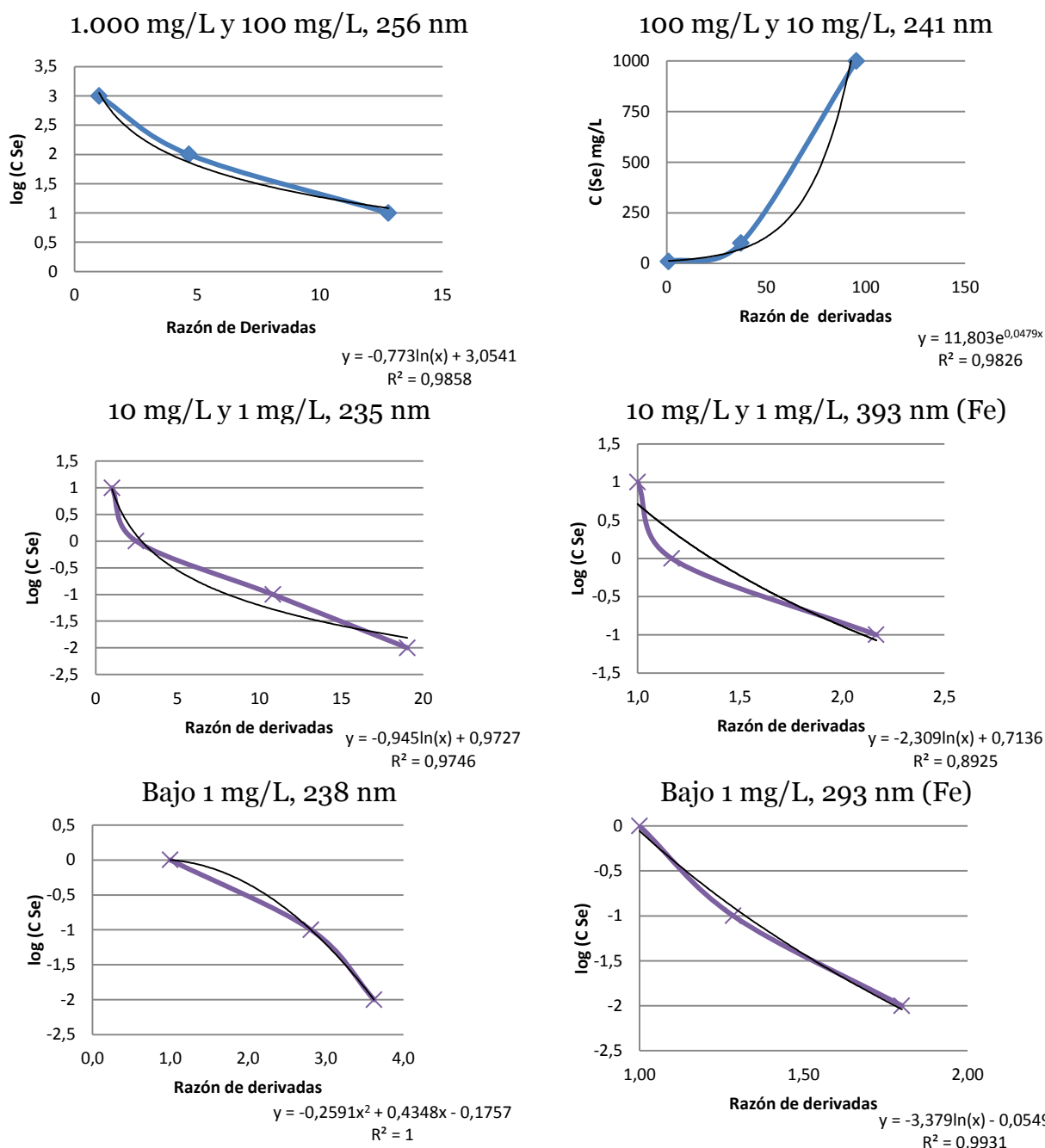
- Se calcula el módulo de la primera derivada de la curva absorbancia con respecto a la longitud de onda, considerando una diferencia de cuatro nanómetros.
- Se divide el módulo de la derivada del espectro de 1.000 mg/L por el módulo de la derivada del espectro de 100 mg/L, para obtener una segunda serie (la primera serie es unitaria); luego se realiza idéntico procedimiento considerando el módulo de la derivada del espectro de 10 mg/L para obtener una tercera serie y así sucesivamente (bajando en concentración de selenio).
- Se busca una longitud de onda donde se presente un resultado (de las razones hechas anteriormente) constante al alza o a la baja en función de la concentración de selenio en cada uno de los espectros originales.
- Se valida la serie si se cumple la ley de Beer-Lambert (en lo ideal) u otra cercana, respecto a la relación de la absorbancia con la concentración, en la longitud de onda detectada en el punto anterior; y si además los resultados son coherentes (la



concentración de las muestras al calcularse en la calibración obtenida no pueden ser mayores a la concentración inicial de la experiencia).

Si una de las series provenientes de algún sustrato en particular muestra resultados satisfactorios para todos los sustratos, se utiliza esa parametrización. Es decir, se intentó reducir el número de modelos para la obtención de los datos. Esta generalización se logró particularmente para aquellas soluciones que provenían de los sustratos con contenidos de hierro, asunto que era esperable en virtud de la similitud de los espectros.

La Figura 13 presenta los resultados de esta parametrización, que conduce a la generación de una metodología para la determinación de la concentración de selenio en los experimentos realizados.

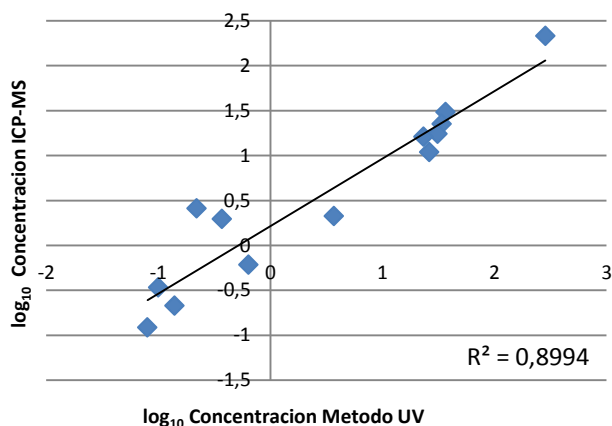


**Figura 13.** Razones de módulos de derivadas espectrales para la determinación de una curva de calibración absorbancia versus concentración de selenio en solución acuosa.

La selección de peaks para la calibración entre la absorbancia y la concentración de selenio como ion selenito queda determinada para las longitudes de onda 256, 235 y 238 nm asociadas a los espectros con agua contactada con CaSil y utilizados para la concentración entre 1.000 – 100, 10-1, y bajo 1 mg/L respectivamente. Para los experimentos realizados con los adsorbentes con contenido de hierro, la concentración de selenio en las muestras de solución acuosa queda determinada en las longitudes de onda 393 y 293 nm asociadas a los espectros con agua contactada con Fh-CaSil para las

concentraciones del rango entre 10<sup>-1</sup> y bajo 1 mg/L, respectivamente. El peak ubicado en 241 nm se utilizó para la obtención de las concentraciones entre 100 y 10 mg/L para todos los adsorbentes.

Desde la Figura 14 se puede observar una correlación lineal cercana a la unidad ( $R^2 = 0,8994$ ) entre los resultados de concentración de selenio obtenidos por el método planteado de UV-Visible y los resultantes en las mismas muestras bajo el método ICP-MS, por lo que se considerará el uso de la metodología desarrollada en adelante.



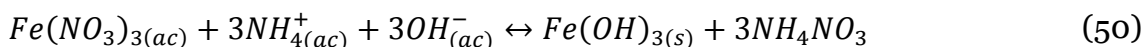
**Figura 14.** Logaritmo de concentraciones obtenidas bajo método UV-Visible propuesto e ICP-MS.

Comparando los resultados de lectura directa con los puntos experimentales es posible determinar el error relativo para cada razón de absorbancias en cada muestra analizada. De esta forma, se establecen los errores relativos de las curvas experimentales termodinámicas y cinéticas de adsorción del elemento. El detalle de las curvas de calibración y los errores del método están contenidos en las Tablas 1 al 8 del Anexo 3.

## 2. Síntesis y caracterización de los sustratos

### 2.1. Balance de masa en síntesis de sustrato de hierro tipo Ferrihidrita

La Ecuación 50 representa la formación de la ferrihidrita utilizando el hidróxido de amonio.



La reacción es espontánea ( $\Delta G^0 = -45,4 \frac{kcal}{mol}$ ), desplazada a la derecha ( $K \approx 10^{33}$ ) (datos calculados desde Karapetiantz, 1978).

La dificultad detrás de este procedimiento es que el amoníaco es una base débil que reacciona en agua según la Ecuación 51.



La constante de disociación de esta base es  $1,8 \times 10^{-5}$ .

El porcentaje de hierro obtenido desde el análisis de absorción atómica para los diferentes sustratos sintetizados se presenta en la Tabla 3:

**Tabla 3.** Análisis de hierro para los sustratos sintetizados en base al protocolo de preparación de ferrihidrita, y mixtos Fh-CaSil y Fh-CP.

	Fh	Fh-CaSil	Fh-CP
Fe	21,72%	17,09%	15,09%

Desde la Tabla 3 se lee que el porcentaje de hierro del sustrato ferrihidrita resultó ser 21,72%, lo que presenta una diferencia de un 167% respecto al reportado en la literatura (58%) considerando la fórmula  $\text{FeOOH} \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$  (Zhao et al. 1994). Esta diferencia puede relacionarse con dos efectos:

i.- Generación de un sólido hidratado.

Si se considera el sólido amorfo  $\text{FeOOH}$ , su contenido de hierro disminuiría a 22,3% con 9 moléculas de agua.

ii.- Precipitación parcial de hierro. En este caso, el metal permanece en solución o precipita en forma de particulado fino que no puede ser retenido fácilmente por filtros perdiendo material. Para estudiar esto, se realizaron estudios de especiación para determinar la solubilización de hierro o presencia del metal precipitado en partículas finas.

Considerando que se comienza con 1 L de solución 0,5 M de nitrato férrico y se adiciona amoníaco (30%) hasta llegar a pH 10, se establecen las siguientes concentraciones:

- i.- La concentración de amoníaco debe ser  $6,6 \times 10^{-4}$  M.
- ii.- El volumen de solución de amoníaco para lograr dicho pH es de 53 mL.
- iii.- Lo anterior lleva a las siguientes concentraciones a pH 10:

- 0,095 M Fe(III)
- 0,285 M  $\text{NO}_3^-$
- $6,6 \times 10^{-4}$  M  $\text{NH}_3$

Estas concentraciones entregan la especiación acuosa presentada en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Especiación del sistema acuoso para la producción de ferrihidrita obtenida utilizando el software ChemEql ®.

Especie	Log K	concentración [mol/L]	Actividad
Fe <sup>3+</sup>	3,2	2,01E-26	-1,58E-27
FeOH <sup>2+</sup>	1	3,17E-19	1,02E-19
Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-2,5	4,49E-13	3,39E-13
Fe(OH) <sub>3</sub> (aq)	-9,4	4,36E-10	4,37E-10
Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-18,4	5,28E-09	3,98E-09
Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>4+</sup>	3,5	2,60E-35	2,82E-37
Fe <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>5+</sup>	3,3	2,34E-44	1,99E-47
FeNO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	4,2	1,06E-26	3,40E-27
NH <sub>3</sub> (g)	-1,8	8,33E-06	8,39E-06
NH <sub>3</sub> (aq)	0	5,30E-04	5,30E-04
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	9,2	1,22E-04	9,20E-05
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0	2,85E-01	2,15E-01
OH <sup>-</sup>	-14	1,33E-04	1,00E-04
H <sup>+</sup>	0	1,00E-10	1,00E-10

La fuerza iónica está alrededor de 0,1 M lo que valida los cálculos realizados con el modelo de Davies. Se observa que la concentración de Fe(III) en solución se encuentra en el orden de 10<sup>-9</sup> M lo que confirma que prácticamente todo el metal está precipitado como hidróxido férrico dejando en solución alrededor de un 10<sup>-4</sup> % de la concentración inicial del metal.

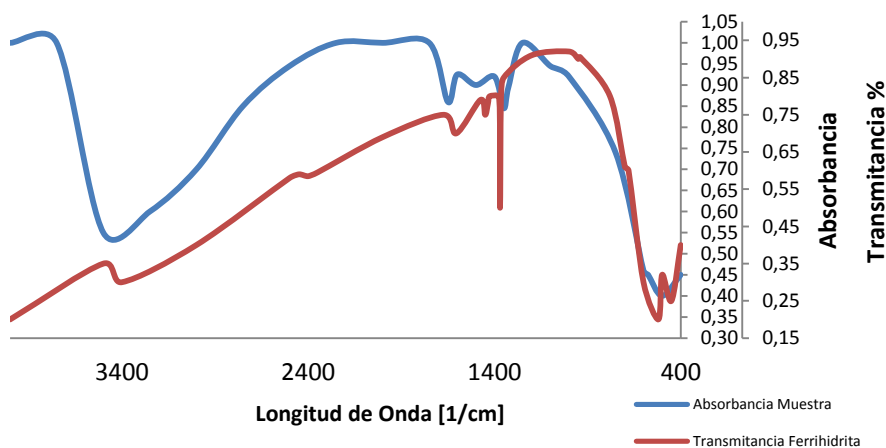
El proceso de nucleación genera partículas finas (0,007 μm es el diámetro de partícula reportado para la ferrihidrita (Tsubaki et al. 2012)), por lo que pérdidas del metal en el proceso de filtración es una posibilidad.

En efecto, existe una pérdida de hierro neta durante el protocolo. El balance señala una pérdida de 37,25% considerando los resultados de la síntesis de los sustratos mixtos, cuyo detalle se encuentra en el Anexo 6. Por lo tanto la formación de particulado fino efectivamente es la razón de la baja concentración de hierro en el material precipitado que permanece en el filtro. Desde el punto de vista en cuestión, se consideran estos casos ya que tienen la mejor posibilidad de retención de finos del oxi hidróxido de hierro, dado el mayor tamaño de partícula de los sustratos CaSil y corteza de pino en relación al precipitado, y dado que además éstos no se solubilizan, formarían un lecho sobre el filtro.

Las muestras obtenidas bajo el método experimental señalado fueron sometidas a análisis de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

El análisis de DRX no mostró peaks, indicando que el producto no tiene planos cristalinos que refracten los rayos X, por lo que se puede considerar amorfo.

La Figura 15 presenta los resultados del análisis FTIR y el espectro de transmitancia del patrón de ferrihidrita (Schwertmann y Cornell, 1991).

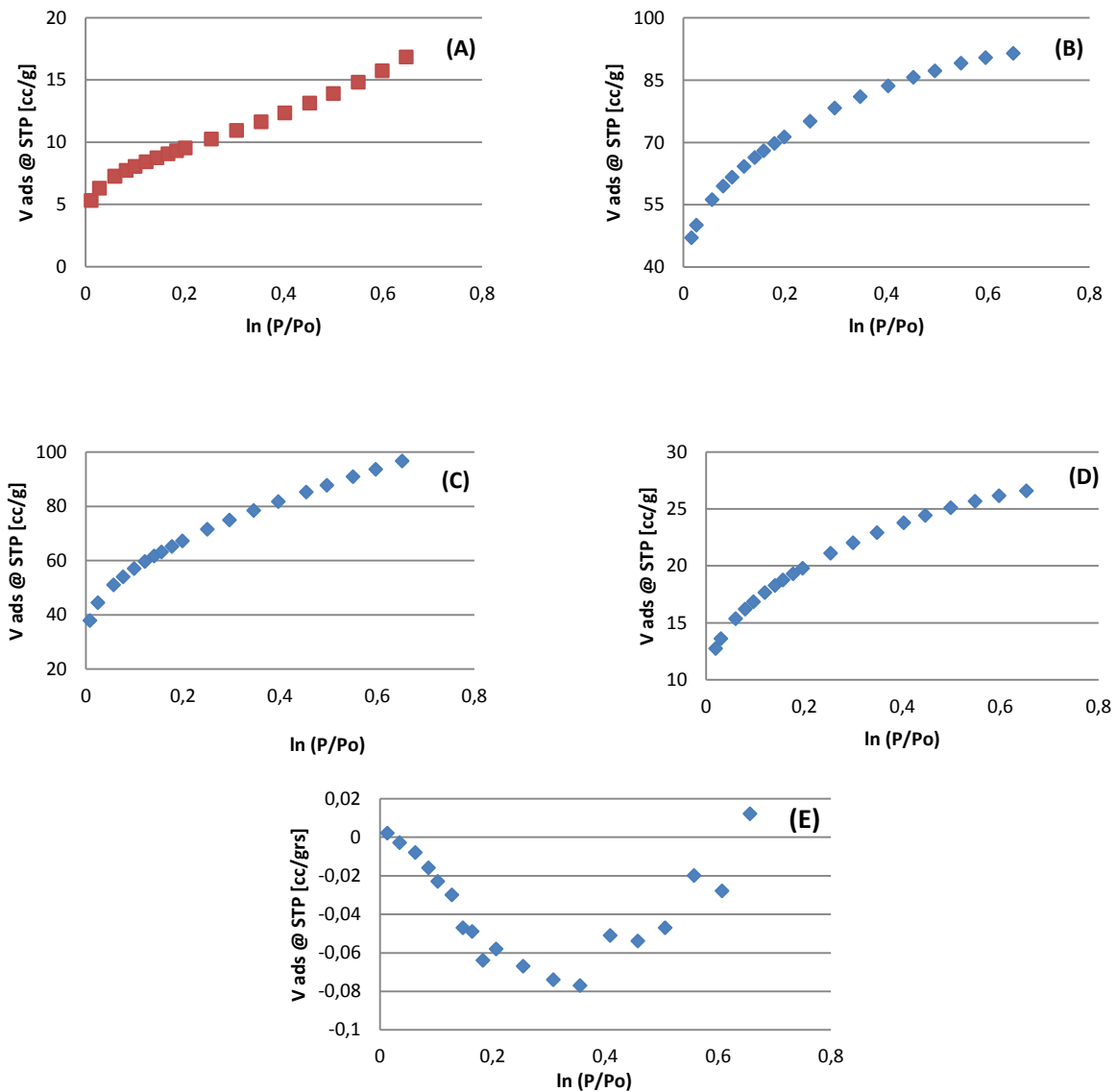


**Figura 15.** Espectros FTIR de ferrihidrita sintetizada y ferrihidrita patrón reportada por Schwertmann y Cornell (1991).

Se observan bandas a  $3.615 \text{ [cm}^{-1}]$  característica de grupos hidroxilos libres superficiales, a  $3.420 \text{ [cm}^{-1}]$  asociada al estiramiento de los grupos OH, y a  $650$  y  $450 \text{ [cm}^{-1}]$  derivadas de la deformación del grupo OH. Los dos últimos grupos de vibraciones son del seno del material (Russell, 1979). La banda en  $3.615 \text{ [cm}^{-1}]$  evidencia la estructura desordenada del compuesto presentando la ferrihidrita de 2 líneas más desorden que la de 6 líneas. En este caso, se asocia más a la de 2 líneas. La absorción a longitudes de onda de  $3.500$ ,  $1.650$ ,  $1.600$  y  $500 \text{ nm}$ , son consistentes con los peaks de absorción presentes en el espectro patrón, lo que confirma la presencia de la ferrihidrita en la muestra.

## 2.2. Superficie específica (BET)

La Figura 16 presenta los resultados de la isoterma BET, conducentes a la obtención de la superficie específica de cada sustrato.



**Figura 16.** Isothermas Experimentales BET para adsorción de N<sub>2</sub> a 273 [°K]. (A) CaSil, (B) Fh, (C) Fh-CaSil, (D) Fh-CP y (E) CP.

Los parámetros del modelo BET para cada isoterma se muestran en la Tabla 5.

Todos los sustratos presentan un comportamiento creciente monótonico lo que es habitual en este tipo de mediciones, con excepción del CP.

**Tabla 5.** Parámetros de isoterma BET de los sustratos utilizados.

	CaSil	Fh	Fh-CaSil	Fh-CP	CP
Vm [cc/g sustrato]	7,952	58,838	56,108	16,554	0,259
C	94,292	167,044	98,953	106,855	-2,005
r <sup>2</sup>	0,999	0,999	0,999	0,999	0,817

El sustrato CaSil presenta un bajo volumen de monocapa comparado con Fh-CaSil que logra monocapas cercanas al de Fh, indicando una baja afinidad entre ambos sustratos.

La Tabla 6 presenta los resultados de superficie específica obtenidos a través de la isoterma BET para cada sustrato, y el porcentaje de hierro de cada uno de ellos.

**Tabla 6.** Superficie BET de los adsorbentes estudiados.

Adsorbente	Superficie Específica [m <sup>2</sup> /g]
Fh	256,12
Fh-CaSil	244,24
Fh-CP	72,06
CaSil	34,61
CP	0,26

Se observa que los sustratos con mayor y menor superficie específica son la ferrihidrita y el CP, respectivamente. Para este último sustrato los datos experimentales no mostraron linealidad para el ajuste de la isoterma BET, en el rango de presión relativa estudiado, lo que se refleja en un bajo coeficiente de pearson.

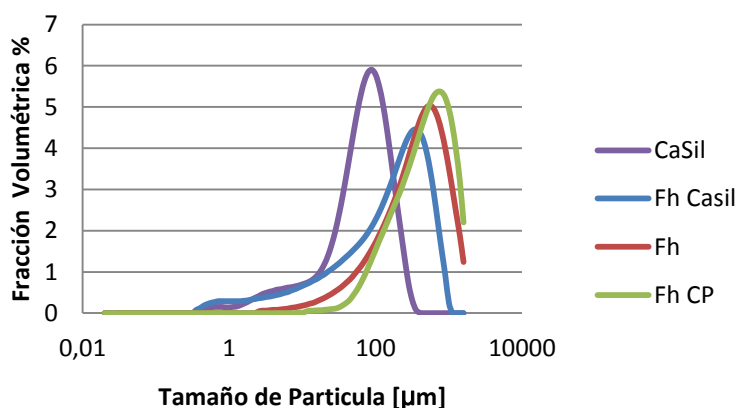
El sustrato del tipo silicato tiene similar orden de magnitud en superficie específica a la corteza modificada con ferrihidrita.

Cuando el silicato se modifica con ferrihidrita la superficie específica aumenta alrededor de 7 veces logrando similar valor a la superficie específica reportada para la ferrihidrita sola. Esto puede ser una indicación de ambos sustratos no se potencian en la generación de superficie siendo el sustrato modificado similar a la ferrihidrita.



### 2.3. Distribución de tamaños de partícula por difracción láser.

La Figura 17 presenta la distribución de tamaños de partícula de cada uno de los sustratos utilizados en este trabajo. La corteza de pino insignie no se presenta en la figura pues se aglomeraba muy rápido obstaculizando la celda de medición.



**Figura 17.** Distribución de tamaños de partícula de los sustratos utilizados para experimentos de adsorción.

La Tabla 7 presenta los diámetros promedios para cada razón de momentos (1-0; 2-1 y 3-2).

**Tabla 7.** Diámetros promedio de partículas de cada sustrato usando momentos de las distribuciones de tamaños de partículas.

Momentos para los diámetros	Diámetros promedios de partícula $\mu\text{m}$			
	Fh-CaSil	Fh	Fh-CP	CaSil
$D_{10}$	0,60	4,71	24,73	0,69
$D_{21}$	0,96	12,58	72,97	1,46
$D_{32}$	13,75	118,93	257,03	16,83

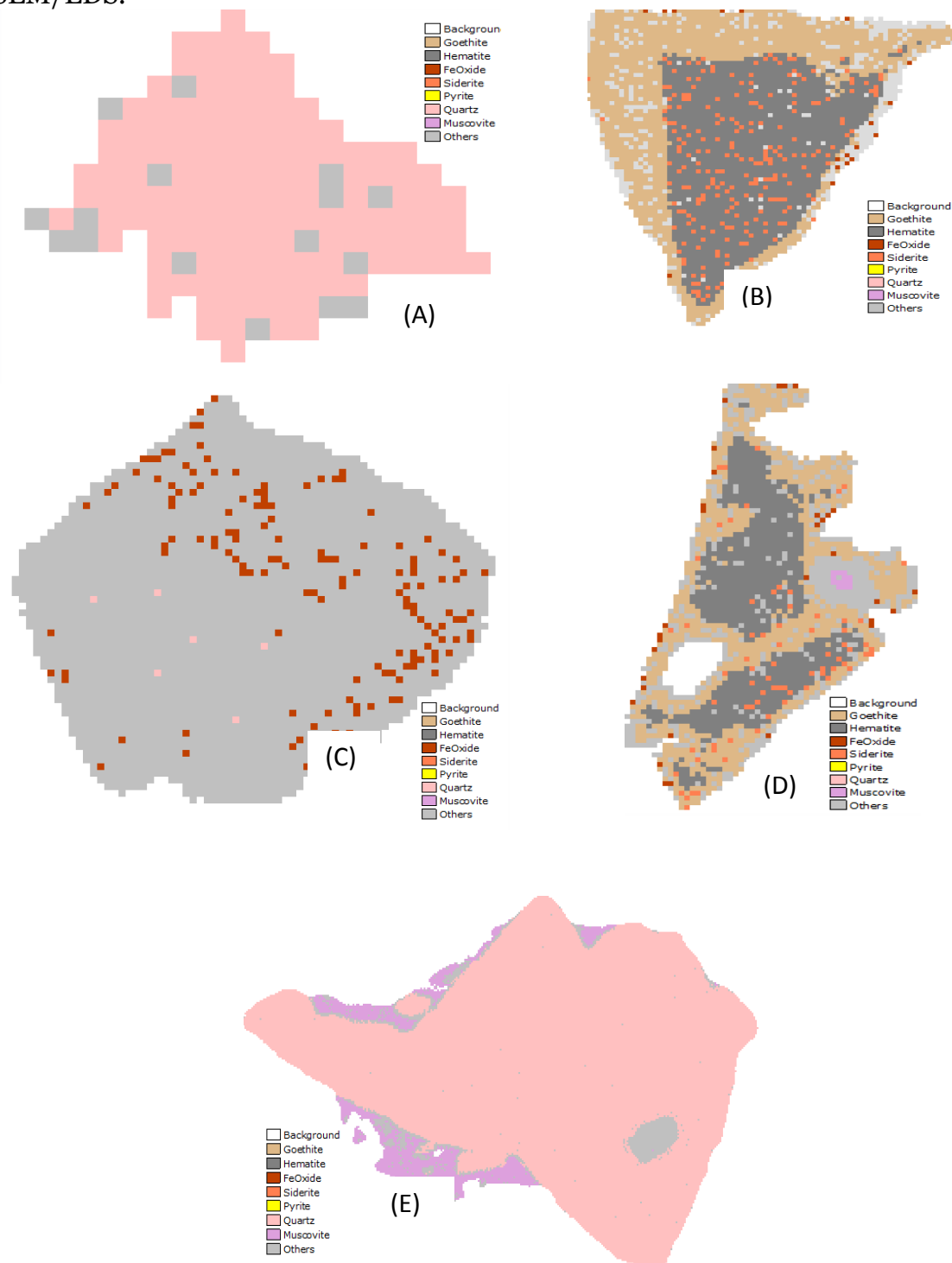
Desde el punto de vista de la fineza de la distribución de tamaños de partícula (determinado por la distancia Eulariana entre los momentos) se observa que el sustrato CaSil y Fh-CaSil son los que presentan mayor uniformidad. Distribuciones significativamente más amplias de tamaños de partículas se observan en el caso de ferrihidrita pura y aún mayor en el caso de corteza modificada con ferrihidrita, probablemente debido a la forma del tipo fibra que tiene este material.

Como se mencionó, idéntica corteza de pino insignie no modificada con ferrihidrita fue sometida a la misma técnica pero la estructura del tipo fibra obstruyó la celda de medición y no permitió realizar el análisis de distribución de tamaños. Esto es una buena

indicación de que la modificación no sólo modificaría la capacidad de adsorción del material sino también la rigidez del mismo cuando se sumerge en soluciones acuosas.

#### 2.4. Análisis SEM/EDS.

La Figura 18 muestra los mapas mineralógicos de los sustratos obtenidos del análisis SEM/EDS.



**Figura 18.** Mapas mineralógicos SEM/EDS para (A) CaSil, (B) Fh, (C) Fh-CaSil,

(D) Fh-CP y (E) CP.

La Tabla 8 presenta los porcentajes relativos para las especies goetita y hematita sobre el total de los óxidos de hierro identificados en el análisis SEM/EDS para los diferentes sustratos.

**Tabla 8.** Porcentajes relativos de goetita y hematita respecto al total de óxidos de hierro.

Porcentajes Relativos %	CP	Fh	Fh CaSil	Fh CP	CaSil
Goetita	0%	17%	0%	66%	0%
Hematita	0%	81%	0%	31%	0%

De la Tabla 8 se observa que oxi-hidróxido de hierro goetita ( $\text{FeOOH}$ ), que hidratado forma la ferrihidrita, está presente sólo en los sustratos de Fh y Fh-CP, además es en éste último la especie de mayor predominancia (66% del total de los óxidos). Recordemos que el selenito reacciona con el grupo hidroxilo de la goetita para adsorberse en la superficie, según la ecuación (37), por tanto su presencia es especialmente favorable para la remoción del selenito desde la solución.

El valor de 0% en la Tabla 8 debe interpretarse como nula presencia de los minerales de hierro estudiados.

Por otra parte desde el análisis SEM/EDS se desprende que el sustrato ferrihidrita sería más estable que el Fh-CP debido a que la hematita es la especie con mayor presencia entre los óxidos de hierro presentes en él (81% del total), siendo ésta la más estable entre los óxidos, como muestra la Figura 7.

## 2.5. Comentarios generales sobre la caracterización.

La Tabla 9 resume los resultados obtenidos en la caracterización de los diferentes sustratos.

**Tabla 9.** Caracterización de sustratos de adsorción.

Característica / Sustrato	unidad	Fh	CP	CaSil	Fh CP	Fh CaSil
Diámetro D[1,0]	µm	4,71	1.000	0,69	24,73	0,60
Diámetro D[3,2]	µm	118,93		16,83	257,03	13,75
Superficie Específica Geométrica (SEG)	m <sup>2</sup> /g	0,013		0,126	0,012	0,129
Superficie Específica BET (SEB)	m <sup>2</sup> /g	256,12	0,26	34,61	72,06	244,24
SEB/SEG		19.291	-	276	5.964	1.886
hierro	%	21,72%	-	-	15,09%	17,09%

Respecto al diámetro promedio característico D[1,0] de los sustratos simples estudiados, el silicato de calcio presenta el menor tamaño, 6,82 veces menor al de la ferrihidrita. Este resultado no varía significativamente para el sustrato preparado de ferrihidrita en presencia del silicato. Esto implica que no existiría una afinidad entre estos adsorbentes (ya que se debiera esperar un diámetro intermedio), lo que se explica por la diferencia entre las estructuras cristalográficas, las que al no ser coincidentes no permiten la formación de un compuesto único que pueda representar a ambos. En efecto, la celda unitaria de la ferrihidrita es de forma hexagonal (Michel et al, 2007), mientras que para los silicatos de calcio es de forma tetraedral (Chen et al. 2004).

Desde otro punto de vista, el 90% de las partículas en la distribución volumétrica de la ferrihidrita tiene un diámetro menor o igual a 1.095 µm mientras que en el sustrato mixto con el silicato de calcio nanoestructurado este valor sólo llega a los 585 µm, lo que puede suponer que el silicato bloquearía la superficie de la ferrihidrita en la etapa de crecimiento, sin formar parte de la red.

De esta manera es posible además explicar la baja que sufre la superficie específica de la ferrihidrita al ser preparada en presencia del silicato, entregada por la técnica BET, de 256 a 244 m<sup>2</sup>/g, lo que podría deberse a el bloqueo en los sitios de adsorción por parte del silicato de calcio nanoestructurado, lo que impide aprovechar su porosidad. De todos modos los adsorbentes que presentan mayor superficie específica son Fh y Fh-CaSil.

Otro aspecto a destacar es la alta porosidad de la ferrihidrita que hace que ésta sea el sustrato con mayor superficie específica, pero no así el de menor tamaño, reflejado en una razón de superficies de casi 20,000 veces al considerar el análisis BET sobre el cálculo del área considerando su diámetro de Sauter D[3,2], lo que debería resultar en mayor capacidad de adsorción de selenito, en concentraciones altas del ión, al compararse con el resto de los adsorbentes.

En el caso de la ferrihidrita preparada en presencia de la corteza de pino, sí se observa la generación de un sustrato con un tamaño particular, y que difiere de los materiales base. Esto puede deberse a la afinidad entre el hierro y la superficie de la corteza, donde los núcleos iniciales de la ferrihidrita se posarían, para luego éstos asociarse entre sí para continuar creciendo, deformando la corteza y disminuyendo considerablemente su tamaño. El intercambio iónico entre el hidrógeno presente en los grupos hidroxilos expuestos en las estructuras presentes en la superficie de la corteza con el ion férrico, mientras éste está en solución causaría el principio de este fenómeno, tal como ocurre con otros cationes de metales pesados, como el cobre (Montes-Atenas et al., 2014).

Además otros bioadsorbentes como el bagazo de oliva o las semillas de jojoba, han sido probados con éxito en la adsorción de Fe(III) (Al-Anber, 2011), por lo que es factible que exista una afinidad del ion férrico con la superficie de la corteza.

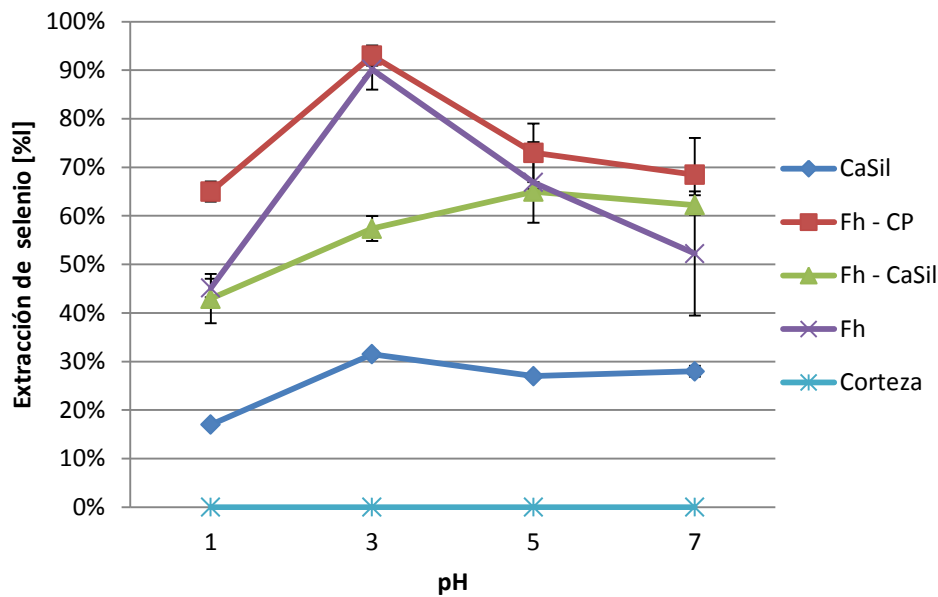
Por otra parte el análisis SEM/EDS indica una mayor presencia de goethita (66%) en el sustrato Fh-CP en comparación a la presente en la ferrihidrita (17%), en términos relativos sobre el total de óxidos de hierro. Esto podría deberse a que posterior a la adsorción del ión férrico sobre la corteza de pino (en la preparación in-situ de la ferrihidrita en presencia de la corteza), este ión podría re-complejarse con grupos hidroxilos libres presentes en la superficie, precipitando el oxi-hidróxido en la superficie, con la posterior consecuencia positiva para la adsorción del selenito.

Otro aspecto interesante de poner en discusión es la diferencia entre el contenido de hierro en la ferrihidrita sintetizada en este trabajo (21,72%), respecto a la reportada en la literatura (58,1%) (considerando la fórmula  $\text{FeOOH} \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$ ) (Zhao et al. 1994). Una de las causas que provocarían esta diferencia sería la hidratación del oxi hidróxido y/o oclusión de moléculas de agua en el precipitado, que por ejemplo, de asociarse a nueve moléculas de agua bajaría su porcentaje de hierro a 22,3%. La existencia de polímeros de metales similares como el aluminio, altamente hidratados, indicaría la posibilidad cierta de lo planteado. Además, sólo un porcentaje ínfimo del hierro considerado en la síntesis del sustrato queda en solución ( $10^{-4}\%$ ), y dado que la retención de éste es incompleta en el filtro, por la fineza de la ferrihidrita, el porcentaje de hierro del sólido disminuiría. En efecto la ferrihidrita tiene un tamaño de partícula de 0,007 [ $\mu\text{m}$ ] (Tsubaki et al. 2012), mientras papel filtro utilizado en el protocolo, Whatman 42, tiene un diámetro de 2,5  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro.

### **3. Estudios de adsorción preliminares**

#### **3.1 Determinación del pH óptimo de adsorción para cada sustrato**

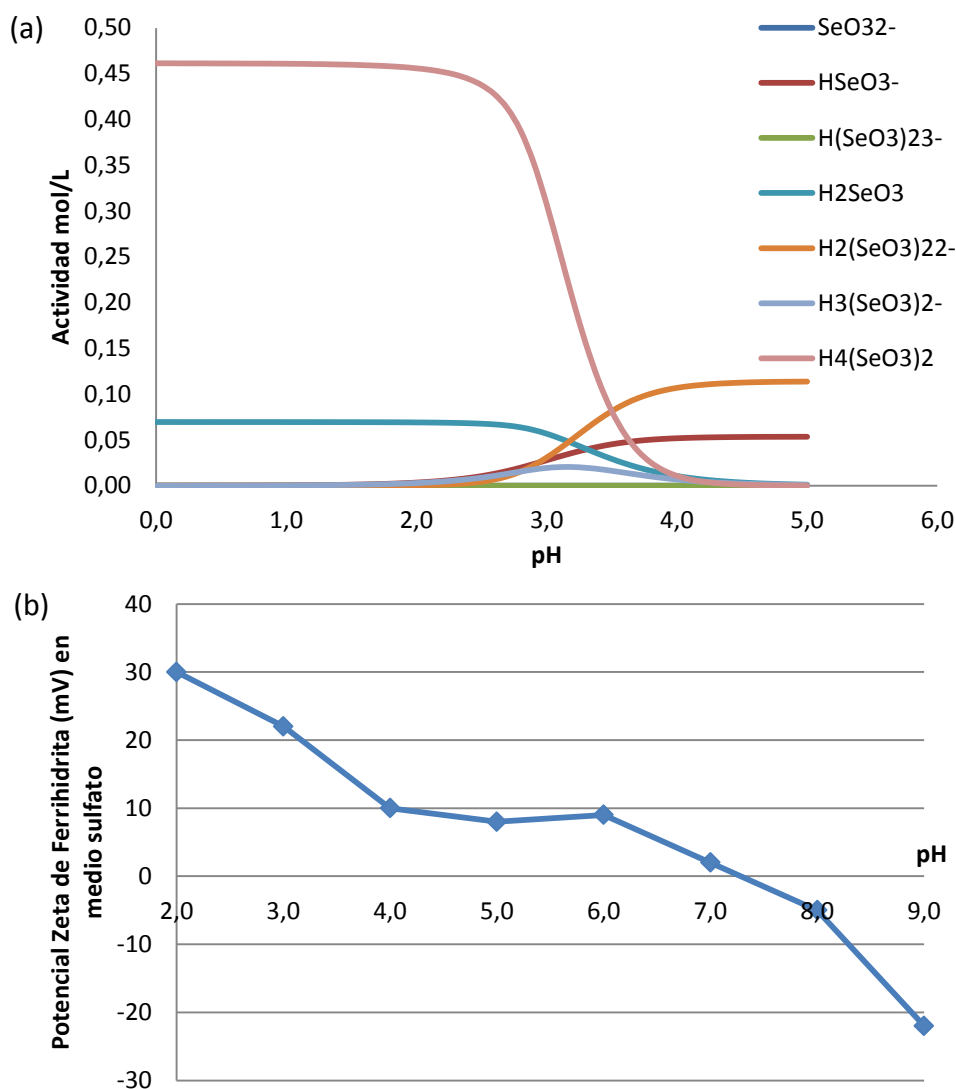
La Figura 19 muestra los resultados de remoción de selenio, en forma de selenito, para diferentes valores de pH usando los cinco sustratos, a partir de una concentración de 100 mg/L. La tabla con las concentraciones de las muestras, obtenidas en duplicado por el método ICP-MS se encuentra en el Anexo 5.



**Figura 19.** Porcentaje de extracción de selenio versus pH para cada adsorbente estudiado.

Las mayores extracciones de selenio fueron obtenidas con los sustratos de ferrihidrita y corteza modificada con ferrihidrita, particularmente en condiciones cercanas a pH 3. Lo sigue el sustrato silicato modificado con ferrihidrita y el sustrato silicato. No se observó adsorción de selenio sobre corteza de pino insigne, en el rango de pH estudiado.

El pH óptimo de adsorción observado para casi todos de los sustratos es 3. Excepto para el sustrato de Fh-CaSil donde el máximo de adsorción se presenta a pH 5. A continuación se explica este comportamiento. La Figura 20a presenta la especiación de ion selenito partiendo de una concentración de 0,5 M, obtenida utilizando el software ChemEql ®. La Figura 20b presenta los valores de potencial zeta de ferrihidrita versus pH. A valores de pH menores a 3,3, la disminución de la adsorción se puede explicar por la presencia de especies neutras soluble de selenio,  $H_4(SeO_3)_2$  y  $H_2SeO_3$  cuya interacción con la superficie es baja dada la alta carga positiva que la ferrihidrita presenta (potencial sobre +20 mV). Alrededor de pH 3 la carga superficial de ferrihidrita baja menos de 20 mV y se mantiene así hasta alrededor de pH 6. Dicha carga puede ser considerada neutra (Somasundaran, 1980) por lo que en un pequeño rango de pH la afinidad entre las especies solubles neutras y la superficie también neutra aumenta. Luego, sobre pH 3,3, la especies predominantes pasan a ser aniones donde destacan  $HSeO_3^-$  y  $H_2(SeO_3)_2^{2-}$  pero dado que la superficie se mantiene neutra, nuevamente disminuye la interacción entre el adsorbato y adsorbente.



**Figura 20.** (a) Especiación sistema 0,5 M  $\text{SeO}_3^{2-}$  entre pH 0 y 5, desarrollado en software ChemEql ®. (b) Potencial zeta de ferrihidrita en medio sulfato en función del pH (re-construido desde Dyer et al., 2010).

En el caso del silicato de Calcio, para el rango de pH entre 3 y 7 no se observan cambios sustanciales en el porcentaje de remoción de selenio, sin embargo la mayor neutralidad de la superficie en pH 3 (-15 mV, cayendo a -20 mV desde pH 4 en adelante) (Wang et al., 2005) favorecería la adsorción de las especies neutras en este pH, explicando el mejor resultado de manera análoga a lo observado en la ferrihidrita.

Para el caso de sustrato mixto, ferrihidrita con silicato de calcio, predominaría la carga positiva que entregarían los iones de Calcio o hierro expuestos de ambos adsorbentes, o la protonación en la superficie de los iones del hidrógeno del ácido sulfúrico utilizado como acondicionador, de modo de favorecer la adsorción de los aniones que

predominan la especiación del selenito en pH 5, y por el contrario obstaculizarla en pH menores a 3 donde predominan las especies neutras.

La Tabla 10 muestra los valores de pH seleccionados para realizar los experimentos termodinámicos y cinéticos finales.

**Tabla 10.** Valores de pH óptimo para adsorción de selenio para los diferentes adsorbentes

Adsorbente	Valor óptimo de pH
CaSil	3
Fh	3
Fh - CaSil	5
Fh - CP	3

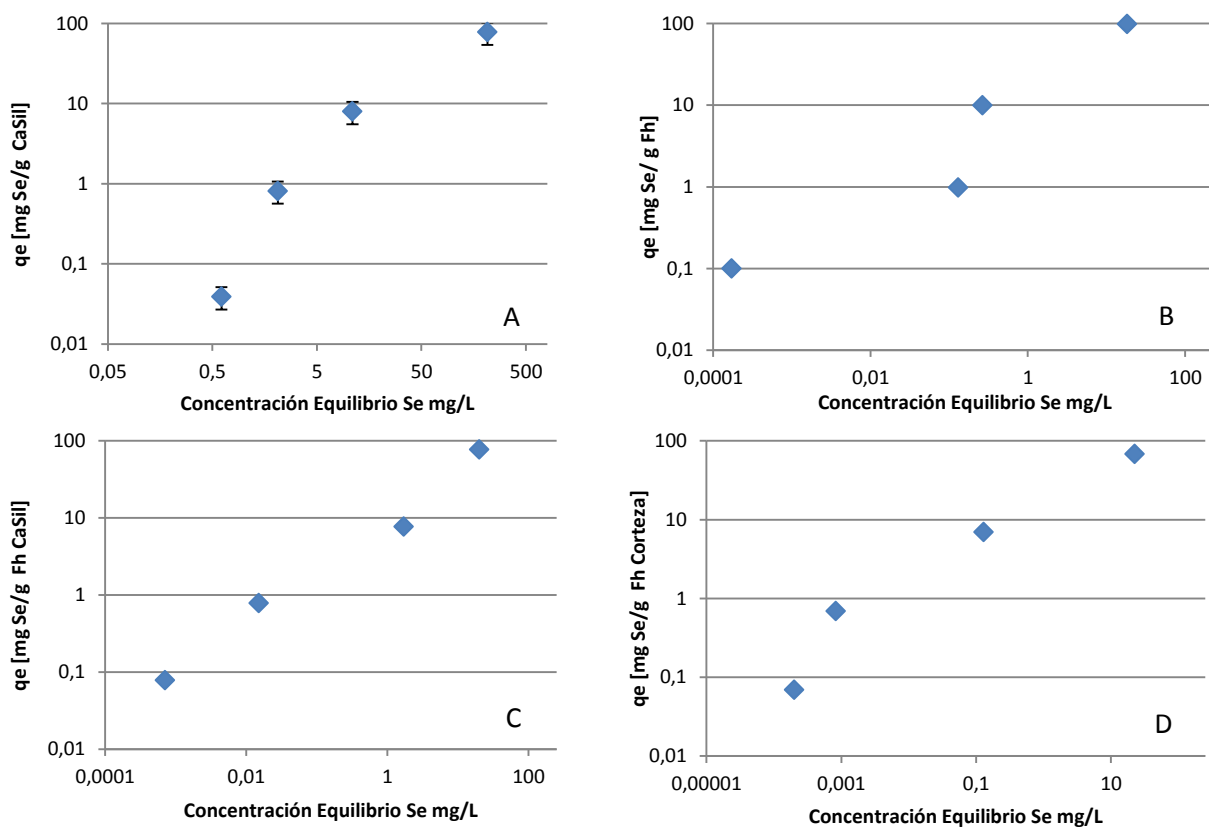
#### 4. Estudios termodinámicos

La Tabla 11 muestra un resumen de los resultados de concentración de equilibrio, para los diferentes sustratos en las distintas concentraciones estudiadas, realizados en concordancia con el pH óptimo obtenido en el apartado anterior:

**Tabla 11.** Capacidad y concentración Final de adsorción de selenio por sustrato.

Sustrato / Concentración Inicial [mg Se /L]	CaSil		Fh		Fh-CaSil		Fh-CP	
	q <sub>e</sub> [mg Se / g CaSil]	C <sub>e</sub> [mg Se /L]	q <sub>e</sub> [mg Se / g Fh]	C <sub>e</sub> [mg Se /L]	q <sub>e</sub> [mg Se / g Fh- CaSil]	C <sub>e</sub> [mg Se /L]	q <sub>e</sub> [mg Se/ g Fh- CP]	C <sub>e</sub> [mg Se /L]
1.000	78,60	214,04	98,176	18,238	77,112	20,219	67,83	22,47
100	8,01	10,94	9,974	0,264	7,735	1,715	6,93	0,130
10	0,82	2,11	0,987	0,130	0,786	0,015	0,69	0,0008
1	0,039	0,61	0,100	0,0002	0,079	0,001	0,069	0,0002





**Figura 21.** Isotermas de adsorción experimentales para (A) CaSil, (B) Fh, (C) Fh-CaSil y (D) Fh-CP, realizados a 30 °C y pH 3, 3, 5 y 3 respectivamente.

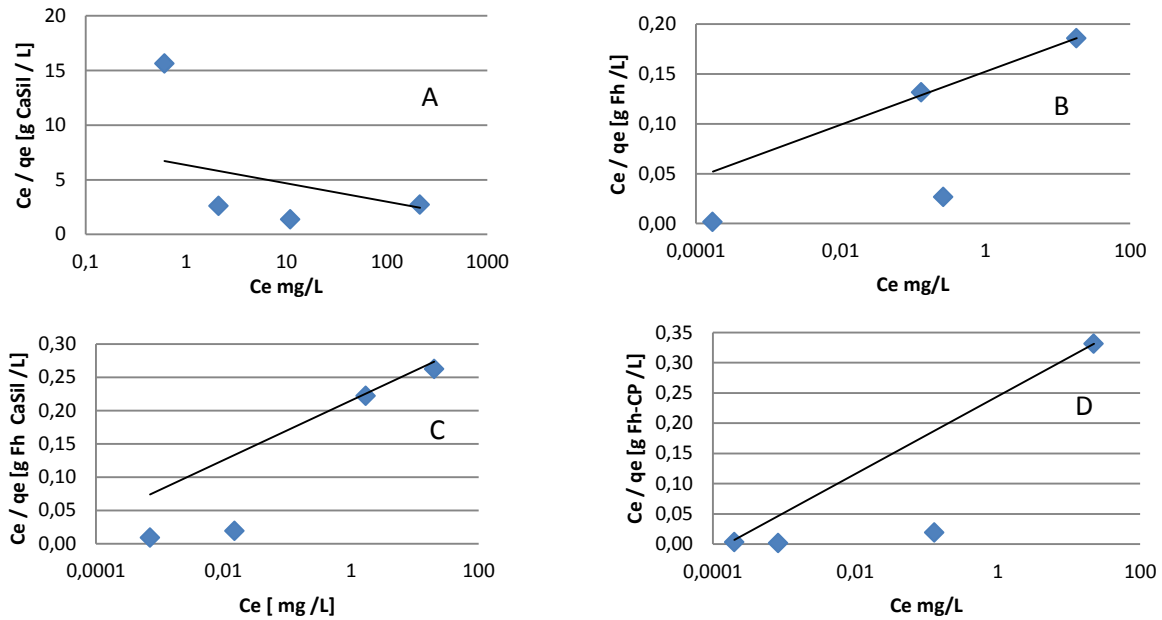
De los resultados obtenidos se observa que con una concentración inicial en solución de 1 mg/L de selenito, es posible obtener concentraciones bajo 0,01 mg/L, cumpliendo la normativa ambiental chilena. Además, destaca el sustrato Fh-CP, que logra también niveles de adsorción que satisfacen la legislación chilena incluso para una concentración inicial de 10 mg/L de selenito.

Por otra parte los errores promedio en el cálculo de las capacidades son menores a 1 %, al considerar la capacidad que se obtendría con las concentraciones de selenito que se leen directamente desde las curvas experimentales de la calibración realizada con el UV-Visible, para cada uno de los sustratos con contenidos de hierro, lo que se podría considerar un resultado satisfactorio. Diferencias mayores resultan en el sustrato CaSil, como se aprecia en las barras de error de la Figura 21, gráfica A.

#### 4.1. Isotermas de adsorción

##### 4.1.1. Modelo de Langmuir.

La Figura 22 presenta las gráficas de los resultados experimentales luego de ser linealizados de acuerdo a la isoterma de Langmuir.



**Figura 22.** Ajuste lineal de Isotermas de Langmuir para (A) CaSil, (B) Fh, (C) Fh-CaSil y (D) Fh-CP.

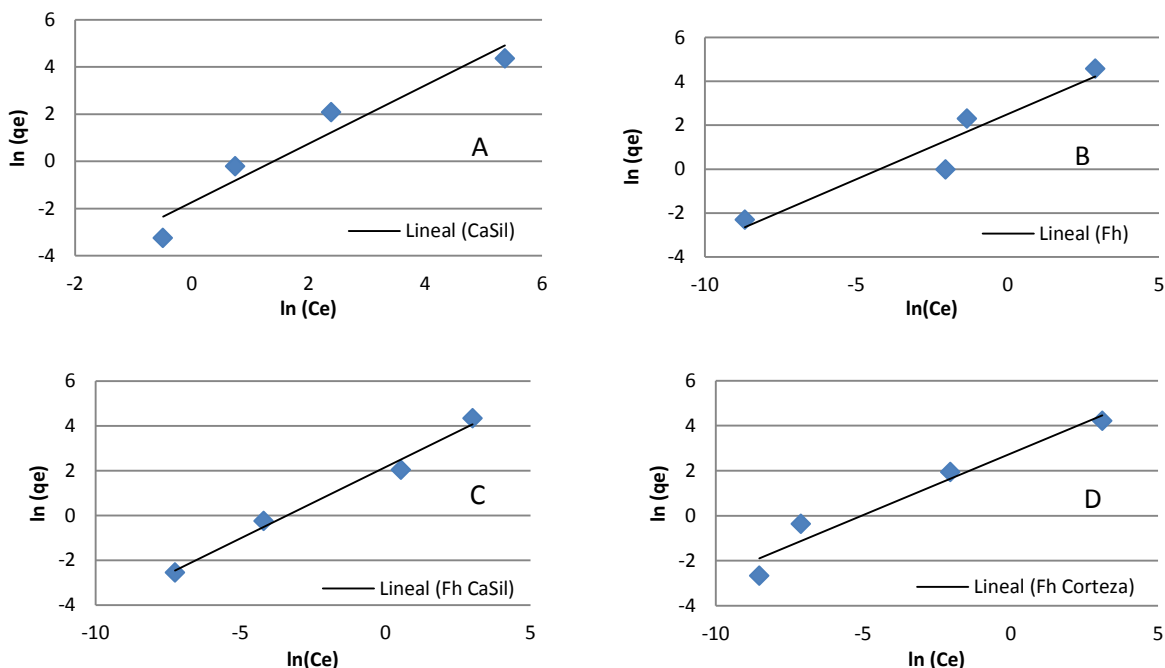
Se observa que el modelo de Langmuir no logra representar adecuadamente los resultados experimentales. En efecto, los coeficientes de determinación lineal son bajos, con excepción del sustrato Fh-CP, cuyo resultado se invalida al observar la suma cuadrática del error entre las isotermas que se calculan con el modelo y las experimentales. Los resultados se presentan en la Tabla 12.

**Tabla 12.** Coeficiente de determinación lineal y Suma del Cuadrática del Error del modelo de Isoterma de Langmuir.

	R <sup>2</sup>	SCE
CaSil	0,096	15,434
Fh	0,583	6,878
Fh-CaSil	0,536	15,124
Fh-CP	0,998	8,464

#### 4.1.2. Modelo de Freundlich.

La Figura 23 muestra los resultados gráficos derivados de la linealización de la ecuación de Freundlich y la aplicación de dicha ecuación a los resultados experimentales. La tabla de datos de estas gráficas se encuentra en la Tabla 1 del Anexo 7.



**Figura 23.** Ajuste lineal de Isotermas de Freundlich para (A) CaSil, (B) Fh, (C) Fh-CaSil y (D) Fh-CP.

Los coeficientes de determinación lineal para este modelo se presentan en la Tabla 13.

**Tabla 13.** Coeficiente de determinación lineal y Suma del Cuadrática del Error del modelo de Isoterma de Freundlich.

	R <sup>2</sup>	SCE
CaSil	0,931	2,530
Fh	0,913	6,482
Fh-CaSil	0,986	0,793
Fh-CP	0,950	0,405

En este caso los coeficientes de determinación están por sobre el 91% para todos los casos, mientras que la suma cuadrática de los errores de cada sustrato son menores, por lo que se considera que las isotermas de adsorción de selenio para todos ellos siguen el modelo de Freundlich satisfactoriamente. La Tabla 14 presenta los parámetros de la isoterma de Freundlich y el coeficiente de Pearson del ajuste de datos, obtenidos desde la minimización del error cuadrático entre el modelo y los resultados experimentales.

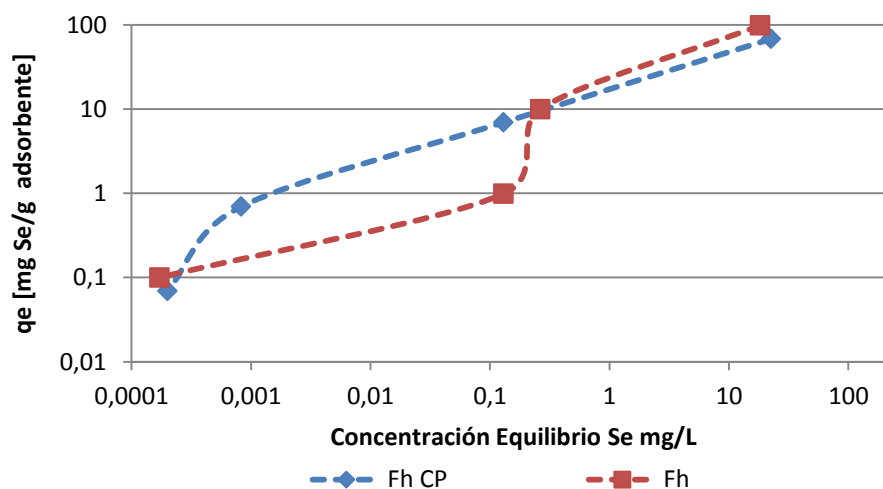
**Tabla 14.** Parámetros del modelo de isothermas de adsorción Freundlich.

	$K_f$	$n$	$r$
CaSil	1,10	1,26	0,999
Fh	16,39	1,62	0,998
Fh-CaSil	4,70	1,07	0,999
Fh-CP	17,04	2,25	0,999

La constante  $K_f$  de la isoterma de Freundlich (Ecuación 14) es un indicador de la capacidad máxima de adsorción del sustrato. Se puede inferir que el sustrato con mayor capacidad es el sustrato Fh-CP, lo cual es un resultado interesante puesto que la corteza no adsorbió selenio alguno en todo rango de pH estudiado. Adicionalmente, la capacidad de la ferrihidrita aumenta con la presencia de corteza.

Por otra parte, el parámetro  $n$ , (Ecuación 14), cuyo inverso está relacionado con la intensidad de adsorción, indica que todos los sustratos presentan una baja en ésta al elevar la concentración de selenito en la solución, dado que todos son mayores a la unidad. Esto implica que las energías de enlace de los sitios disponibles para la adsorción bajarían a medida que el fenómeno ocurre. Se destaca el sustrato mixto Fh-CaSil que mejora su intensidad en comparación al sustrato base por sí solo, mientras que, por otra parte, la corteza de pino dispondría sitios con menor energía de adsorción que la ferrihidrita en las concentraciones más altas del ión, lo cual es esperable producto de la nula adsorción que la corteza tuvo por sí sola. De todos modos, lo relevante para este trabajo está relacionado con el comportamiento del sustrato en las concentraciones más bajas, de modo de apuntar al cumplimiento ambiental.

La Figura 24 muestra las isothermas experimentales para los dos sustratos con más alto  $K_f$ . Dada la similitud de éstos, es necesario realizar un análisis más extenso para establecer cuál de ambos presentaría mayores ventajas en la remoción de selenito.



**Figura 24.** Isothermas de adsorción experimental para Fh-CP y Fh.

La Figura 24 indica que existe una tendencia en la capacidad de adsorción de la ferrihidrita a ser mayor que aquella de la corteza de pino modificada con ferrihidrita si la concentración está por sobre 1 mg/L, mientras que para concentraciones menores a éste valor la situación se invierte. Entonces, se puede inferir que el mayor valor de  $K_f$  para Fh-CP se debe a la mejor adsorción observada en concentraciones más bajas de soluto.

Como las isothermas de cada adsorbente muestran zonas de predominancia sobre la otra a través del rango, es posible pensar que la adsorción no es posible de ser modelada con sólo una isoterma para un rango tan amplio de concentración. Es por este motivo que se realizó un análisis bajo la metodología DIS.

Por otra parte, si se modela el proceso de adsorción como una reacción química se obtiene la Ecuación 52.



La constante de equilibrio,  $K_C$ , de esta reacción se puede escribir como:

$$K_C = \frac{1}{[SeO_3^{2-}{}_{(ac)}]} \quad (53)$$

$$k_{ads} = \frac{1}{C_o - SeO_3^{2-}{}_{(ads)}} \quad (54)$$

donde  $C_o$  es la concentración inicial de selenito en solución.

En virtud de lo observado, esta constante será válida dentro de un rango de concentración delimitado.

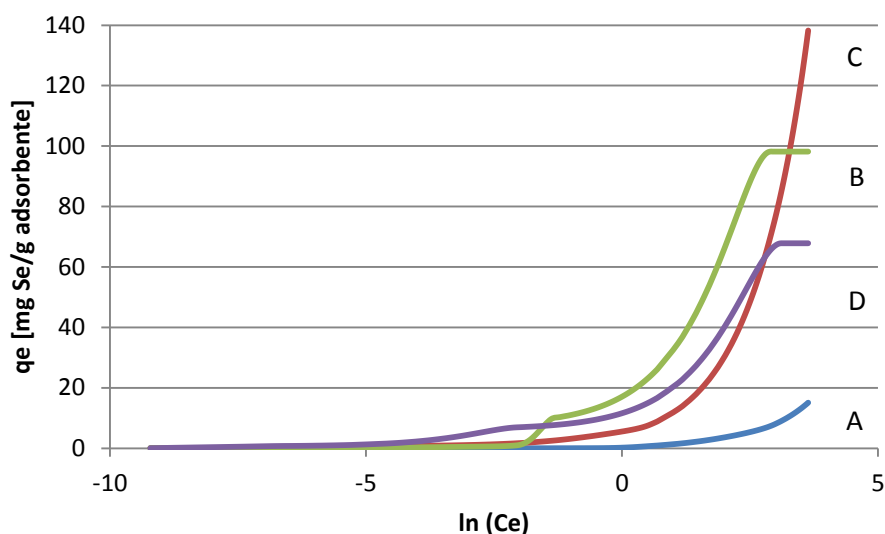
Al aumentar la concentración inicial, la cantidad adsorbida del ión debiese aumentar, de modo de mantener la constante de adsorción. Además, para que se produzca la adsorción, es condición que existan sitios energéticamente activos ( $\equiv S$ ).

Los resultados sugieren una mayor heterogeneidad de sitios energéticamente activos en la superficie de la ferrihidrita, lo que explicaría la mayor adsorción para altas concentraciones del ión selenito. El sustrato modificado sería más homogéneo energéticamente con sitios activos de alta energía disponibles para la adsorción, lo que explica una constante de adsorción más alta en el rango más bajo de concentraciones de selenito. Además los análisis BET, indican una superficie específica menor para el sustrato Fh-CP respecto de la ferrihidrita, 72 contra 256 m<sup>2</sup>/g, respectivamente; lo que indica una mayor disponibilidad de sitios de adsorción para formar la monocapa.

## 4.2. Método DIS en baja resolución

### 4.2.1. Aplicación de spline-cúbica

El método DIS requiere de un gran número de puntos experimentales (por ejemplo, Villieras et al (1992) utilizó cerca de 200 mediciones por cada unidad de logaritmo natural de presión relativa, obteniendo cerca de 2.600 puntos para un rango de presión relativa bajo 0,15, para el caso del análisis en alta resolución) para estudiar la energía superficial de los diferentes sitios de adsorción presentes en un sustrato. La Figura 25 presenta la aplicación del ajuste spline cúbico a los datos termodinámicos experimentalmente obtenidos. La unidad del eje x se presenta como logarítmico debido al amplio rango de concentraciones evaluadas, en más de 130 puntos.



**Figura 25.** Spline cúbica monótonica para la capacidad de adsorción de selenio, para cada sustrato. (A) CaSil, (B) Fh, (C) Fh-CaSil y (D) Fh-CP.

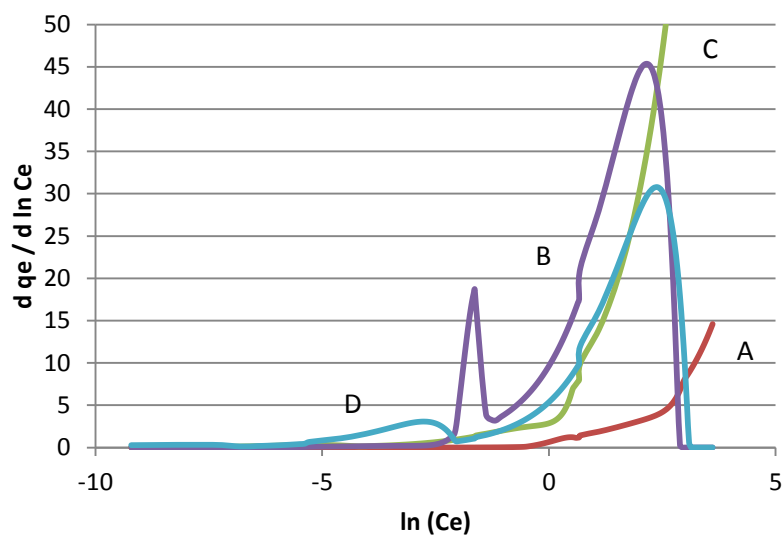
Para obtener el error de ajuste entregado por el spline a una serie de datos más amplia (más de 20 puntos) se realizó el mismo tipo de ajuste con los resultados experimentales de la adsorción de nitrógeno versus la presión relativa, utilizados en el ajuste de la isoterma BET. Los resultados no sobrepasan el 3,5% considerando 4 pares de datos, de modo idéntico a los 4 datos de capacidad de adsorción que se tienen en la adsorción de selenito. El detalle del cálculo se encuentra en el Anexo 9.

Se observa que los resultados de adsorción satisfacen la condición de curva monótonica creciente con la concentración de selenio en la solución acuosa puesta en contacto con cada uno de los sustratos. Las curvas para los sustratos CaSil y Fh-Casil, presentan una capacidad de adsorción creciente del tipo exponencial en el rango de concentraciones de selenito estudiados, lo que impide realizar un análisis de sus derivadas. Por otra parte los sustratos Fh y Fh-CP muestran una capacidad de adsorción máxima alrededor de una

concentración cercana a los 15 mg/L, siendo el primero de estos sustratos el que tendría una mayor capacidad de adsorción.

#### 4.2.2. Aplicación del método DIS

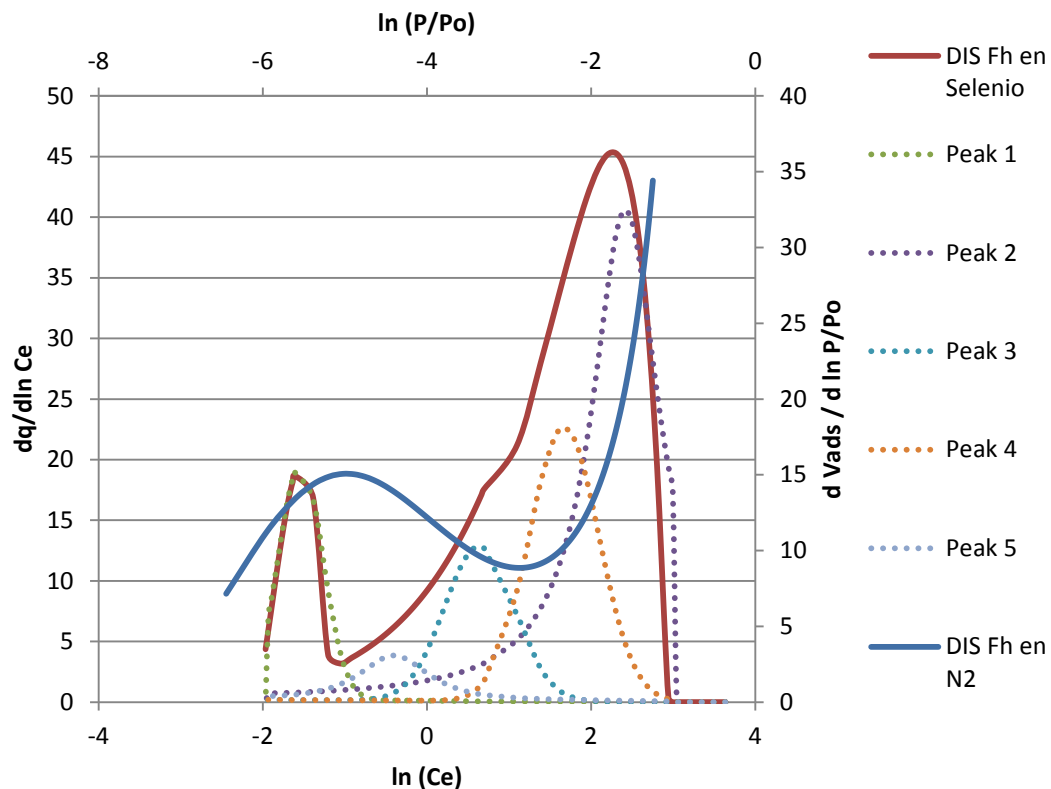
La Figura 26 muestra las derivadas de la capacidad de adsorción sobre el logaritmo natural de la concentración de equilibrio de selenio en solución para cada sustrato, obtenidas desde las curvas de spline cúbico del apartado anterior, necesarias para el análisis del método DIS.



**Figura 26.** DIS para adsorción de selenio para (A) CaSil, (B) Fh, (C) Fh-CaSil y (D) Fh-CP.

La Figura 26 muestra peaks en las curvas sólo para los sustratos Fh y Fh-CP, curvas (B) y (D), respectivamente. Es posible identificar isothermas locales sobre las cuales es posible realizar el análisis de la heterogeneidad energética de la superficie.

i. Análisis DIS para adsorbente Fh.



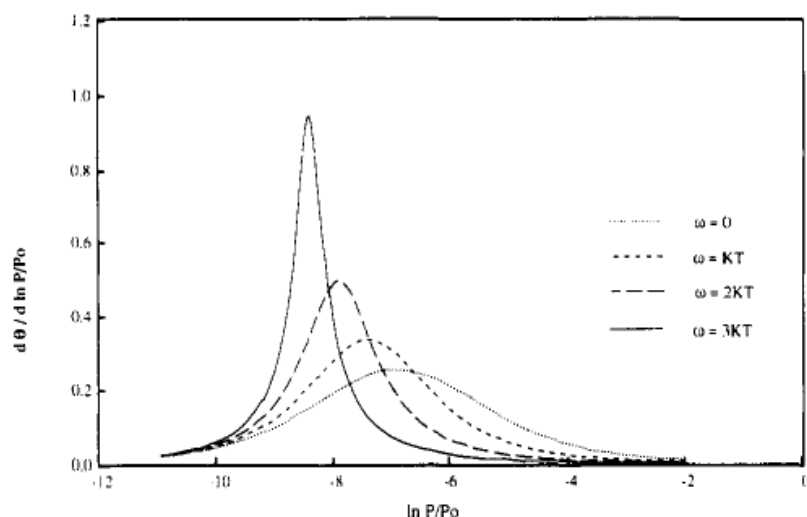
**Figura 27.** DIS para adsorción de selenio y Nitrógeno sobre Fh.

Para resolver la parametrización de las isothermas locales que permita caracterizarlas desde un punto de vista energético, se considerará la resolución gráfica planteada por Villiérás et al. (1992), con los datos de los peaks que presentan las isothermas modeladas bajo el método DIS.

En este sentido, es posible tomar ventaja de la representación gráfica que se presentó en tal trabajo para diferentes modelos, de modo de compararlas con la obtenida desde el spline aplicado a los datos experimentales de la adsorción de selenio.

La isoterma de Bragg –Williams- Temkin coincide con la forma de las isothermas locales estudiadas, dispuestas en los peaks de la Figura 27, según se muestra en la Figura 28.





**Figura 28.** Derivada Teórica de las isothermas de adsorción de BWT (Villieras et al. 1992) en función del parámetro  $\omega$ , relativo a la interacción lateral entre las partículas adsorbidas.

Luego, es posible obtener los parámetros  $a$  y  $C$  de la isoterma BWT, relativos a la interacción lateral entre moléculas de adsorbato y a la energía de adsorción respectivamente, según lo señalado en el apartado 3.2.4.

La Tabla 15 presenta los resultados obtenidos para el adsorbente ferrihidrita.

**Tabla 15.** Datos de peaks de isothermas locales y parámetros de isoterma de Bragg Williams Temkin, para adsorción de selenio sobre ferrihidrita.

Peak	Par		Isotherma BWT	
	$d q_{ads} / d \ln C_e$	$\ln C_e$	$a$	$C$
1	18,954	-1,609	3,947	0,694
2	40,551	2,398	3,975	0,012
3	12,844	0,642	3,922	0,074
4	22,444	1,609	3,955	0,028
5	3,833	-0,431	3,739	0,237
6	1,764	2,079	3,433	0,022

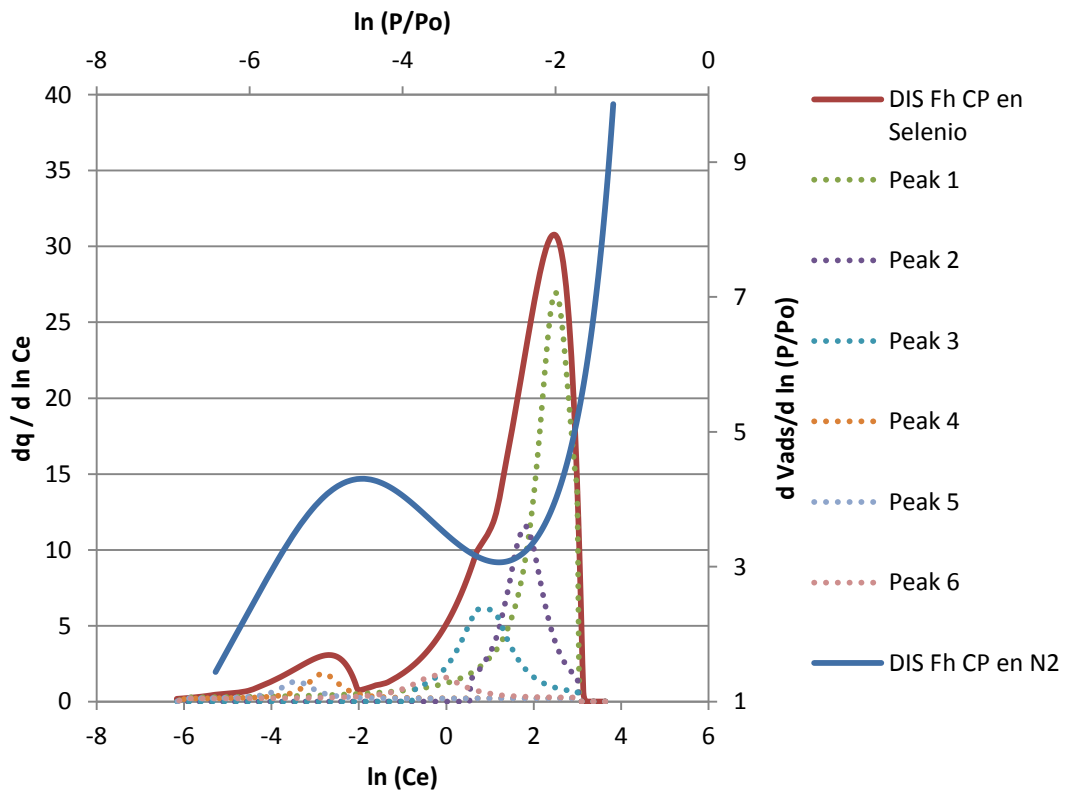
Se obtiene además las áreas de cada isoterma, para el análisis de la heterogeneidad energética de la superficie, en la Tabla 16:

**Tabla 16.** Áreas de isotermas locales en análisis DIS para ferrihidrita.

Isoterma	Área	Área Isoterma / Área Total %
I1	0,39	4%
I2	3,64	41%
I3	1,38	16%
I4	2,09	24%
I5	1,30	15%
Total	8,78	100%

Se realizó, además, el mismo análisis para la obtención de los parámetros de la isoterma BET, obteniéndose resultados similares en el cálculo del parámetro C bajo el método DIS y por el ajuste directo de los datos experimentales (diferencia de 3,5%). El detalle de estos resultados se encuentra en el Anexo 8.

ii. Análisis DIS para adsorbente Fh-CP.



**Figura 29.** DIS para adsorción de selenio y Nitrógeno sobre Fh-CP.

Desde la Figura 29, se observa que las isotermas locales (cuyas curvas son numeradas como peaks), también coinciden con la forma de la isoterma BWT, por lo que se procedió

a la resolución de los parámetros de este modelo para cada una de ellas. La Tabla 17 presenta los resultados obtenidos para el adsorbente Fh-CP.

**Tabla 17.** Datos de peaks de isotermas locales y parámetros de isoterma de Bragg Williams Temkin, para adsorción de selenio sobre Fh-CP.

Peak	Par		Isoterma BWT	
	$d q_{ads} / d \ln C_e$	$\ln C_e$	a	C
1	26,96	2,48	3,963	0,011
2	11,57	1,79	3,914	0,024
3	6,06	0,69	3,835	0,073
4	1,84	-2,81	3,457	2,954
5	1,29	-3,50	3,227	6,616
6	1,71	-0,22	3,417	0,226

Se obtiene además las áreas de cada isoterma, para el análisis de la heterogeneidad energética de la superficie:

**Tabla 18.** Áreas de isotermas locales en análisis DIS para Fh-CP.

Isoterma	Área	Área Isoterma / Área Total %
I1	1,39	45%
I2	0,90	29%
I3	0,59	19%
I4	0,07	2%
I5	0,06	2%
I6	0,09	3%
Total	3,10	100%

De manera idéntica al sustrato ferrihidrita, se calculó el parámetro C de la isoterma BET, bajo el método DIS y bajo ajuste directo de los datos experimentales. Los resultados también fueron similares (diferencia de 2,5%). El detalle se encuentra en el Anexo 9.

Los resultados del análisis DIS para ambos sustratos respecto a la heterogeneidad energética de la superficie son coincidentes respecto al análisis realizado desde las isotermas generales del apartado anterior, ya que el 93% de los sitios de adsorción de la ferrihidrita se concentran en cuatro isotermas, mientras que el 96% de éstos en el caso de la Fh-CP están en tres de las isotermas locales, lo que indicaría una superficie energéticamente más homogénea en este último caso.

Además, el análisis DIS muestra sitios energéticamente más activos en la superficie de la Fh-CP, básicamente los descritos por las isotermas locales 5 y 4, con constantes de

energía 9,53 y 4,26 veces superior a la isoterma local más energéticamente activa de la ferrihidrita (Isoterma 1). Esto último explica los mejores resultados de adsorción de selenio sobre la Fh-CP cuando la concentración de equilibrio baja a los niveles de interés (menor a 0,01 mg/L).

#### *4.3. Observaciones respecto al estudio termodinámico de adsorción.*

Recordando los aspectos estudiados en la caracterización, ni el tamaño de partícula ni la superficie específica determinan una mejor capacidad de adsorción en la medida que sí lo hace la presencia de hierro, donde los sustratos que lo contienen son aquellos que presentan los mejores resultados. Los porcentajes de hierro para todos estos sustratos son cercanos a un 20%, (en promedio un 18%, con una desviación estándar de 3,4%), lo que implica que la presencia de la corteza o del silicato de calcio no afectaría la solubilidad de hierro en las soluciones preparadas, siendo la compatibilidad de ambas superficies la mayor diferencia.

De la Tabla 14, que contiene el resumen de los parámetros del ajuste del modelo de isoterma de Freundlich, se observa que la presencia del silicato de calcio nanoestructurado no genera un cambio positivo respecto a la capacidad de adsorción de la ferrihidrita por sí sola, siendo 4,7 y 16,39 los valores de sus constantes  $K_f$ , respectivamente, posiblemente debido al bloqueo de los poros por parte del primero, que reduce la superficie disponible y además provee una de menor afinidad para la adsorción de selenito.

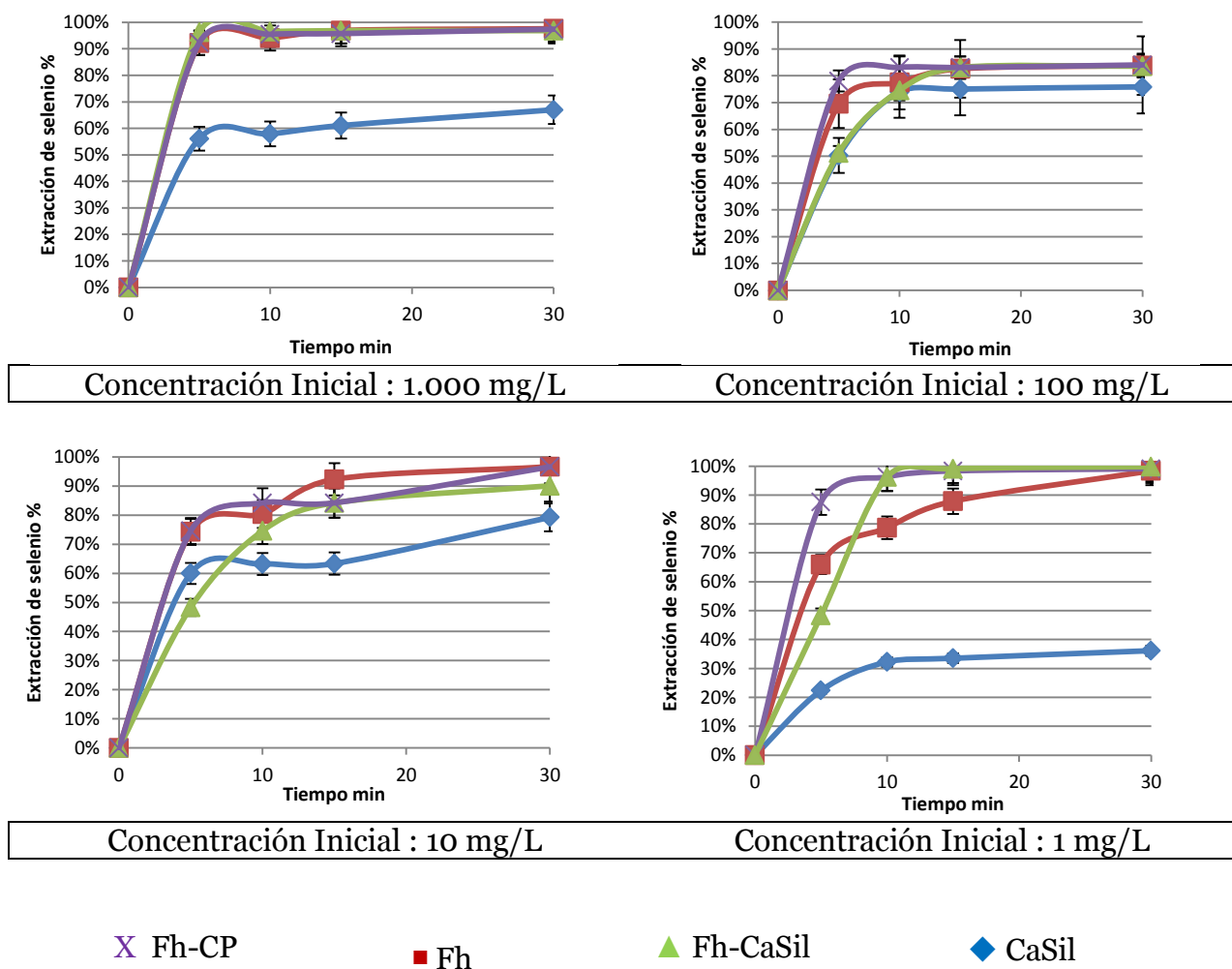
Por otra parte, si bien el cambio en el parámetro relacionado con la capacidad máxima de adsorción no es significativo, es notable que en presencia de la corteza se mejoren ambos parámetros en la isoterma de Freundlich respecto a los que se obtienen con la ferrihidrita por sí sola, más aún cuando la corteza no adsorbe selenito. Si se observan las isotermas experimentales, los mejores resultados se explican por la adsorción obtenida desde las concentraciones iniciales bajo 10 mg/L, lo cual es un aspecto positivo para el sustrato mixto en virtud de que el objetivo del trabajo es el cumplimiento de la normativa ambiental.

Del análisis DIS, se observó que el sustrato mixto con corteza presenta sitios de adsorción de alta reactividad con el selenito, modelados por las isotermas locales con peaks en las concentraciones de equilibrio de 0,03 y 0,06 mg/L. Por otra parte, la isoterma local energéticamente más reactiva de la ferrihidrita tiene su peak en la concentración de equilibrio de 0,2 mg/L, y tiene un parámetro C de la isoterma BWT, relacionado con la energía de adsorción, como se mencionó anteriormente, 9,53 y 4,26 veces inferior a los de las isotermas mencionadas para el sustrato mixto. Por lo anterior, se puede suponer que la precipitación del oxi-hidróxido de hierro en la superficie de la corteza, activaría o generaría sitios de alta reactividad en la corteza, lo que permitiría mejorar la adsorción en bajas concentraciones de selenito. A concentraciones bajas tiene mayor relevancia la energía de adsorción del sitio que la disponibilidad de un gran número de éstos, ya que no serían necesarios todos para lograr una concentración en la solución satisfactoria.

## 5. Estudios cinéticos de adsorción

### 5.1. Cinética de Adsorción.

La Figura 30 muestra las gráficas relativas a la extracción de selenio en la solución en el tiempo, a 5, 10, 15 y 30 min, para las diferentes concentraciones iniciales estudiadas.



**Figura 30.** Extracción de selenio en función del tiempo para diferentes concentraciones iniciales. Densidad de pulpa: CaSil 10 g/L, Fh 10 g/L, Fh-CaSil 14,4 g/L y Fh-CP 12,71 g/L a 30 °C.

Se observa que en prácticamente todos los adsorbentes, la capacidad de adsorción aumenta con el aumento de la concentración inicial lo que confirma el hecho de que los procesos de adsorción son operaciones de equilibrio donde, para diferentes sitios de adsorción, diferentes razones de concentración superficial: concentración en el seno de la solución acuosa son observadas.

La adsorción del sustrato CaSil es más lenta al disminuir la concentración inicial de selenio en solución. En concentraciones iniciales igual a 1.000 mg/L de selenio todas las velocidades iniciales de adsorción son similares.

Los mejores sustratos para remover selenio fueron Corteza y Ca-Sil modificado con ferrihidrita. La ferrihidrita sola funciona bien particularmente en concentraciones iniciales altas del no metal.

A continuación se muestran los datos de capacidad de adsorción (la cantidad de selenio adsorbido, por masa de sustrato) en los diferentes tiempos medidos, que serán los datos bases sobre los cuales se trabajarán los modelos cinéticos expuestos con anterioridad.

**Tabla 19.** Capacidad de adsorción de selenio en función del tiempo.

tiempo min	q ( t ) mg Se/g adsorbente			
	CaSil	Fh	Fh-CaSil	Fh-CP
0	0	0	0	0
5	56,144	92,160	75,771	64,072
10	57,917	94,098	75,978	66,256
15	61,057	96,927	76,229	66,447
30	67,016	97,587	76,243	67,589
Equilibrio	78,596	98,176	77,112	67,828

Concentración inicial: 1.000 mg/L

tiempo min	q ( t ) mg Se/g adsorbente			
	CaSil	Fh	Fh-CaSil	Fh-CP
0	0	0	0	0
5	5,033	6,958	4,032	5,417
10	7,396	7,753	5,871	5,766
15	7,505	8,264	6,540	5,766
30	7,587	8,383	6,578	5,832
Equilibrio	8,007	9,974	7,735	6,930

Concentración inicial: 100 mg/L

tiempo min	q ( t ) mg Se/g adsorbente			
	CaSil	Fh	Fh-CaSil	Fh-CP
0	0	0	0	0
5	0,600	0,742	0,380	0,517
10	0,632	0,804	0,587	0,584
15	0,634	0,923	0,663	0,584
30	0,792	0,966	0,709	0,670
Equilibrio	0,815	0,987	0,786	0,694

Concentración inicial: 10 mg/L

tiempo min	q ( t ) mg Se/g adsorbente			
	CaSil	Fh	Fh-CaSil	Fh-CP
0	0	0	0	0
5	0,022	0,066	0,038	0,061
10	0,032	0,079	0,076	0,067
15	0,034	0,088	0,078	0,068
30	0,036	0,098	0,079	0,069
Equilibrio	0,039	0,100	0,079	0,069

Concentración inicial: 1 mg/L

En todos los casos la capacidad de equilibrio, determinada luego de siete días de contacto de la solución con el adsorbente, es mayor o igual a la capacidad observada luego de 30 min de adsorción. Se aprecia que al disminuir la concentración inicial de selenio en solución la cinética logra valores más cercanos al equilibrio. Para todos los sustratos, se observa que al aumentar en forma importante la concentración inicial de selenio (alrededor de 100 mg/L) se activa un número importante de sitios de adsorción logrando diferencias bajo el 15% con respecto al equilibrio en el tiempo de adsorción estudiado.

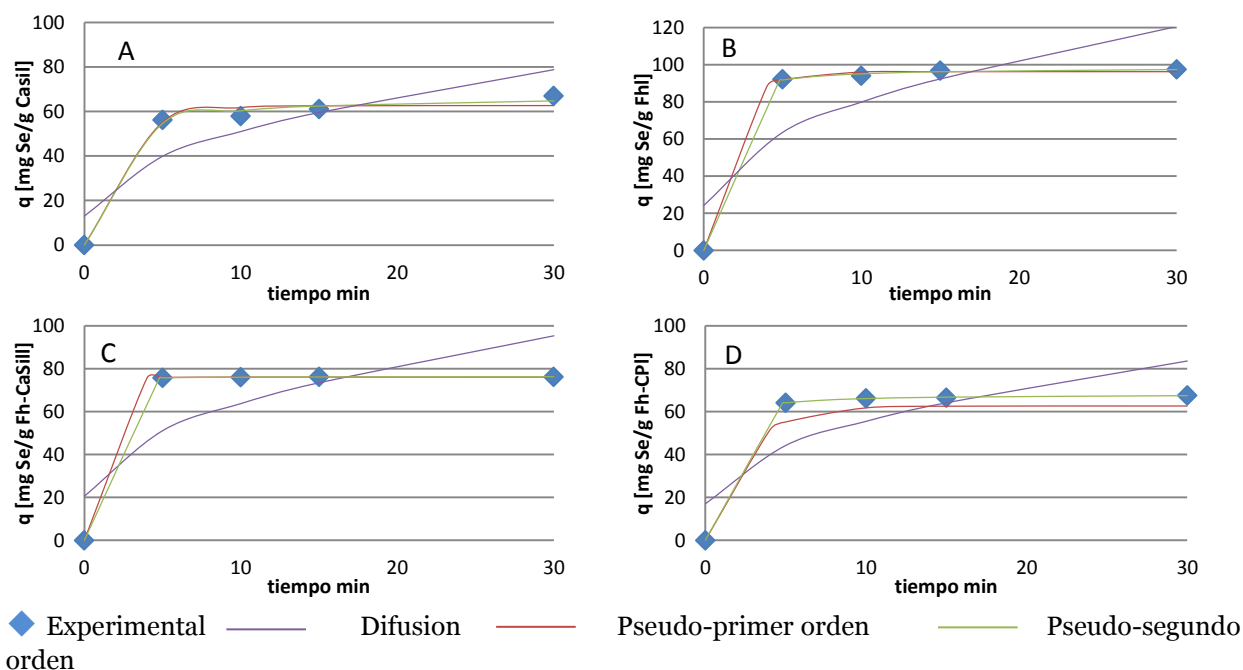
Las concentraciones de selenio de las experiencias mostradas en este apartado se encuentran detalladas en la Tabla 1 del Anexo 10.

## 5.2. Estudio del orden cinético de adsorción química

### 5.2.1. Ajuste para modelos cinéticos simples.

La Figura 31 muestra las gráficas, la tabla de datos con los parámetros y el coeficiente de Pearson ( $r$ ) obtenido del ajuste de los modelos cinéticos simples, pseudo-primer, pseudo-segundo orden y difusivo, para las concentraciones iniciales de selenio en solución de 1.000, 100, 10 y 1 mg/L.

#### Concentración inicial 1.000 mg/L de selenio

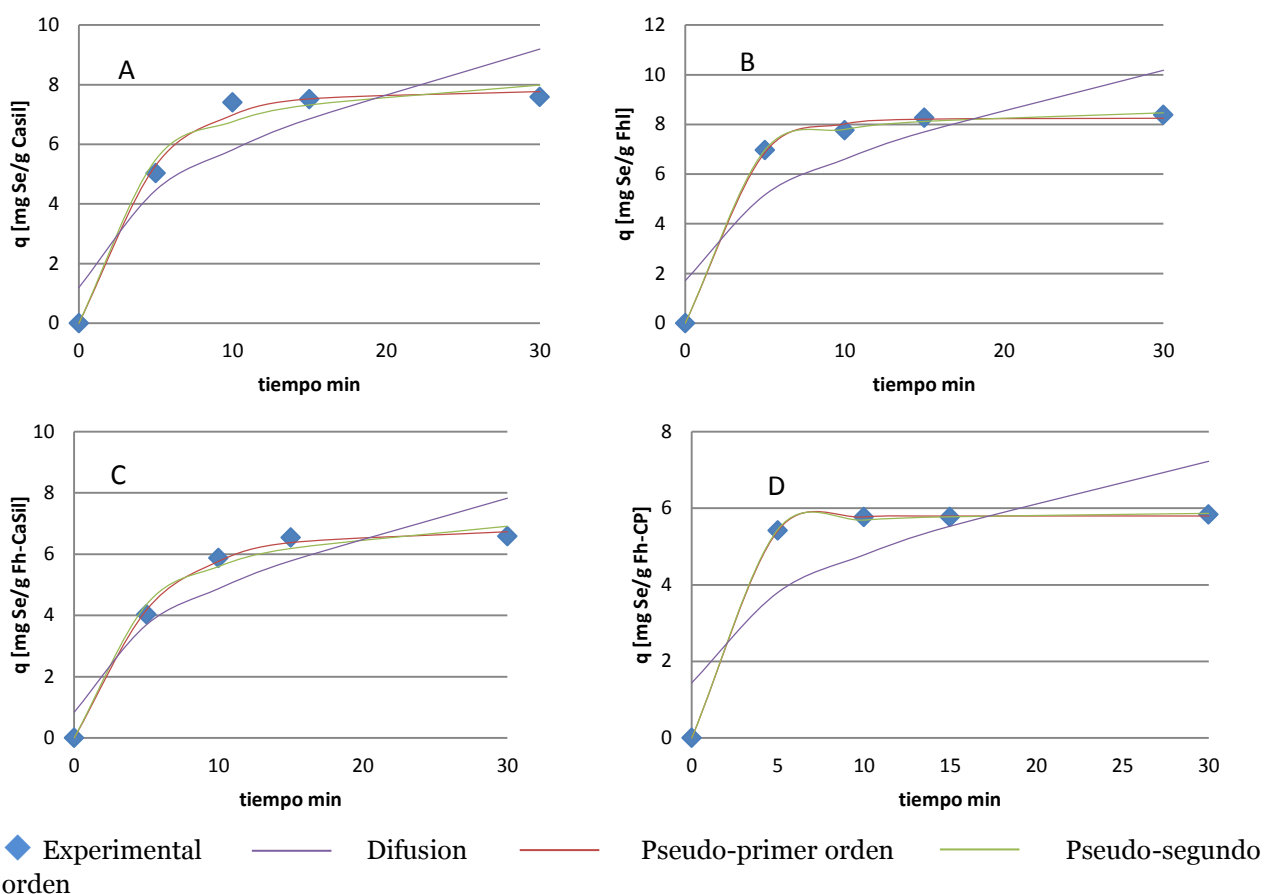


**Figura 31.** Ajustes Cinéticos Simples para Concentración inicial de selenio de 1.000 mg/L (A) CaSil, (B) Fh, (C) Fh-CaSil, (D) Fh-CP.

**Tabla 20.** Parámetros de Ajustes para modelos cinéticos simples a concentración inicial de selenio de 1.000 mg/L

Cinéticas Simples a 1.000 mg/L	Pseudo-Primer Orden			Pseudo-Segundo Orden			Difusivo		
	$k_{p1}$	$q_e$	$r$	$k_{p2}$	$q_e$	$r$	$k_d$	$K'$	$r$
CaSil	0,43	62,63	0,9938	0,01	67,25	0,9975	12,00	13,02	0,8576
Fh	0,62	96,33	0,9996	0,03	98,69	0,9999	17,60	24,23	0,8297
Fh-CaSil	1,26	76,10	1,0000	0,33	76,36	1,0000	13,65	20,58	0,8127
Fh-CP	0,64	66,82	0,9999	0,05	68,17	1,0000	12,16	17,01	0,8284

**Concentración inicial 100 mg/L de selenio**



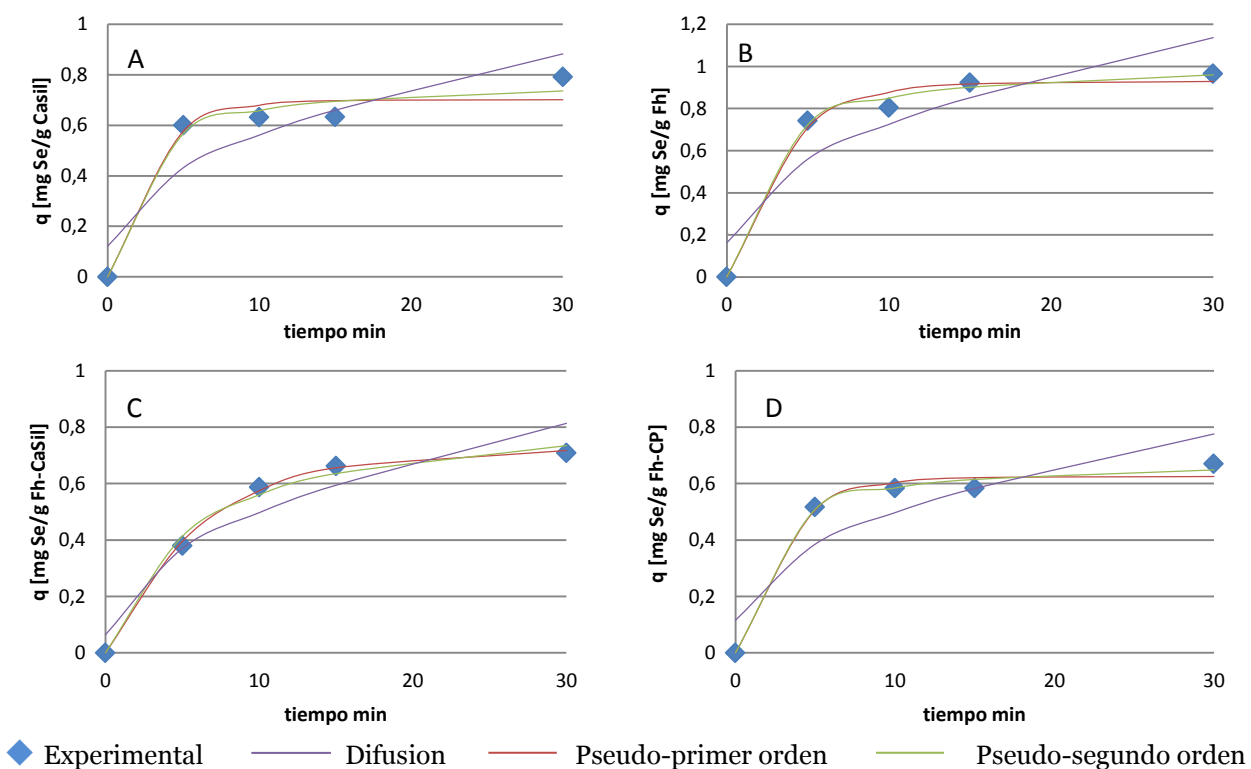
**Figura 32.** Ajustes Cinéticos Simples para Concentración inicial de selenio de 100 mg/L (A) CaSil, (B) Fh, (C) Fh-CaSil, (D) Fh-CP.



**Tabla 21.** Parámetros de Ajustes para modelos cinéticos simples a concentración inicial de selenio de 100 mg/L

Cinéticas Simples a 100 mg/L	Pseudo-Primer Orden			Pseudo-Segundo Orden			Difusivo		
	$k_{p1}$	$q_e$	$r$	$k_{p2}$	$q_e$	$r$	$k_d$	$K'$	$r$
CaSil	0,23	7,78	0,9968	0,04	8,79	0,9904	1,46	1,20	0,9258
Fh	0,36	8,25	0,9990	0,08	8,84	0,9997	1,55	1,71	0,8748
Fh-CaSil	0,19	6,75	0,9987	0,03	7,83	0,9932	1,28	0,84	0,9444
Fh-CP	0,54	5,80	1,0000	0,36	5,96	0,9998	1,06	1,44	0,8377

**Concentración inicial 10 mg/L de selenio.**

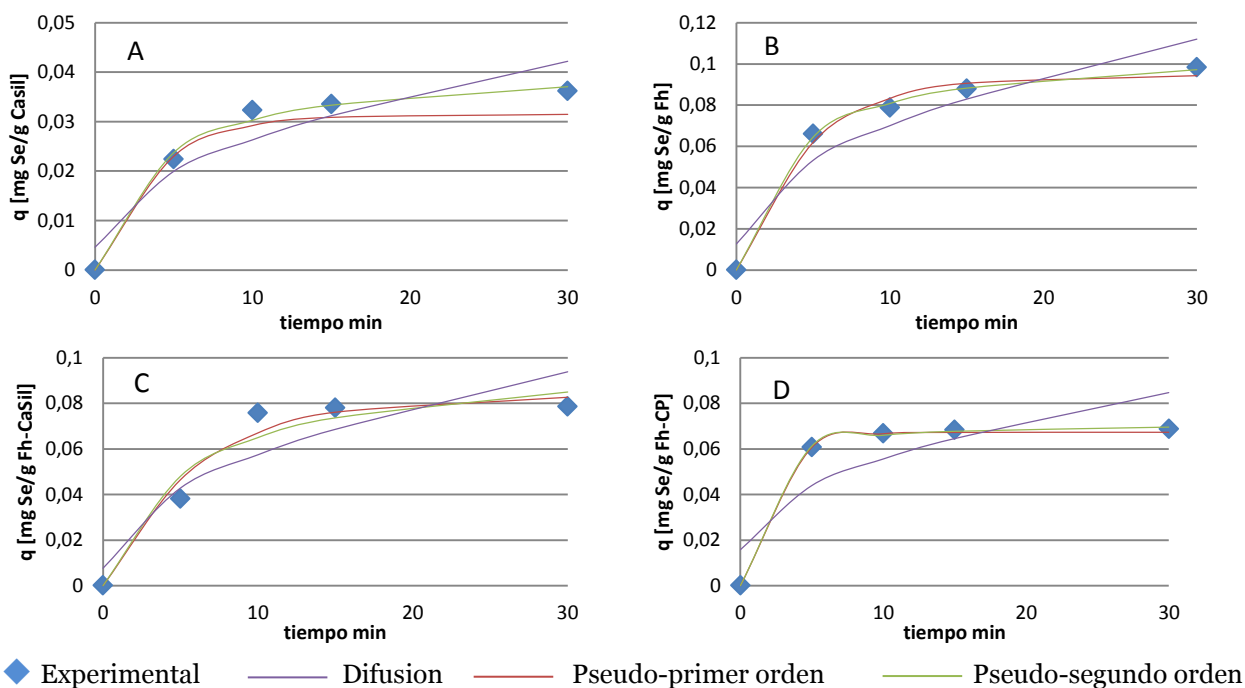


**Figura 33.** Ajustes Cinéticos Simples para Concentración inicial de selenio de 10 mg/L (A) CaSil, (B) Fh, (C) Fh-CaSil, (D) Fh-CP.

**Tabla 22.** Parámetros de Ajustes para modelos cinéticos simples a concentración inicial de selenio de 10 mg/L.

Cinéticas Simples a 10 mg/L	Pseudo-Primer Orden			Pseudo-Segundo Orden			Difusivo		
	$k_{p1}$	$q_e$	$r$	$k_{p2}$	$q_e$	$R$	$k_d$	$K'$	$r$
CaSil	0,35	0,70	0,9797	0,67	0,78	0,9885	0,14	0,12	0,8785
Fh	0,29	0,93	0,9937	0,47	1,03	0,9977	0,18	0,16	0,8990
Fh-CaSil	0,16	0,72	0,9993	0,21	0,87	0,9952	0,14	0,06	0,9636
Fh-CP	0,33	0,63	0,9934	0,84	0,69	0,9975	0,12	0,12	0,8828

**Concentración inicial 1 mg/L de selenio.**



**Figura 34.** Ajustes Cinéticos Simples para Concentración inicial de selenio de 1 mg/L (A) CaSil, (B) Fh, (C) Fh-CaSil, (D) Fh-CP.

**Tabla 23.** Parámetros de Ajustes para modelos cinéticos simples a concentración inicial de selenio de 1 mg/L.

Cinéticas Simples a 1 mg/L	Pseudo-Primer Orden			Pseudo-Segundo Orden			Difusivo		
	$k_{p1}$	$q_e$	$r$	$k_{p2}$	$q_e$	$r$	$k_d$	$K'$	$r$
CaSil	0,26	0,03	0,9940	6,32	0,04	0,9962	0,01	0,00	0,9096
Fh	0,21	0,09	0,9950	2,72	0,11	0,9993	0,02	0,01	0,9334
Fh - CaSil	0,16	0,08	0,9828	1,82	0,10	0,9712	0,02	0,01	0,9605
Fh-CP	0,46	0,07	0,9998	16,63	0,07	0,9997	0,01	0,02	0,8501

Para todas las concentraciones iniciales los modelos de Pseudo-Primer y Pseudo-segundo orden concuerdan adecuadamente con la cinética de adsorción experimental, con coeficientes de Pearson para todos los casos superiores al 97%. El modelo difusivo presenta coeficientes menores en relación a los anteriores para todos los casos, por lo que no se utilizará para representar la cinética de adsorción.

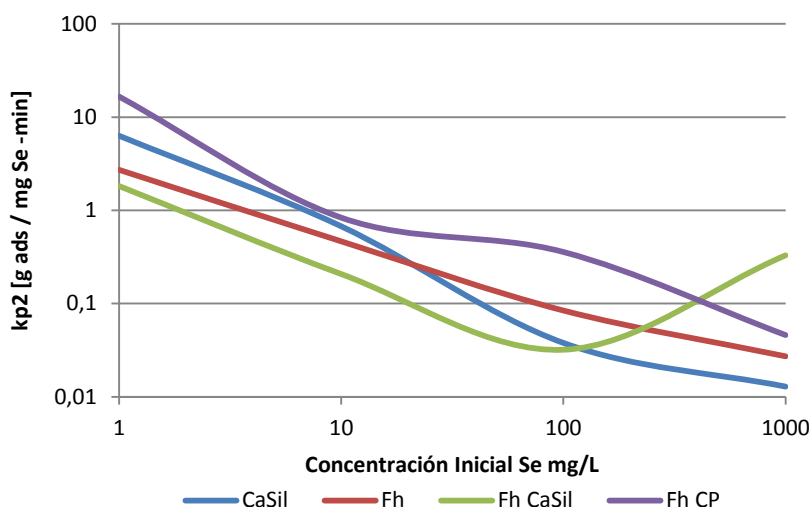
Como no es posible dirimir entre ambos modelos a través de Pearson, se escogerá el de mejor ajuste comparando la capacidad de equilibrio experimental frente a la ajustada como un parámetro a través de éstos (Hameed et al. 2008). La Tabla 24, presenta la comparación entre ambas capacidades de adsorción.

**Tabla 24.** Capacidades de adsorción de equilibrio, experimental, y como parámetro de ajuste de los modelos pseudo-primer y pseudo-segundo orden.

Conc. Inicial mg/L	CaSil					Fh					Fh - CaSil					Fh - Corteza				
	qe (exp)	qe (1)	qe (2)	Err (1)%	Err (2)%	qe (exp)	qe (1)	qe (2)	Err (1)%	Err (2)%	qe (exp)	qe (1)	qe (2)	Err (1)%	Err (2)%	qe (exp)	qe (1)	qe (2)	Err (1)%	Err (2)%
1000	78,60	62,63	67,25	-20	-14	98,18	96,33	98,69	-2	1	77,11	76,10	76,35	-1	-1	67,83	66,82	68,17	-1	1
100	8,01	7,78	8,79	-3	10	9,97	8,25	8,85	-17	-11	7,74	6,75	7,83	-13	1	6,93	5,80	5,96	-16	-14
10	0,82	0,70	0,78	-14	-4	0,99	0,93	1,03	-6	4	0,79	0,72	0,87	-8	11	0,694	0,63	0,686	-10	-1
1	0,04	0,03	0,04	-19	7	0,10	0,1	0,11	-6	8	0,08	0,083	0,10	6	28	0,069	0,067	0,072	-3	3

De la Tabla 24 se puede inferir que el modelo de pseudo-segundo orden presenta una menor diferencia con la capacidad de equilibrio experimental. El modelo de pseudo-primer orden tiende a sub estimar este parámetro. Lo anterior sugiere que el modelo de pseudo-segundo orden es el más adecuado para representar a la cinética de adsorción dentro de los modelos simples, para todos los adsorbentes estudiados.

Analizando las constantes cinéticas en función de la concentración inicial de selenio en solución, se puede inferir que, en general, a medida que baja la concentración del ión en solución el proceso de adsorción se vuelve más rápido. De la Figura 35 se observa que el adsorbente Fh-CP es el que presenta las constantes más altas para las concentraciones iguales o menores a 100 mg/L, sólo superada por el sustrato Fh-CaSil en la concentración de 1.000 mg/L.

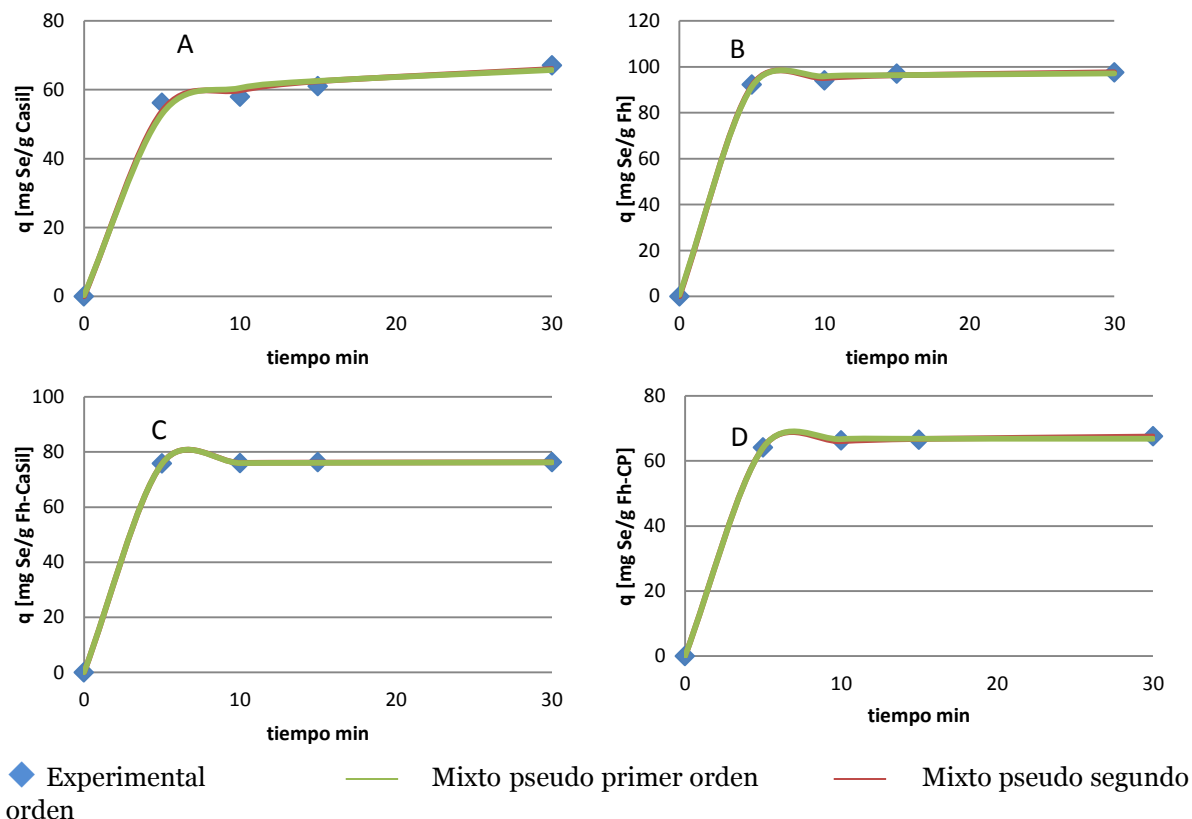


**Figura 35.** Constantes cinéticas de pseudo-segundo orden.

### 5.2.2. Aplicación del modelo mixto de adsorción

A continuación, se exponen las gráficas, la tabla de datos con los parámetros y el coeficiente de Pearson (r) obtenido del ajuste de cada modelo, para las concentraciones iniciales de selenio en solución de 1.000, 100, 10 y 1 mg/L.

#### Concentración inicial 1.000 mg/L de selenio

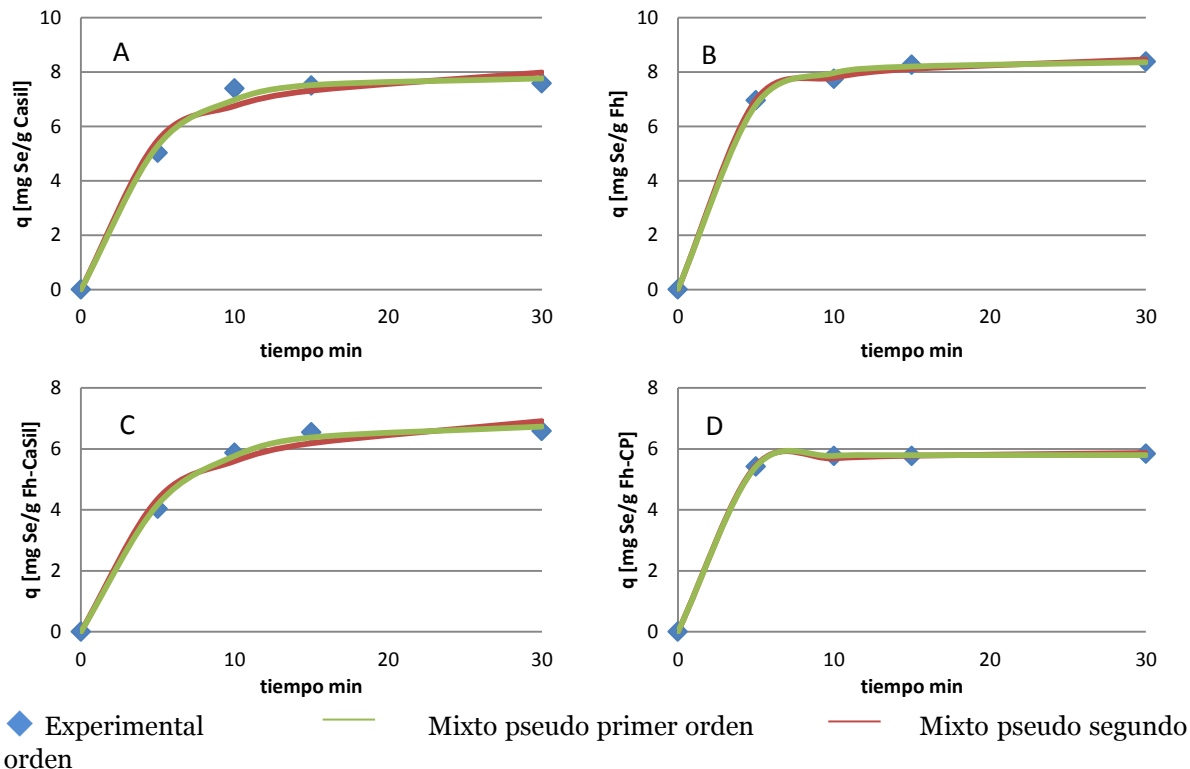


**Figura 36.** Ajustes Cinéticos Mixtos para Concentración inicial de selenio de 1.000 mg/L (A) CaSil, (B) Fh, (C) Fh-CaSil, (D) Fh-CP.

**Tabla 25.** Parámetros de Ajustes para modelos cinéticos mixtos a concentración inicial de selenio de 1.000 mg/L.

Cinéticas Mixta a 1.000 mg/L	Mixto Pseudo-Primer Orden						Mixto Pseudo-Segundo Orden					
	kp1	qe	$\alpha$	kd	K'	r	kp2	qe	A	kd	K'	R
CaSil	0,425	65,344	0,840	12,003	2,113	0,997	0,013	68,475	0,927	12,003	0,767	0,998
Fh	0,619	96,494	0,974	17,603	24,092	1,000	0,027	98,837	0,995	17,603	0,766	1,000
Fh-CaSil	1,257	76,200	0,992	13,650	6,774	1,000	0,329	76,360	1,000	13,650	0,763	1,000
Fh-CP	0,636	66,790	1,000	12,157	24,068	1,000	0,046	68,210	0,998	12,157	0,761	1,000

### Concentración inicial 100 mg/L de selenio

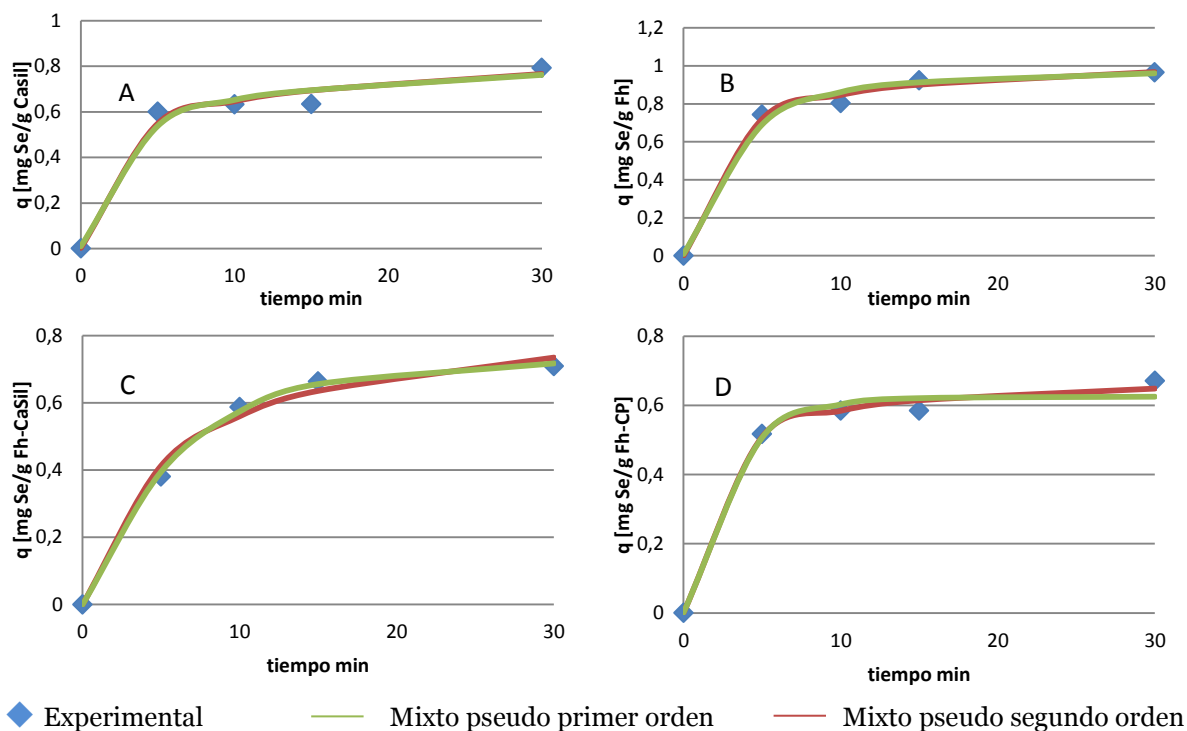


**Figura 37.** Ajustes Cinéticos Mixtos para Concentración inicial de selenio de 100 mg/L (A) CaSil, (B) Fh, (C) Fh-CaSil, (D) Fh-CP.

**Tabla 26.** Parámetros de Ajustes para modelos cinéticos mixtos a concentración inicial de selenio de 100 mg/L.

Cinéticas Mixtas a 100 mg/L	Mixto Pseudo-Primer Orden						Mixto Pseudo-Segundo Orden					
	kp1	qe	$\alpha$	kd	K'	r	kp2	qe	$\alpha$	kd	K'	r
CaSil	0,228	7,776	1,000	1,460	1,304	0,997	0,038	8,786	1,000	1,460	0,307	0,990
Fh	0,358	8,338	0,951	1,546	0,426	0,999	0,084	8,845	1,000	1,546	1,081	1,000
Fh-CaSil	0,192	6,754	1,000	1,275	4,980	0,999	0,032	7,833	1,000	1,275	4,980	0,993
Fh-CP	0,544	5,797	1,000	1,056	5,007	1,000	0,358	5,958	1,000	1,056	3,127	1,000

### Concentración inicial 10 mg/L de selenio.



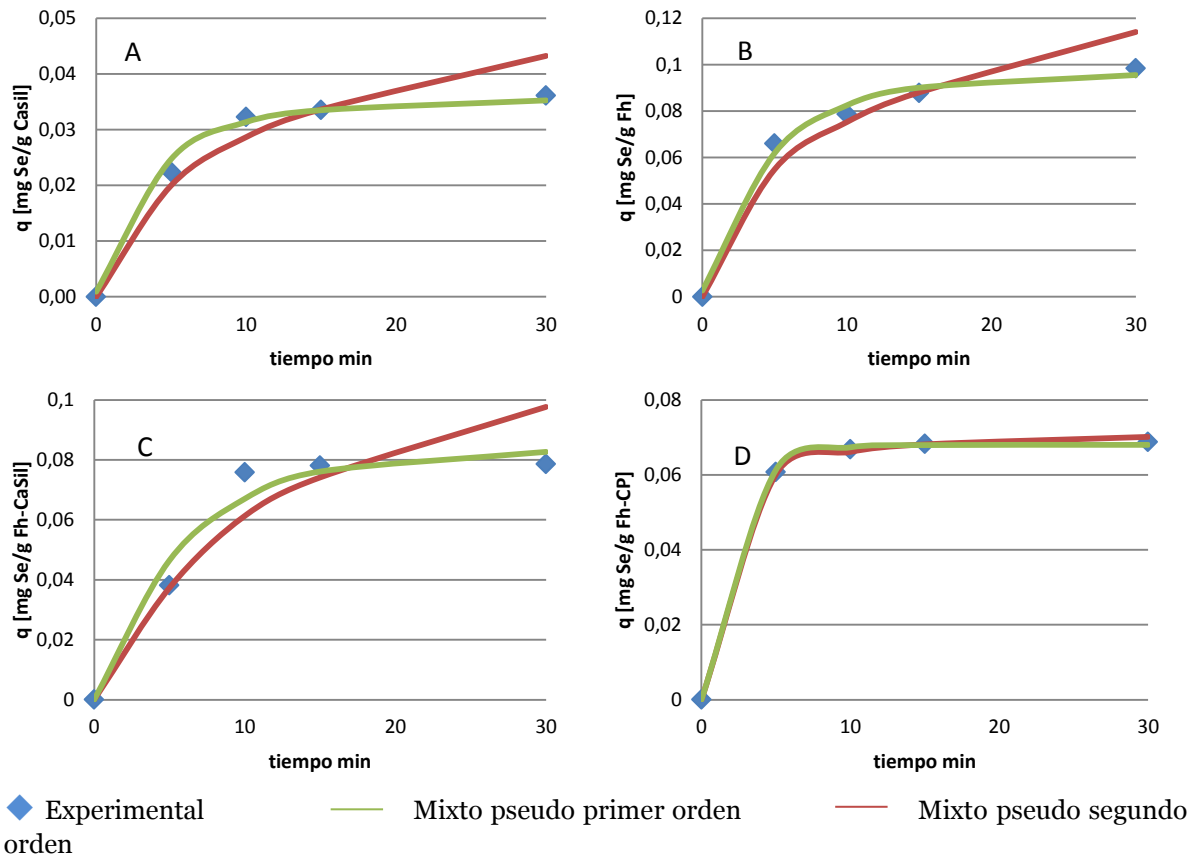
**Figura 38.** Ajustes Cinéticos Mixtos para Concentración inicial de selenio de 10 mg/L (A) CaSil, (B) Fh, (C) Fh-CaSil, (D) Fh-CP.

**Tabla 27.** Parámetros de Ajustes para modelos cinéticos mixtos a concentración inicial de selenio de 10 mg/L.

Cinéticas Mixtas a 10 mg/L	Mixto Pseudo-Primer Orden						Mixto Pseudo-Segundo Orden					
	kp1	qe	$\alpha$	kd	K'	r	kp2	qe	$\alpha$	kd	K'	r
CaSil	0,346	0,748	0,711	0,139	0,035	0,988	0,675	0,811	0,830	0,139	0,016	0,990
Fh	0,288	0,949	0,870	0,178	0,070	0,995	0,465	1,033	0,966	0,178	0,030	0,998
Fh - CaSil	0,158	0,724	1,000	0,137	0,069	0,999	0,207	0,870	1,000	0,137	0,069	0,995
Fh-CP	0,333	0,624	1,000	0,121	5,323	0,993	0,836	0,685	1,000	0,121	5,322	0,997



### Concentración inicial 1 mg/L de selenio.



**Figura 39.** Ajustes Cinéticos Mixtos para Concentración inicial de selenio de 1 mg/L (A) CaSil, (B) Fh, (C) Fh-CaSil, (D) Fh-CP.

**Tabla 28.** Parámetros de Ajustes para modelos cinéticos mixtos a concentración inicial de selenio de 1 mg/L.

Cinéticas Mixtas a 1 mg/L	Mixto Pseudo-Primer Orden						Mixto Pseudo-Segundo Orden					
	kp1	qe	$\alpha$	kd	K'	r	kp2	qe	$\alpha$	kd	K'	r
CaSil	0,263	0,034	0,892	0,007	0,008	0,997	6,318	0,018	0,244	0,007	0,016	0,969
Fh	0,213	0,093	0,928	0,018	0,037	0,996	2,722	0,059	0,181	0,018	0,030	0,976
Fh - CaSil	0,163	0,083	1,000	0,016	0,037	0,983	1,824	0,152	0,242	0,016	0,000	0,946
Fh-CP	0,463	0,068	1,000	0,013	5,323	1,000	16,635	0,072	1,000	0,013	0,000	1,000

Considerando los coeficientes de Pearson, se observa una alta correlación para ambos modelos mixtos estudiados, ya que para toda concentración inicial de selenio y para todos los adsorbentes se obtuvieron valores sobre el 94%.

La Tabla 29 resume las fracciones asociadas a la reacción química dentro del modelo mixto de primer y segundo orden, representados por  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$ , respectivamente.

**Tabla 29.** Fracciones para reacción química en modelos cinéticos mixtos.

Concentración inicial mg/L	CaSil		Fh		Fh-CaSil		Fh-CP	
	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_1$	$\alpha_2$
1.000	0,84	0,93	0,97	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00
100	1,00	1,00	0,95	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
10	0,71	0,83	0,87	0,97	1,00	1,00	1,00	1,00
1	0,89	0,24	0,93	0,18	1,00	0,24	1,00	1,00

De la Tabla 28 se puede inferir que la cinética es determinada por la reacción química casi completamente en ambos modelos para todos los sustratos estudiados cuando la concentración del selenio en solución está sobre o igual a 100 mg/L inicialmente, y a medida que ésta baja, en general, el rol de la difusión hacia el adsorbente comienza a tomar un rol más predominante, especialmente en los modelos que consideran el pseudo-segundo orden para los sustratos de CaSil, Fh y Fh-CaSil. En el caso del sustrato Fh-CP no se observa componente difusiva.

Por lo tanto, como la cinética de adsorción es modelada adecuadamente sólo por la reacción química y como el modelo de pseudo-segundo orden es el que presentó mejor ajuste en el apartado anterior, se consideró este modelo para representar la cinética en el diseño de reactores.

## 6. Desarrollo conceptual del proceso de tratamiento de residuos líquidos en tanque agitado: sustrato de corteza modificada con ferrihidrita

### 6.1. Desarrollo de modelo Fogel.

Desde el análisis de la cinética desarrollado en el apartado anterior, se estableció que el modelo cinético que representan los datos experimentales de mejor manera es el de pseudo-segundo orden (Ecuación 19).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p2}(q_e - q_t)^2 \quad (19)$$

Además, el balance de masa global del adsorbato se puede describir según la Ecuación 55.

$$C_{A,0}V = C_{A,t}V + q_{A,t}M_{ads} \quad (55)$$

donde  $C_{A,0}$  y  $C_{A,t}$  representan las concentraciones iniciales y a un tiempo  $t$  del elemento (adsorbato) en solución,  $V$  es el volumen de solución contaminada con el elemento,  $q_{A,t}$  es la cantidad del elemento adsorbida por unidad de masa de adsorbente y  $M_{ads}$  es la masa de adsorbente en el sistema.

Si se considera el volumen de solución contaminada y la masa de adsorbente introducido en el sistema como constantes, al derivar la Ecuación 55 con respecto al tiempo se obtiene la Ecuación 56.

$$\frac{dq_{A,t}}{dt} = -\frac{V}{M_{ads}} \frac{dC_{A,t}}{dt} \quad (56)$$

Recordemos la ecuación 42, que modela la reacción de adsorción, y la ecuación 19, para poner en términos de la concentración del adsorbato en la superficie del sustrato,  $C_{As}$ , la cinética de adsorción:



$$-\frac{dC_{A,t}}{dt} = \frac{dC_{As}}{dt} = k_{p2} (C_{As} - C_{As,e})^2 \quad (57)$$

donde  $C_{As}$ ,  $C_{As,e}$  representan la concentración superficial del adsorbato para cualquier tiempo  $t$  y en el equilibrio, respectivamente. La concentración del adsorbato en la superficie es la que efectivamente da cuenta de la velocidad de adsorción pero ésta es muy difícil de cuantificar por lo que habitualmente la velocidad de reacción se expresa sólo en función de la concentración del adsorbato en el seno del líquido. El supuesto es que la solución es homogénea como para hacer equivalente la concentración del adsorbato en el seno de la solución con aquella en la superficie del adsorbente. Esto se logra en la práctica en tanques agitados similar a las condiciones experimentales implementadas en este trabajo.

Fogler (2006), desarrolló una relación matemática para la cinética de adsorción que incluye mecanismos difusivos y mecanismos de reacción química para el proceso de adsorción. El modelo considera en el estado estacionario que ambos mecanismos tienen idéntico flujo másico.

La velocidad de transferencia de masa del adsorbato desde el seno de la solución a la superficie de la adsorbente por unidad de adsorbente,  $M_A$ , se expresa según la Ecuación 58.

$$M_A = W_A \cdot a_c = K_C \cdot (C_{A,t} - C_{As}) \cdot a_c \quad (58)$$

donde  $W_A$  es el flujo molar de adsorbato (en este caso, ion selenito),  $a_c$  es la superficie externa por unidad de volumen de adsorbente,  $K_C$  es un coeficiente de transferencia de masa externa [m/s] y  $C_{A,t}$  y  $C_{As}$  es la concentración del adsorbato A, en la solución y en la superficie, respectivamente.

El coeficiente de transferencia de masa externa, para un tanque agitado, se expresa según la Ecuación 59.

$$K_{C \text{ tanque agitado}} = \frac{D_{eff}}{d_p} \cdot \left( 2 + 0,6 \cdot Re^{\frac{1}{2}} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \right) \quad (59)$$

donde  $Re$  es el número adimensional de Reynolds,  $Sc$  es el número adimensional de Schmidt,  $D$  es el coeficiente de difusión efectivo del adsorbato en la solución,  $d_p$  es el diámetro de partícula equivalente.

Para evaluar la Ecuación 59, se considera los valores de parámetros presentes en la Tabla 30.

**Tabla 30.** Parámetros para evaluación de  $K_C$ .

Parámetro			Valor Final	Ref
$D_{eff}$	$D_{eff} = D \frac{\phi_p \sigma_c}{\tau}$	$D = 3,0 \times 10^{-6} [cm^2/s]$ $\phi_p = 0,4$ $\sigma_c = 0,8$ $\tau = 3,0$	$3,2 \times 10^{-7} \left[ \frac{cm^2}{s} \right]$	Gebelein and Carraher (1985) Fogler (2006)
$d_p$	Experimental	$d_p = d_{10}$	$24,7 \times 10^{-4} [cm]$	
$Re$	Data		1.500	Bai et al. (2012)
$Sc$	$Sc = \frac{\mu_m}{D \rho_m}$	$\mu_m = 10^{-5} \left[ \frac{kgm}{s} \right]$ $\rho_m = 980 \left[ \frac{kg}{m^3} \right]$ $D = 3,2 \times 10^{-11} [m^2/s]$	318,9	Vergara (2015)

Lo anterior da un valor de  $K_C$  igual a  $2,1 \times 10^{-2}$ .

Vergara (2015) asume que la concentración de equilibrio es cero. En esta oportunidad, se obtendrá una solución de carácter más genérico. La igualdad de la velocidad de reacción y de transferencia de masa en la superficie del adsorbato, en este caso también involucra la concentración de equilibrio (Ecuación 60).

$$K_C \cdot (C_{A,t} - C_{As}) \cdot a_c = K_R \cdot (C_{As} - C_{As,e})^2 \quad (60)$$

De la Ecuación 60 se puede obtener una expresión para  $C_{As}$ , que es la incógnita habitualmente difícil de resolver. Se obtienen 2 soluciones (Ecuación 61).

$$C_{As} = - \frac{\left(\frac{K_C a_C}{K_R} - 2C_{As,e}\right) \pm \sqrt{4 \frac{K_C a_C}{K_R} (C_{A,t} - C_{As,e}) + \left(\frac{K_C a_C}{K_R}\right)^2}}{2} \quad (61)$$

La concentración de equilibrio dependerá de la capacidad del adsorbente y la cantidad que se introduzca en el sistema.

La cinética de adsorción, utilizando el balance de masa global se puede escribir entonces como se muestra en la Ecuación 62.

$$\frac{dC_{A,t}}{dt} = k'_{p2} \left( - \frac{\left(\frac{K_C a_C}{K_R}\right) \pm \sqrt{4 \frac{K_C a_C}{K_R} (C_{A,t} - C_{As,e}) + \left(\frac{K_C a_C}{K_R}\right)^2}}{2} \right)^2 \quad (62)$$

Notar que la constante  $k_{p2}$  se transforma en  $k'_{p2}$  por el porcentaje de sólidos utilizados.

Dado que la diferencia en el argumento de la función cuadrática a la derecha de la Ecuación 59 siempre tiene que ser positiva y considerando que el primer término  $\frac{K_C a_C}{K_R}$  está compuesto por constantes definidas como positivas, la única solución a aplicar es la que tiene discriminante con el signo positivo; esto es, la Ecuación 63:

$$\frac{dC_{A,t}}{dt} = k'_{p2} \left( \frac{\sqrt{4 \frac{K_C a_C}{K_R} (C_{A,t} - C_{As,e}) + \left(\frac{K_C a_C}{K_R}\right)^2} - \left(\frac{K_C a_C}{K_R}\right)}{2} \right)^2 \quad (63)$$

La Ecuación 63 puede ser re-escrita como la Ecuación (64).

$$\frac{dC_{A,t}}{dt} = \frac{k_1}{4} \left( \sqrt{4k_2(C_{A,t} - C_{As,e}) + (k_2)^2} - (k_2) \right)^2 \quad (64)$$

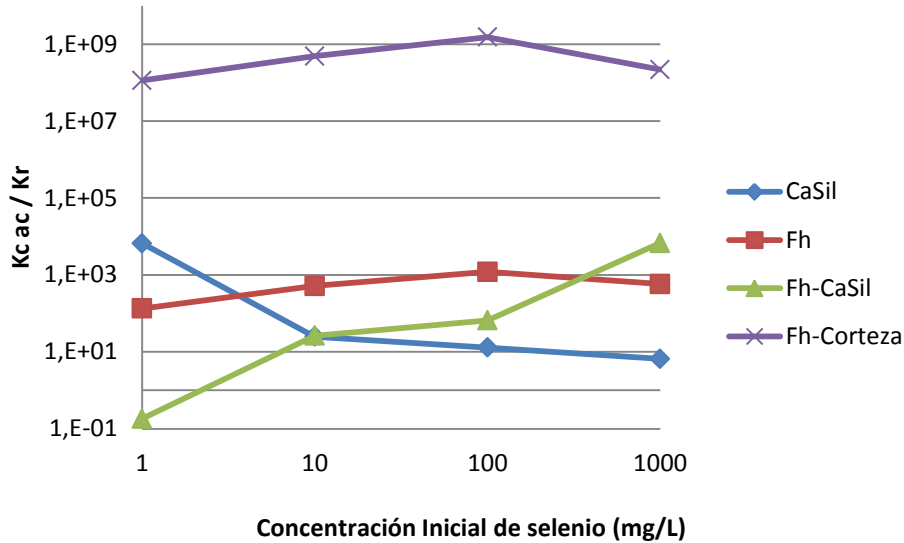
Donde  $k_1$  representa la constante cinética de reacción y  $k_2$  es la constante  $\frac{K_C a_C}{K_R}$ .

Para todos los adsorbentes y todas las concentraciones iniciales de selenio en solución, los valores de las constantes se presentan en la Tabla 31.

**Tabla 31.** Constantes para solución ecuación diferencial de la concentración en solución,  $C_A$ .

Concentración Inicial (mg/L)	$k_1$				$k_2$			
	CaSil	Fh	Fh-CaSil	Fh-CP	CaSil	Fh	Fh-CaSil	Fh-CP
1.000	0,774	0,005	0,027	10,379	6,58	577,57	6.738,50	2,2x10 <sup>8</sup>
100	0,077	0,013	0,020	0,021	12,93	1.205,20	65,93	1,5x10 <sup>9</sup>
10	0,161	0,090	0,108	0,085	24,73	518,99	26,19	4,9x10 <sup>8</sup>
1	1,044	0,623	9,793	2,085	6.628,00	134,31	0,18	1,1x10 <sup>8</sup>

Se observa que la constante cinética es baja para todos los sustratos oscilando entre 0,01 y 1,00. La razón  $\frac{K_C a_C}{K_R}$  tiene una mayor oscilación. Esto valores se presentan gráficamente en la Figura 39.



**Figura 39.** Constante  $\frac{K_{CaC}}{K_R}$  para los diferentes sustratos.

Se observa que los coeficientes  $\frac{K_{CaC}}{K_R}$  fluctúan en el rango de 1.000 a 0,1. Sin embargo, el coeficiente para la corteza de pino modificada con ferrihidrita es 5 órdenes de magnitud superior a los demás sustratos que puede estar asociado a una muy alta superficie específica o a un coeficiente de transferencia de masa alto asociada a probable transferencia de masa reactiva de iones selenito.

### 6.2. Caso de estudio para escalamiento.

Se realizará el escalamiento para un caso hipotético donde se deben tratar 10 m<sup>3</sup>/día de solución contaminada con selenio (en forma de selenito) cuya concentración estaría en orden de de 100 mg/L, (Barría (2010)), con una salida de 0,01 mg/L, orientando el proceso al cumplimiento de la normativa ambiental.

Escalamiento considerando la cinética global aparente. Considerando el adsorbente Fh-CP, si se desea el proceso completo en una sola etapa, el tiempo necesario de reacción sería cercano a tres días y medio lo que obligaría a la instalación de un estanque en stand-by de cuatro días de generación de RIL, es decir la instalación de dos estanques de 40 m<sup>3</sup>, sin contar los tiempos de llenado y vaciado.

En consecuencia, se utilizaron reactores en serie para trabajar con tiempos, y por tanto, volúmenes menores, considerando que la concentración del flujo entre reactores sea de 1 mg Se/L.

Se obtiene el tiempo de reacción, según la ecuación 39 y conociendo que la cinética del proceso es de pseudo-segundo orden:

$$-kC_A^2 = \frac{dC_A}{dt}$$

$$-k \int_0^{t_r} dt = \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2}$$

$$t_r = \frac{(C_{A0} - C_A)}{k(C_{A0}C_A)} \quad (65)$$

La planta de tratamiento del RIL, considerará como capacidad de tratamiento un día de generación del RIL, es decir 10 m<sup>3</sup>, los que serán recepcionados de una vez, mediante un caudal de 35 L/min.

La Tabla 32 presenta los resultados para una serie de dos reactores, evaluando con la ecuación de diseño (Ecuación 65). Se debe considerar que el tiempo de vaciado del primer reactor se traslapa con el llenado del segundo, por este motivo en la Tabla 32 sólo se considera el primero de éstos.

**Tabla 32.** Resultados de escalamiento del proceso para dos reactores en serie.

Equipo	C Se entrada mg/L	C Se salida mg/L	k mg Se - min <sup>-1</sup>	V m <sup>3</sup>	t <sub>r</sub> min	t <sub>f</sub> min	t <sub>v</sub> min	t <sub>t</sub> min	adsorbente kg
Reactor 1	100	1	0,021	10	46,26	286	286	618,26	144
Reactor 2	1	0,01	2,085	10	47,49	-	286	333,49	144

Las constantes cinéticas utilizadas fueron aquellas obtenidas a través del modelo de Fogel, desarrollado en el apartado anterior, para las concentraciones iniciales de 100 y 1 mg Se/L para cada etapa respectivamente.

En consecuencia, se necesitan dos reactores de 10 m<sup>3</sup> cada uno, con una cantidad de 288 kg de sustrato Fh-CP en total, para cumplir con la concentración mínima que satisfaga la normativa ambiental a la salida del sistema, 0,01 mg Se/L. El tiempo total para ambos procesos es 15,86 h.



## Capítulo 5. Conclusiones

Las conclusiones de este trabajo son:

1.- **Técnica de Espectrofotometría UV Visible para determinación de selenio.** La técnica espectrofotométrica UV-Visible es capaz de determinar la concentración de iones selenitos en solución de nitrato-sulfato en un amplio rango de concentraciones (1.000 a 0,0001 mg/L) mediante el siguiente protocolo experimental y de tratamiento de datos de absorbancia: (i) uso de soluciones de trabajo obtenidas mediante filtración de aguas contactadas con los adsorbentes y (ii) uso de razones de derivadas de espectros. Este método tiene potencial para ser utilizado como tecnología de planta para determinar la concentración de selenio en las corrientes de salida.

2.- **Caracterización de los sustratos.** Los estudios de caracterización de los sustratos estudiados indican que los sustratos con menor tamaño de partículas y más uniformes en este aspecto son aquellos silicatados. Por otra parte el de mayor superficie específica es la ferrihidrita. Sin embargo, éstas características que indicarían una mejor capacidad de adsorción para estos sustratos en relación a los demás, no fueron determinantes (en especial en el caso del sustrato CaSil) para lograr los mejores niveles de adsorción de selenito.

3.- **pH óptimo de adsorción para corteza de pino modificada con ferrihidrita.** En el rango de pH de 1 a 7, los mejores resultados de adsorción de selenito sobre la corteza de pino modificada con ferrihidrita se encuentran alrededor del pH 3, posiblemente debido a la neutralidad de la superficie del óxido de hierro permite la adsorción de las especies neutras del ión que predominan en aquel rango.

4.- **Termodinámica de adsorción.** El modelo de isoterma de Freundlich indica que los mejores resultados de capacidad de adsorción de selenio, como selenito, se obtienen con la corteza de pino modificada con ferrihidrita, probablemente debido a la hidrólisis de sitios de corteza que potencian el número de sitios de adsorción. Este resultado está determinado por la mejor capacidad que muestra el sustrato en concentraciones bajo 10 mg/L. **Capacidad de adsorción en altas concentraciones de selenito.** La aplicación del spline cúbico monotónico creciente aplicado a la capacidad de adsorción en función de la concentración de equilibrio señala una capacidad ilimitada para los sustratos CaSil y Fh-CaSil aumentando la concentración. Mientras que para la ferrihidrita y la corteza modificada con ferrihidrita indica una capacidad limite, la que es mayor para el primero de éstos.

5.- **Cinética de Adsorción.** El modelo de pseudo-segundo orden se mostró como el más adecuado para representar la cinética de adsorción para todos los sustratos. En general para todos los sustratos, la constante cinética aumenta al disminuir la concentración inicial de selenito. En ese mismo sentido, el sustrato Fh-CP tiene la constante más alta entre todos los sustratos estudiados, diferencia que se acentúa

en la concentración inicial de 1 mg Se/L, la menor estudiada, lo que se presenta como una ventaja respecto a los demás sustratos para obtener menores tiempos de remoción a bajas concentraciones del ión en soluciones contaminadas.

**6.- Análisis de heterogeneidad energética bajo método DIS.** El análisis DIS en baja resolución realizado a los adsorbentes ferrihidrita y corteza de pino modificada con ferrihidrita, indica una mayor homogeneidad energética de los sitios de adsorción de éste último. Además señala presencia de sitios energéticamente más activos sobre la superficie de éste, razón que facilitaría la adsorción del ión selenito al disminuir su concentración de equilibrio en solución.

**7.- Escalamiento.** En términos conceptuales, el tratamiento de soluciones contaminadas con selenio como selenito con una concentración inicial de 100 mg/L del ion que debe dejarse en 0,01 mg/L, con corteza modificada con ferrihidrita requiere de 2 reactores de volúmenes de alrededor de 10 m<sup>3</sup>.

**8.- Cumplimiento de la normativa ambiental.** Es posible obtener concentraciones bajo la norma ambiental chilena (DS 90 y DS 46) para todos los sustratos estudiados que presentan contenidos de hierro, desde una concentración inicial menor o igual a 1 mg/L de selenio, en forma de selenito y con una dosis de adsorbente del orden de 10 g/L solución contaminada.

## Capítulo 6. Recomendaciones.

La implementación del proceso de adsorción planteado en este trabajo debe considerar estudios con los Riles a tratar, dado que la especiación del selenio y su interacción o acomplejamiento con otros elementos presentes en él podrían variar los resultados presentados.

Si el selenio, en el RIL, se presentase además como seleniato, es pertinente considerar su reducción a selenito aprovechando el hecho de que la adsorción de éste es específica en la superficie (Balistreri y Chao, 1987, 1990).

En ese mismo sentido, y como se vió en este trabajo, la interacción del selenio con otros iones presentes en el RIL, podrían afectar la curva de calibración de la técnica UV Visible para la determinación de selenio, por lo cual se debe diseñar ésta considerando las particularidades de cada solución, además de otros aspectos relacionados con la calidad del agua de ésta (como por ejemplo, pH, oxígeno disuelto, dureza, solidos en suspensión).

Dado que cualquiera de los adsorbentes con contenido de hierro fue capaz de remover el selenio, en forma de selenito, desde una concentración inicial de 1 mg/L y en dosis similares, la evaluación de los costos de implementación del tratamiento, incluyendo tanto los de capital como operativos y considerando la disposición final del sólido generado, podrían determinar el más conveniente de implementar.

El cumplimiento de la norma ambiental permitirá contar la licencia legal para operar la faena que genere el RIL, y al menos en este caso no se contempla la recuperación del selenio de forma comercial, de modo de generar un nuevo flujo de caja a favor.

Finalmente, se hace necesario un estudio complementario del comportamiento del complejo generado, dada la posible liberación del selenio, como sucede en operaciones industriales de precipitación de ferrihidrita con posterior adsorción (Sandy y DiSante, 2010), considerando su trayecto hacia la instalación de confinación final o en ésta si correspondiese.

## Capítulo 7. Bibliografía.

Adams D.J., Pennington P. (2005). Selenium and Arsenic Removal from Mining Wastewaters. Proceedings of the SME Annual Meeting, Denver, Colorado, Preprint 05-53.

Al-Anber M. (2011). Thermodynamics Approach in the Adsorption of Heavy Metals, Thermodynamics - Interaction Studies - Solids, Liquids and Gases, Dr. Juan Carlos Moreno Piraján (Ed.).

Al-Asheh S., Banat F., Al-Omari R., Duvnjak Z. (2000). Predictions of binary sorption isotherms for the adsorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data.

Al-Asheh S., Duvnjak Z. (1997). Sorption of cadmium and other heavy metals by pine bark

Anderson C. (2015). Selenium: Mineral Commodity Summary. Preparado para USGS.

Andren A., Klein D. (1975). Selenium in coal-fired steam plant emissions.

Argun M.E., Dursun S., Karatas M. (2009) Removal of Cd(II), Ni(II), Pb(II), Cu(II) from water using modified pine bark. Desalination 24(2)

Bai G., Bee J.S., Biddlecombe J.G., Chen Q., Leach W.T. (2012). Computational fluid dynamics (CFD) insights into agitation stress methods in biopharmaceutical development, International Journal of Pharmaceutics 423, 264-280.

Balistreri L., Chao T. (1987). Selenium adsorption by goethite.

Balistreri L., Chao T. (1990). Adsorption of Selenium by amorphous iron oxyhydroxide and manganese dioxide.

Barria C., PLAMEN Codelco Ventanas (2010). Conversación telefónica con el autor sobre concentraciones de selenio en la planta.

Boegel J., Clifford D. (1986). Selenium oxidation and removal by ion exchange. EPA600/S2-86/031.

Bolt G., van Riemsdijk W. (1982). Soil Chemistry B. Physico-chemical Models, 2nd Edn. Elsevier Amsterdam.

Bolt G., Bruggenwert M. (1978). Soil Chemistry A. Basic Elements. Amsterdam: Elsevier.

Brown R. (2001). Selenium and Tellurium. U.S. Geological Survey Minerals.

Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* 60 (2): 309–319.

Burgot G., Burgot J.L. (2002) Methodes instrumentales d'analyse chimique et applications. Methodes chromatographiques, electrophoreses et methodes spectrales. Ed. Tec & Doc, Ed. Medicales Internationales, Londres-Paris-NewYork, 306p.

Butterman W., Brown R. (2004). Mineral Commodity Profiles: Selenium para U. S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey.

Cairns M. J., Borrmann T., Holl W. H., Johnston J. H. (2006). A study of the uptake of copper ions by nanostructured calcium silicate. *Microporous and Mesoporous Materials* 95, 126-134.

Canton S. , Van Derveer W. (1997). Selenium sediment toxicity thresholds and derivation of water quality criteria for freshwater biota of western streams, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Volume 16, Issue 6.

Cases J.M. (1968). Les phenomenes physico-chimiques a l'interfase. Application au procede de la flottation, *Scieces de la Terre, Memoire No 13*, 120 pages, Nancy, France.

Chan Y., Kuan W., Chen T., Wanga M. (2009), Adsorption mechanism of selenate and selenite on the binary oxide systems.

Chen J., Thomas J., Taylor H., Jennings H. (2004). Solubility and structure of calcium silicate hydrate.

Coleman L., Bragg L.J., Finkelman R.B. (1993). Distribution and mode of occurrence of selenium in US coals

Cornell R., Schwertmann U. (1996). *The Iron Oxides, Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*. Weinheim: VCH.

Cotton F., Wilkinson G. (1988). 5th Ed., *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons Inc.

Coughlin R.W., Ezra F.S. (1968). Role of Surface Acidity in the Adsorption of Organic Pollutants on the Surface of Carbon, *Environ. Sci. Technol.* 2 (4), 291-297.

Cowan C.E. (1988). Review of Selenium Thermodynamic Data, EPRI Report EA – 5655. Electric Power Research Institute.

Crittenden J.C., Sanonraj S., Bulloch J.L., Hand D.W., Rogers T.N., Speth T.F., Ulmer M. (1999). Correlation of Aqueous-Phase Adsorption Isotherms, *Environ. Sci. Technol.* 33, 2926-2933.

Denizli A., Say R., Arica Y. (2000). *Separation and Purification Technology*.

Dhillon K., Dhillon S. (1999). Adsorption–desorption reactions of selenium in some soils of India.

Dreher G.B., Finkelman R.B. (1992). Selenium mobilization in a surface coal mine, Powder River Basin, Wyoming, U.S.A.

Dukhin S.S., Krezstchmar G., Miller R. (1995). *Dynamics of Adsorption at Liquid Interfaces: Theory, Experiment, Application* (Amsterdam: Elsevier).

Dyer L., Fawell P.D., Newman O.M.G., Richmond W.R. (2010). Synthesis and characterisation of ferrihydrite/silica co-precipitates. *J. Colloid and Interface Science* 348, 65-70.

Elrashidi M., Adriano D., Workman S., Linsay W.L. (1987). Chemical equilibria of selenium in soils. A theoretical development. *Soil Sci.* 144.

EPRI. (1991). *Selenium Biogeochemistry in Reservoirs. Volume 1: Time Series and Mass Balance Results*. EPRI EN-7281. Vol. 1, Project 2020-1.

EPRI. (1980). *Adsorption/Coprecipitation of Trace Elements From Water With Iron Oxyhydroxide*.

Farmer V.C. (1974). *The infrared spectra of minerals*. Mineralogical Society Monograph 4. Adlard and Son Ltd., at the Bartholomew Press, Dorking, Surrey.

Faust S.D., Aly. O. M. (1987). *Adsorption processes for water treatment*. Butterworth Publishers, Stoneham.

Fogler H.S. (2006). *Elements of Chemical Reaction Engineering, 4th Ed.*, Prentice Hall Professional Technical Reference, 1088 pp.

Fonseca C. (2009). “Estudio de la extracción de Cu(ii) y Zn(ii) desde soluciones acuosas ácidas mediante el empleo de membranas líquidas emulsificadas, microencapsulación de extractantes y silicatos de calcio nanoestructurados”. Tesis para optar al título de doctor en química. Universidad de Chile.

Garman S., Luxton T., Eick M. (2004). Kinetics of Chromate Adsorption on Goethite in the Presence of Sorbed Silicic Acid.

Gebelein C.G., Carraher C.E. (1985). *Bioreactive polymeric systems: An overview*, Plenum Press, 675 pp.

Golder Associates. (2009). Literature review of treatment technologies to remove Selenium from mining influenced water.

Greenwood N.N., Earnshaw A. (1984). Chemistry of the Elements., Pergamon Press, Oxford.

Gregg SS., Sing K. (1982). Adsorption, Surface Area and Porosity. 2. Auflage, Academic Press, London 1982.

Gunnarsson M. (2002). Surface Complexation at the Iron Oxide/Water Interface Experimental Investigations and Theoretical Developments.

Hameed B.H., Mahmoud D.K., Ahmad A.L. (2008). Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (Cocos nucifera) bunch waste.

Haworth A. (1990). Advances in Colloid and Interface Science.

Hayes K., Roes A., Brown G., Hodgson K., Leckie J., Parks G. (1987). In: Situ x-ray absorption study of surface complexes: Se oxyanions on alpha FeOOH. Science. 238:783-86.

Ho Y. (1995). Adsorption of heavy metals from waste streams by peat. Ph.D. thesis, University of Birmingham, Birmingham, UK.

Ho Y., McKay G. (1998a). A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. Process Safety and Environmental Protection.

Ho Y., McKay G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes.

Hoffman J.E. (1984). Recovery of selenium from electrolytic copper refinery slimes.

James R. y Parks G. (1982). Surface and Colloid Science Vol. 12. New York: Plenum.

Johnston J., Borrmann T., Rankin D., Cairns M., Grindrod J. E., Mcfarlane A. (2008). Nano-structured composite calcium silicate and some novel applications, Current Applied Physics, 8, 3-4, 504-507.

Karapetiantz M. (1978). Initiation a la theorie des phenomenes chimiques. Ed. MIR Moscou. 333 p.

King M. ASARCO, Inc. (1990). Telephone conversation with E. Rissmann on production of Selenium. February 8, 1990.

Kizilstein L., Shokhina O. (2001). Geochemistry of selenium in coal: environmental aspect. *Geokhimiya*.2001; 4:434-440.

Lagergren S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens*.

Langner B. E. (2007). Selenium and Selenium Compounds, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley and Sons.

Lemly A. D., Smith G. J. (1987). Aquatic cycling of selenium: Implications for fish and wildlife. *Fish and Wildlife Leaflet 12*. U. S. Department of the Interior, Fish and Wildlife Service, Washington, DC.

Llewellyn P.L., Schuth F., Grillet Y., Rouquerol F., Unger K.K. (1995). Water Sorption on Mesoporous Aluminosilicate MCM-41. *Langmuir* 11, 574-577.

Majzlan J., Navrotsky A., Schwertmann U. (2004). Thermodynamics of iron oxides: Part III. Enthalpies of formation and stability of ferrihydrite ( $\sim \text{Fe}(\text{OH})_3$ ), schwertmannite ( $\text{FeO}(\text{OH})_{3/4}(\text{SO}_4)_{1/8}$ ), and  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Marchant W., Dannenberg R., Brooks P. (1978). Selenium removal from acidic waste water using zinc reduction and lime neutralization. U.S. Bureau of Mines Report of Investigations #8312.

Martín-Martínez J. M. (1990). *Adsorción Física de Gases y Vapores por Carbones*.

Masscheleyn P., Delaune R., Patrick W. (1991). Arsenic and Selenium Chemistry as Affected by Sediment Redox Potential and pH.

McCloskey J., Twidwell L.G., Park B., Fallon M. (2008). Removal of Selenium Oxyanions from Industrial Scrubber Waters Utilizing Elemental Iron.

McGrew K., Murphy J.; Willians D. (1996). Selenium reduction via conventional water treatment. In: *Randol Gold Forum*, 1996, DENVER, CO.

Merrill D., Manzione M., Parker D., Petersen J., Crow W., Hobbs A. (1986). Field evaluation of as and Se removal by iron coprecipitation. *J. Water Pollution Control Federation*, 58(1) and *Env.Progress*, 6(2):82-9.

Michel F. , Ehm L., Antao S., Lee P., Chupas P., Liu G., Strongin D., Schoonen M., Phillips B., Parise J. (2007). The Structure of Ferrihydrite, a Nanocrystalline Material.

MSE Technology Applications, Inc. (MSE). (2001). Final report – Selenium treatment/removal alternatives demonstration project. *Mine Waste Technology*



Program Activity III, Project 20, Report prepared for U.S. Environmental Protection Agency, National Energy Technology Laboratory.

Montes-Atenas G. (2004). Rôle de l'état de surface du fer métal sur le mécanisme et la cinétique de décomposition de colorants azoïques, PhD thesis, Institut Polytechnique de Lorraine (INPL), Nancy, France.

Montes-Atenas G., Valenzuela F., Montes S. (2014) The application of diffusion–reaction mixed model to assess the best experimental conditions for bark chemical activation to improve copper(II) ions adsorption, *Environ Earth Sci* (2014) 72:1625–1631.

Nolan P.S. (2000). Flue Gas Desulfurization Technologies for Coal-Fired Power Plants.

Oudar J. (1973). La chimie des surfaces, Presses Universitaires de France.

Ottewill R., Rochester C., Smith A. (2012). Adsorption from Solution, Academic Press Publishers.

Parida, K.M., B. Gorai, N. Das, S. Rao. (1997). Studies on ferric oxide hydroxides iii. Adsorption of selenite on different forms of iron oxyhydroxides, *J. Colloid Interface Science.* 185(2):355-62.

Pezzarosa B., Petruzelli G. (2001). Selenium contamination in soil: sorption and desorption processes.

Qiu H., Lv L., Pan B., Zhang Q., Zhang W., Zhang Q. (2009). Critical review in adsorption kinetic models.

Rosegrant L. y Fargo L. (1990). Final Best Demonstrated Available Technology (BDAT) background document for K031, K084, K101, K102, characteristic as wastes (D004), characteristic Se wastes (D010), and P and U wastes containing As and Se listing Constituents. EPA/530/SW-90/059A, USEPA, 124 p.

Rosenfeld I., Beath O. (1964). Selenium, geobotany, biochemistry, toxicity and nutrition. New York, NY, Academic Press.

Rovira M., Giménez J., Martínez M., Martínez-Lladó X., de Pablo J., Martí V., Duro L. (2008). Sorption of Selenium(IV) and Selenium(VI) onto natural iron oxides: Goethite and hematite.

Russell J. (1979). Infrared spectroscopy of ferrihydrite: Evidence for the presence of structural hydroxyl groups.

Rudzinski W., Charmas R., Borowiecki T. (1996). Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents Studies in Surface Science and Catalysis. Amsterdam: Elsevier.

Rudzinski W., Everett D. (1991). Adsorption of gases in heterogeneous surfaces. Academic Press, 617pp.

Sahu A., Srivastava V., Mall I., Latave D. (2008). Adsorption of Furfural from Aqueous Solution onto Activated Carbon: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Study.

Salmi T., Mikkola J.-P., Warna J. (2011). Chemical reaction engineering and reactor technology, CRC Press, Taylor and Francis Group LLC, 604 pp.

Sandy T. and DiSante C. (2010). Review of Available Technologies for the Removal of Selenium from Water, Prepared for the North American Metals Council.

Schindler P., Furst B., Dick R., and Wolf P.U. (1976). Ligand properties of surface silanol groups. I. Surface complex formation with  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ , and  $\text{Pb}^{+2}$ . J. Colloid Interface Sci. 55:469-475.

Schwertmann U., Cornell R. (1991). Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization. VCH Publishers Inc. New York

Smith S. , Pitcher H., Wigley T. (2005). Future Sulfur Dioxide Emissions.

Sobolewski A. (2005). Treatment Options for Selenium at Northern Mines, Prepared for Alberta Environment Water Research Users Group Edmonton.

Sobolewski A. (2013). Evaluation of Treatment Options to Reduce Water-Borne Selenium at Coal Mines in West-Central Alberta, Prepared for Alberta Environment Water Research Users Group Edmonton.

Somasundaran P. (1980). Fine Particles Processing: Proceedings of the International Symposium on Fine Particles Processing, Las Vegas, Nevada, February 24-28, 1980, New York, N.Y.: American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers.

Somasundaran P., Mehta S., Yu X., Krishnakumar S. (2008). Handbook of Surface and Colloid Chemistry, Third Edition, Colloid Systems and Interfaces Stability of Dispersions through Polymer and Surfactant Adsorption, chapter 6.

Southam D. C., Lewis T. W., Mcfarlane A. J., Borrmann T. , Johnston J. H. (2008). Calcium–phosphorus interactions at a nano-structured silicate surface, Journal of Colloid and Interface Science, 319, 2, 489-497.

Sposito G., Buffle J., Van Leeuwen HP. (1992). Environmental Particles Vol. 1. Boca Raton, FL: Lewis.

Stumm W. (1992). Chemistry of the Solid–Water Interfase. Processes at the Mineral–Water and Particle–Water Interfase in Natural Systems. New York: Wiley.

Stumm, W., C.P. Huang, S.R. Jenkins. (1970). Specific chemical interaction affecting the stability of dispersed systems. *Croat. Chem. Acta* 42:223-245.

Subramanian K. N., Nissen N. C., Illis A. , Thomas J. A. (1978). Recovery of Selenium from Copper Anode Slimes.

Tarin P. (2006). Ph. D. Thesis, Distribution, speciation and geochemistry of selenium contaminated marine sediments – Port Kembla Harbour. University of Wollongong, New South Wales, Australia.

Tombácz E. (2001). Adsorption, Theory, Modeling and Analysis. Cap. 12, Marcel Dekker.

Trussell R., Trussell A., Kraft P. (1980). Selenium removal from groundwater using activated alumina. EPA-600/12-80-153, USEPA, Washington, DC.

Tsubaki H., Saito T., Murakami T. (2012). Size distribution of ferrihydrite aggregate and its implication for metal adsorption and transport.

Twidwell L., McClosky J., Miranda P., Gale M. (1999). Technologies and potential technologies for removing selenium from process and mine wastewater. Montana Tech, University of Montana.

Twidwell L.G., McCloskey J., Joyce H., Dahlgren E., Hadden A. (2004). Removal of Selenium Oxyanions from Mine Waters Utilizing Elemental Iron and Galvanically Coupled Metals

Valenzuela F., Basualto C., Sapag J., Ide V., Luis N., Narvaéz N., Yañez S., Borrmann T. (2013). Adsorption Of Pollutant Ions From Residual Aqueous Solutions Onto Nano-Structured Calcium Silicate.

Ventura A., Corrêa dos Santos R., Santos Sobral L., Nogueira Bard G. (2006). Estado da arte dos processos físico-químicos de remoção de selênio de efluentes industriais, CETEM/MCT.

Vergara P. (2015). Diseño conceptual de un proceso industrial para la remoción de metales pesados presentes en riles mineros mediante el uso de bioadsorbentes. Memoria para optar al título de Ingeniera Civil Química. Universidad de Chile.

Villieras F., Cases J.M., Francois M., Michot L.J., Thomas F. (1992). Texture and surface energetic heterogeneity of solids from modeling of low pressure gas adsorption isotherms. *Langmuir* 8, 1789–1795.

Wang Q., Zhang J.P., Smith T. R., Hurst W. E., Sulpizio T. (2005). An electrokinetic study on a synthetic adsorbent of crystalline calcium silicate hydrate and its mechanism of endotoxin removal.

Wang M., Chen H. (2003). Forms and distribution of Selenium at different depths and among particle size fractions of three different Taiwan soils.

Weber W., Morris J. (1963). Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution.

WSPA. (1995). Se removal technology study - final report. Western States Petroleum Association, Final Report, Concord, CA.

Wolberg G., Alfy I. (1999). Monotonic cubic spline interpolation, Computer Graphics International, 1999. Proceedings, 188-195.

Yudovich Y.E., Ketris M.P. (2006). Selenium in coal: a review. Int. J. Coal Geol., 67.

Yang G., Wang S., Zhou R., Sun S. (1983). Endemic selenium intoxication of humans in China. American Journal of Clinical Nutrition, 37:872-881.

Yu J., Park M., Kim J. (2002). Solubilities of synthetic schwertmannite and ferrihydrite.

Yuan J. R. (1983). Adsorption of Arsenic and Selenium on Activated Alumina, ASCE, Environmental Engineering. Division Specialty Conference.

Zhang P., Sparks D.L. (1990). Kinetics of selenate and selenite adsorption/desorption at the goethite/water interface. Environ. Sci. Technol 24, 1848-1856.

Zhao J., Huggins F., Feng Z., Huffman G. (1994). Ferrihydrite: surface structure and its effects on phase transformation.

## ANEXOS

### *ANEXO 1. Preparación de las muestras para absorbancia UV - visible de Selenio.*

La metodología utilizada es la siguiente:

- Se preparan cuatro vasos precipitados con 70 mL de agua destilada.
- Se añade a cada uno de los vasos, cada uno de los cuatro diferentes sustratos utilizados en las experiencias de adsorción, es decir, 0,7 g de Ferrihidrita; 0,7g de CaSil, 1,01 g de Fh-CP, y 0,90 g de Fh – CaSil, respectivamente.
- Se ajusta cada uno de los vasos al pH óptimo de adsorción de Selenio cada uno de los sustratos, con  $H_2SO_4$  y KOH diluido, utilizando pH-iméetro electrónico y agitador magnético.
- Se filtra cada una de las soluciones, en kitasato con papel filtro Whatman 42, conectado a bomba de vacío.
- La solución filtrada es dispuesta en vaso precipitado, donde se extraen 9 mL con pipeta graduada.
- Con pipeta de precisión se extrae 1mL de la solución Selenio patrón de 1.000 mg/L, y se mezcla con los 9 mL de la solución filtrada en el punto anterior, en frasco de muestra. Se agita el conjunto, y se rotula como patrón 100 ppm-“nombre sustrato”, para cada uno de los sustratos.
- Con pipeta de precisión se extrae 1 mL de la solución anterior, se dispone con 9 mL de la solución filtrada originalmente. Se agita el conjunto, y se rotula como patrón 10 ppm-“nombre sustrato”, para cada uno de los sustratos.
- Con pipeta de precisión se extrae 1 mL de la solución anterior, se dispone con 9 mL de la solución filtrada originalmente. Se agita el conjunto, y se rotula como patrón 1 ppm-“nombre sustrato”, para cada uno de los sustratos.
- Con pipeta de precisión se extrae 1 mL de la solución anterior, se dispone con 9 mL de la solución filtrada originalmente. Se agita el conjunto, y se rotula como patrón 0,1 ppm-“nombre sustrato”, para cada uno de los sustratos.
- Con pipeta de precisión se extrae 1 mL de la solución anterior, se dispone con 9 mL de la solución filtrada originalmente. Se agita el conjunto, y se rotula como patrón 0,01 ppm-“nombre sustrato”, para cada uno de los sustratos.

La metodología para tratar las muestras en el espectrofotómetro UV visible, es la siguiente:

- Se lava con agua destilada una de las cubetas disponibles para los análisis; cuidadosamente se seca con papel suave las caras no opacas.
- Se llena con agua destilada la cubeta, al menos sobre la mitad de su capacidad, y se obtiene la línea basal para las futuras mediciones. Se deja esta cubeta disponible durante todas las mediciones, disponible sólo para obtener la línea basal.
- Se lava con agua destilada otra de las cubetas; cuidadosamente se seca con papel suave las caras no opacas. Se llena con una de las soluciones denominada como patrón obtenidas en el apartado anterior.
- Se toma el espectro de absorción en el rango UV - visible, de longitud de onda entre 190 a 850 nm.
- Se guardan los datos del espectro en el equipo; se desecha la muestra y se lava la cubeta de la misma manera en que se realizó anteriormente, dejándola disponible para una nueva lectura.

*ANEXO 2. Procedimiento experimental de muestreo y de manejo de sólidos para experiencias de termodinámica.*

- Se toma muestra de 10 ml a Solución Fuerte (procurando no tomar sólidos) con pipeta graduada.
- Se pesa papel filtro seco Whatman 42, que se utilizará en kitasato.
- Se filtra solución fuerte al menos 3 veces en kitasato conectada a bomba de vacío, hasta no observar sólidos.
- Se mide volumen de la solución débil con probeta graduada.
- Se toma muestra de 10 mL con pipeta graduada.
- Se pesa el conjunto de papel filtro y sólido húmedo.
- Se seca en Horno a 50 °C el conjunto papel – sólido, por al menos 24 horas.
- Se pesa el conjunto papel filtro y sólido seco.

*ANEXO 3. Detalle de curvas de calibración UV para análisis de selenio.*

A continuación se exponen las tablas de concentración y absorbancia, con el respectivo sustrato que se contactó el agua utilizada para la preparación de las soluciones base de las curvas de calibración, para cada una de las ecuaciones utilizadas para la obtención de concentración de selenio en las muestras analizadas.

**Tabla 1.** Datos para concentración entre 1.000 y 100 mg/L para experiencias con CaSil

Sustrato	CaSil	
	Concentracion [mg/l]	Absorbancia
256	1000	1,000
	100	0,281
	10	0,175

$$\text{Log C} = -0,773\ln(\text{razón}) + 3,0541$$

**Tabla 2.** Datos para concentración entre 100 y 10 mg/L .

Sustrato	Fh Corteza	
	Concentracion [mg/l]	Absorbancia
241	1000	2,817
	100	2,751
	10	2,200

$$C = 11,803e^{0,0479(\text{razon})}$$

**Tabla 3.** Datos para concentración entre 10 y 1 mg/L para experiencias con CaSil

Sustrato	CaSil	
	Concentracion [mg/l]	Absorbancia
235	10	2,23
	1	0,866
	0,1	0,651
	0,01	0,623

$$\text{Log C} = -0,945\ln(\text{razon}) + 0,9727$$



**Tabla 4.** Datos para concentración entre 10 y 1 mg/L para experiencias con contenido de Fe.

Sustrato Longitud de Onda	Fh - CaSil	
	Concentracion [mg/l]	Absorbancia
393	10	0,026
	1	0,016
	0,1	0,016

$$\text{Log C} = -2,309 \ln (\text{razon}) + 0,7136$$

**Tabla 5.** Datos para concentración bajo 1 mg/L para experiencias con contenido de Fe.

Sustrato Longitud de Onda	Fh - CaSil	
	Concentracion	Absorbancia
293	1	0,117
	0,1	0,113
	0,01	0,108

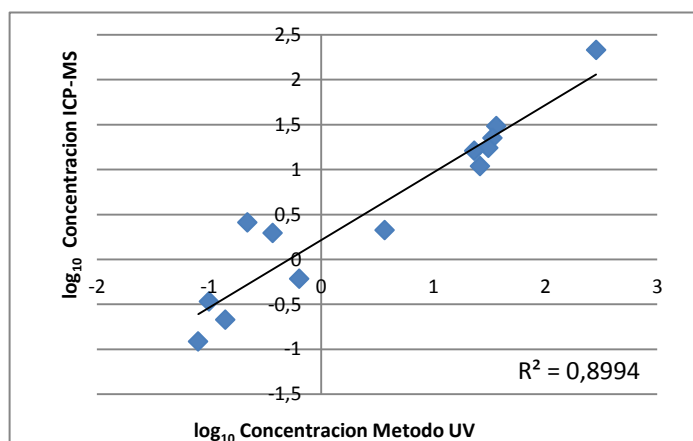
$$\text{Log C} = -3,379 \ln (\text{razon}) - 0,0549$$

**Tabla 6.** Datos para concentración bajo 1 mg/L para experiencias con CaSil.

Sustrato Longitud de Onda	CaSil	
	Concentracion	Absorbancia
238	1	0,703
	0,1	0,593
	0,01	0,578

$$\text{Log C} = -0,2591 * \text{razon}^2 + 0,4348 \text{razon} - 0,1757$$

## Comparación resultados ICP-MS y método UV visible.



**Figura 1.** Logaritmo de concentraciones obtenidas bajo método UV-Visible propuesto e ICP-MS

Concentracion Se [mg/l]	
ICP - MS	UV
284,40	214,04
26,24	10,94
3,70	2,11
0,64	0,61
0,10	0,34
0,14	0,21
0,08	0,12
0,22	2,58
0,37	1,96
36,54	30,42
33,85	22,47
30,99	17,36
23,31	16,17

**Tabla 7.** Datos de Concentración de Se

**Tabla 8.** Errores Concentración de Selenio por método UV propuesto.

Errores Absolutos %

t min	1000				100				10				1			
	Concentración mg/L				Concentración mg/L				Concentración mg/L				Concentración mg/L			
	CaSil	Fh	Fh CaSi	Fh CP	CaSil	Fh	Fh CaSi	Fh CP	CaSil	Fh	Fh CaSi	Fh CP	CaSil	Fh	Fh CaSi	Fh CP
5	-82	-40	-61	-31	-65	-81	-66	-73	21	3	56	17	32	7	-9	20
10	-83	-53	-59	-66	-84	-78	-77	-54	46	49	17	41	38	17	-6	-6
15	-93	-63	-69	-65	-80	-56	-54	-48	47	3	41	43	40	18	-10	-7
30	-106	-45	-60	-74	-78	-48	-49	-38	39	-48	18	-46	40	-9	17	-10
Eq	-134	-37	-48	-56	-71	-89	45	-62	35	80	-243	15	42	73	38	77

Concentración Gráfica

t min	1000				100				10				1			
	Concentración mg/L				Concentración mg/L				Concentración mg/L				Concentración mg/L			
	CaSil	Fh	Fh CaSi	Fh CP	CaSil	Fh	Fh CaSi	Fh CP	CaSil	Fh	Fh CaSi	Fh CP	CaSil	Fh	Fh CaSi	Fh CP
5	800	110	60	100	82	55	81	38	3,16	2,50	2,30	2,10	0,53	0,32	0,56	0,10
10	770	90	55	75	48	40	45	26	2,00	1,00	2,10	0,93	0,42	0,18	0,04	0,04
15	750	50	53	70	45	27	26	25	1,95	0,75	0,93	0,90	0,40	0,1	0,01	1,8E-2
30	680	35	50	45	43	24	24,50	22	1,26	0,50	0,82	0,50	0,38	0,02	1E-3	1E-2
Eq	500	25	30	35	34	0,5	0,95	0,21	1,20	0,03	0,05	7E-4	0,35	5E-5	4,4E-4	5E-5

Concentración calculada  
mediante curva de  
calibración

t min	1000				100				10				1			
	Concentración mg/L				Concentración mg/L				Concentración mg/L				Concentración mg/L			
	CaSil	Fh	Fh CaSil	Fh CP	CaSil	Fh	Fh CaSil	Fh CP	CaSil	Fh	Fh CaSil	Fh CP	CaSil	Fh	Fh CaSil	Fh CP
5	438,6	78,4	37,3	76,6	49,7	30,4	48,8	21,94	4,0	2,6	5,17	2,54	0,78	0,34	0,52	0,125
10	420,8	59,0	34,6	45,1	26,0	22,5	25,4	16,9	3,7	1,96	2,54	1,58	0,68	0,21	3,8E-2	3,8E-2
15	389,4	30,7	31,4	42,4	25	17,4	16,9	16,9	3,7	0,77	1,58	1,58	0,66	0,12	9E-3	1,7E-2
30	329,8	24,1	31,3	25,9	24,1	16,2	16,4	15,94	2,1	0,34	0,99	0,34	0,64	0,02	2E-3	9E-3
Eq	214,0	18,2	20,2	22,5	19,9	0,26	1,71	0,13	1,85	0,13	0,02	8,3E-4	0,6	1,7E-4	7E-3	2E-4

#### *ANEXO 4. Metodología experimental de pruebas cinéticas.*

- Se preparan 1.360 mL (340 mL para cada uno de los sustratos en duplicado) de soluciones de 1, 10, 100 y 1.000 mg/L de Selenio cada una, utilizando el patrón de Selenio de 1.000 mg/L.
- Se ajustan las soluciones al pH óptimo de adsorción máxima de Selenio, encontrado en la experiencia anterior para cada uno de los sustratos.
- Se pesa en balanza digital 1,7 g de los sustratos CaSil y Fh, para cada una de las 8 experiencias relacionadas con éstos.
- Se pesa en balanza digital 2,16 g y 2,45 g de los sustratos Fh CaSil y Fh CP, respectivamente, para cada una de las 8 experiencias relacionadas con éstos.
- Se dispone en vaso precipitado 170 mL de cada una de las soluciones.
- Se dispone el sustrato junto con la solución para cada concentración / sustrato en agitador mecánico, a temperatura de 30 °C. Para evitar derrames se tapa el vaso precipitado con papel film y elástico.
- Se toman muestras de 7 mL cada una a los 5, 10, 15 y 30 min con pipeta graduada. La muestra es filtrada con papel Whatman 42, y guardada en frasco.

*ANEXO 5. Tabla de resultados de concentración de Selenio en pruebas para pH óptimo de adsorción.*

	Sustrato	CaSil	Fh	Fh - CaSil	Fh - CP
pH	MUESTRA	Se mg/L			
1	1 OPT-I	83,0	56,7	52,0	37,0
	1 OPT-II	83,0	53,0	62,1	33,0
	Promedio	83,0	54,9	57,0	35,0
	Desv. Estándar %	0,0	2,6	7,1	2,8
3	3 OPT-I	68,0	5,7	45,2	9,0
	3 OPT-II	69,0	14,0	40,1	5,0
	Promedio	68,5	9,9	42,6	7,0
	Desv. Estándar %	0,7	5,9	3,6	2,8
5	5 OPT-I	73,0	24,8	34,8	21,0
	5 OPT-II	73,0	41,4	35,2	33,0
	Promedio	73,0	33,1	35,0	27,0
	Desv. Estándar %	0,0	11,7	0,3	8,5
7	7 OPT-I	73,0	60,5	35,8	24,0
	7 OPT-II	71,0	35,0	39,7	39,0
	Promedio	72,0	47,8	37,8	31,5
	Desv. Estándar %	1,4	18,0	2,7	10,6

*ANEXO 6. Preparación de sustratos de corteza de pino y CaSil modificados con ferrihidrita.*

*1. Corteza de Pino modificada con ferrihidrita (Fh-CP).*

La preparación en este caso entregó un producto con dos secciones bien definidas. La primera se decantó en el fondo del vaso precipitado donde se ajustó el pH a 10 de la solución de 0,1 M de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  , y la segunda más liviana y que no decantó .

Luego del filtrado, lavado y secado ambos gupos se mantuvieron.

El primer gupo, luego del secado presentaba el siguiente aspecto:



**Figura 1.** Sección más densa del sustrato Fh-CP.

El segundo gupo, también luego del secado presentaba este aspecto:



**Figura 2.** Sección más liviana del sustrato Fh-CP.

De modo de homogeneizar el producto obtenido se juntaron las dos secciones y se molieron en mortero manual. Posteriormente, se sometió el conjunto a la técnica de roleo y cuarteo. Luego una fracción fue tratada en un micro riffler rotatorio vibrador de aluminio de 8 tubos de ensayo, (seleccionando y cortando alternadamente 2 tubos, hasta lograr dos muestras de 2 g cada una).

La idea detrás de la obtención de dos muestras, es que dada la heterogeneidad inicial del producto, tener al menos dos datos sobre el porcentaje de hierro presente en éste. También se enviaron las muestras a absorción atómica.

El resultado fue satisfactorio ya que los resultados de ambas muestras fueron similares, 15,24% y 14,93% respectivamente. La Tabla 1 presenta el balance de masa y de Hierro de la experiencia:

**Tabla 1.** Balance de masa y Hierro de la síntesis del sustrato Fh-CP.

masa CP	g	40,00
masa $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	g	160,61
masa Fe Inicial	g	21,65
masa total Final	g	80,84
masa Fe Final	g	12,195
Fe	%	15,09
Recuperación Fe	%	56,34
Recuperación masa	%	40,30

El balance considera como nulas las pérdidas de corteza de Pino.



Para efecto de la rotulación de las muestras en las experiencias desarrolladas este sustrato se denominó como “Fh-CP”.

## 2. Silicato de Calcio modificada con ferrihidrita (Fh-CaSil).

Al contrario que en el caso de la preparación en presencia de corteza, el sólido obtenido resultó uniforme. A continuación se presenta una fotografía del sustrato resultante luego del secado:



**Figura 3.** Fh – CaSil previo a molienda del sustrato.

De todos modos se extrajo una muestra siguiendo la metodología anterior. El porcentaje de hierro obtenido fue de 17,09%.

La Tabla 2 presenta el balance de masa y de Hierro de la experiencia:

**Tabla 2.** Balance de masa y Hierro de la síntesis del sustrato Fh-CaSil.

masa CaSil	g	35,00
masa		
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *9H <sub>2</sub> O	g	141,40
masa Fe Inicial	g	19,06
masa total Final	g	78,11
masa Fe Final	g	13,35
Fe	%	17,09
Recuperación Fe	%	70,05
Recuperación		
masa	%	44,28

El balance considera como nulas las pérdidas de silicato de calcio nanoestructurado.

Para efecto de la rotulación de las muestras en las experiencias desarrolladas este sustrato se denominó como “Fh-CaSil”.

Por último, un balance de Hierro que considere los resultados de ambas síntesis desarrolladas en este anexo, entrega una pérdida de 37,25%, provocado básicamente por la finura del óxi-hidróxido.

*ANEXO 7. Datos de Ajuste para Isoterma de Freundlich.*

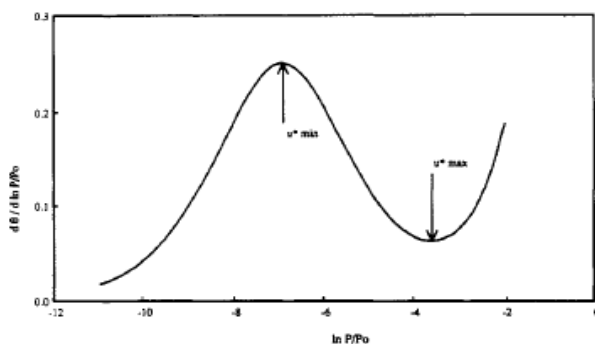
**Tabla 1.** Datos para gráficas del modelo de isotermas de adsorción Freundlich.

Co mg Se/L	CaSil		Fh		Fh CaSil		Fh CP	
	ln (qe)	ln (Ce)	ln (qe)	ln (Ce)	ln (qe)	ln (Ce)	ln (qe)	ln (Ce)
1000	4,364	5,366	4,587	2,904	4,345	3,007	4,217	3,112
100	2,080	2,392	2,300	- 1,332	2,046	0,539	1,936	- 2,042
10	- 0,204	0,747	- 0,013	- 2,042	- 0,241	-4,198	- 0,366	- 7,098
1	- 3,244	-0,494	- 2,303	- 8,674	- 2,543	- 7,256	- 2,668	- 8,517

*ANEXO 8. Obtención de parámetros de isoterma BET mediante*

Para la curva BET se realiza un análisis similar al que se realizó con los datos de adsorción de selenito, con el que se puede cotejar con la constante energética C de la isoterma obtenida desde el ajuste directo de los datos experimentales y el que se obtiene mediante DIS.

La forma gráfica de la isoterma bajo el método DIS planteada por Villiéras et al (1992) es la siguiente:



**Figura 1.** Derivada Teórica de la isoterma de adsorción de BET (Villiéras et al. 1992).

La forma de la isoterma obtenida desde la adsorción de nitrógeno sobre la ferrihidrita coincide con la señalada. Luego es posible obtener la constante energética C, según lo señalado en el apartado 3.2.4. El resultado y la comparación respecto a su cálculo directo desde el ajuste a los datos experimentales, presentada en la sección 2.2 del presente capítulo se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 1.** Parámetro C de Isoterma BET por DIS y por ajuste de datos experimentales.

	Fh
u peak	
max	-5,02
C (DIS)	161,240
C (BET)	167,044
Diferencia	-3,5%

Por lo tanto bajo ambos métodos se obtiene un resultado similar.

Por otra parte, la forma de la isoterma de adsorción de nitrógeno sobre el adsorbente Fh CP coincide con la teórica de la BET señalada por Villiéras et al (1992), por lo que es posible obtener el parámetro energético C. A continuación los resultados:

**Tabla 2.** Parámetro C de Isoterma BET por DIS y por ajuste de datos experimentales.

	Fh CP
u peak	
max	-4,55
C (DIS)	104,197
C (BET)	106,855
Diferencia	-2,5%

En este caso también los resultados son similares.

*ANEXO 9. Aplicación Spline Cubico a datos de adsorción de nitrógeno.*

Se utilizó el complemento de EXCEL SRS-1, que permite realizar interpolar y extrapolar datos, para los datos de volumen adsorbido versus presión relativa de los adsorbentes ferrihidrita y Fh-CP.

**i.- Ferrihidrita.**

**Tabla 2.** Datos Experimentales y Calculados por Ajuste de Modelo BET para adsorción de N<sub>2</sub> sobre Fh.

Datos Experimentales		Datos considerados		Resultados	
P/Po	Volumen cc	P/Po	Volumen cc	Volumen spline cc	error absoluto %
0,016	47,057	0,016	47,057	47,057	0,0
0,026	50,066	0,026	50,066	50,066	0,0
0,057	56,277	0,057	56,277	56,277	0,0
0,078	59,466	0,650	91,489	58,828	1,1
0,096	61,661			60,815	1,4
0,119	64,232			63,343	1,4
0,141	66,350			65,546	1,2
0,158	67,984			67,319	1,0
0,179	69,808			69,344	0,7
0,199	71,359			71,133	0,3
0,250	75,145			75,477	0,4
0,298	78,272			79,127	1,1
0,348	81,073			82,390	1,6
0,403	83,654			85,413	2,1
0,453	85,704			87,618	2,2
0,495	87,248			89,100	2,1
0,547	89,107			90,437	1,5
0,596	90,450			91,197	0,8
0,650	91,489			91,489	0,0

**ii.- Corteza de Pino modificada con ferrihidrita.**

**Tabla 2.** Datos Experimentales y Calculados por Ajuste de Modelo BET para adsorción de N<sub>2</sub> sobre Fh-CP.

Datos Experimentales		Datos considerados		Resultados	
P/Po	Volumen cc	P/Po	Volumen cc	Volumen spline cc	error absoluto
0,020	12,724	0,020	12,724	12,724	0,0
0,030	13,605	0,030	13,605	13,605	0,0
0,061	15,353	0,061	15,353	15,353	0,0
0,080	16,183	0,653	26,593	16,059	0,8
0,096	16,834			16,671	1,0
0,120	17,636			17,490	0,8
0,141	18,282			18,190	0,5
0,157	18,750			18,716	0,2
0,177	19,302			19,349	0,2
0,197	19,794			19,933	0,7
0,254	21,100			21,495	1,9
0,300	22,028			22,600	2,6
0,348	22,910			23,621	3,1
0,403	23,786			24,588	3,4
0,447	24,441			25,234	3,2
0,499	25,111			25,835	2,9
0,549	25,668			26,243	2,2
0,598	26,161			26,495	1,3
0,653	26,593			26,593	0,0

*ANEXO 10. Concentración de Selenio en las experiencias cinéticas.*

**Tabla 1.** Concentración de Selenio en función del tiempo.

tiempo min	Concentración mg/L			
	CaSil	Fh	Fh- CaSil	Fh-CP
0	0	0	0	0
5	438,6	78,40	37,26	76,60
10	420,8	59,02	34,63	45,13
15	389,4	30,73	31,44	42,38
30	329,8	24,13	31,26	25,92

Concentración Inicial : 1.000 mg/L

tiempo min	Concentración mg/L			
	CaSil	Fh	Fh- CaSil	Fh-CP
0	0	0	0	0
5	4,00	2,58	5,17	2,54
10	3,68	1,96	2,54	1,58
15	3,66	0,77	1,58	1,58
30	2,08	0,34	0,99	0,34

Concentración Inicial : 10 mg/L

tiempo min	Concentración mg/L			
	CaSil	Fh	Fh- CaSil	Fh-CP
0	0	0	0	0
5	49,67	30,42	48,77	21,94
10	26,04	22,47	25,40	16,90
15	24,95	17,36	16,90	16,90
30	24,13	16,17	16,42	15,94

Concentración Inicial : 100 mg/L

tiempo min	Concentración mg/L			
	CaSil	Fh	Fh- CaSil	Fh-CP
0	0	0	0	0
5	0,78	0,341	0,516	0,125
10	0,68	0,213	0,038	0,038
15	0,66	0,122	0,009	0,017
30	0,64	0,016	0,002	0,009

Concentración Inicial : 1 mg/L