



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA CIVIL

EFFECTO DE LA VEGETACIÓN Y LA CARGA SUPERFICIAL EN LA
DISTRIBUCIÓN DE TIEMPOS DE RETENCIÓN DE HUMEDALES
ARTIFICIALES PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL

JAVIER ANDRÉS FUENTEALBA GODOY

PROFESORA GUÍA:
KATHERINE LIZAMA ALLENDE

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
CÉSAR PASTÉN PUCHI
FRANCISCO SUÁREZ POCH

SANTIAGO DE CHILE
2017

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR
AL TÍTULO DE: Ingeniero civil
POR: Javier Andrés Fuentealba Godoy
FECHA: Marzo 2017
PROFESORA GUÍA: Katherine Lizama Allende

EFFECTO DE LA VEGETACIÓN Y LA CARGA SUPERFICIAL EN LA DISTRIBUCIÓN DE TIEMPOS DE RETENCIÓN DE HUMEDALES ARTIFICIALES PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO

Recientemente, los sistemas de tratamiento natural conocidos como humedales artificiales se han convertido en una alternativa real para el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico, con menores costos y de manera más sustentable que los sistemas tradicionales. Sin embargo, al ser una aplicación relativamente nueva, es necesario ampliar el conocimiento general del funcionamiento de estos sistemas. Diversos estudios hablan de la importancia de conocer y caracterizar el régimen hidráulico en un humedal, lo que permite mejorar los diseños y las tasas de remoción de contaminantes.

El objetivo del estudio fue determinar el efecto que tienen la carga superficial y la presencia de vegetación en la distribución de tiempos de retención y la remoción de arsénico en un sistema de humedales artificiales a escala de laboratorio. Se construyó una instalación experimental con seis celdas de acrílico de $60 \times 20 \times 20$ cm (largo, ancho y alto) que emplean zeolita clinoptilolita como medio de soporte. Para determinar el efecto de la vegetación tres fueron plantadas con *Phragmites Australis*. Se desarrolló un procedimiento que permite realizar una prueba de trazador midiendo la conductividad eléctrica del efluente, la complejidad de ésta radica en que la zeolita es un medio reactivo. De esta prueba se obtuvieron parámetros hidrodinámicos que permitieron realizar comparaciones entre experimentos (velocidad media, distribución de tiempos de retención, coeficiente de dispersión, Pe y Re). Posteriormente, se hizo circular por las celdas agua contaminada con una calidad representativa del Río Azufre (XV Región, Chile), y se midieron parámetros in situ (pH, OD, ORP y conductividad eléctrica) y concentraciones de As y Fe en el efluente.

Los resultados indican que las celdas presentaron un tiempo de retención medido mayor al nominal, indicativo de ineficiencia hidráulica. La presencia de vegetación provoca tiempos de retención promedio 31% menores respecto a una celda sin plantas. También se verificó que mayores cargas hidráulicas generan una mayor diferencia entre tiempos de retención real y nominal, por ejemplo, al usar una carga de 20 mm/d los tiempos observados son un 21% menores que al usar una carga de 80 mm/d. Respecto de la remoción de contaminantes, se observó que el As y Fe fueron removidos eficientemente del agua, teniendo concentraciones, en prácticamente todos los casos, menores a los límites de detección. No se encontró influencia de la vegetación en la remoción de As y Fe . Finalmente se midió y estudió el efecto de la evaporación y evapotranspiración, encontrándose que considerar estos factores ambientales afecta de manera importante los cálculos de tiempos de retención y en menor medida las tasas de remoción de contaminantes.

A mis padres.

Agradecimientos

Estar escribiendo esto significa que la U llega a su fin, lo cual me llena de alegría, pero a la vez de nostalgia, por todo lo vivido hasta este punto...me tomé mi tiempo. Agradezco a mi familia, especialmente a mis padres, quienes siempre han estado presentes entregando cariño y enseñanzas, y han trabajado incansablemente para que esto sea posible, también a mi hermano por la buena onda y el apañe en todas. Me han dejado la vara muy alta para cuando quiera formar una familia, son un verdadero ejemplo a seguir.

Esto también va para mis amigos de la vida, LA CLAIKA, especialmente al Hugo, Kuki, Sid, Judio, Pelao, Concha y Shiki, por todo lo que hemos pasado: viajes, carretes, mochas, consumos varios y un largo etc. Queda mucha vida aún y seguiremos dando cara. También debo mencionar a la Universidad, por enseñarme, además de ecuaciones marcianas que no sirven de nada, a abrir la mente facha que traía del colegio, pero sobre todo, por la gente que acá conocí. Los que están desde el primer día: la gloriosa BH, especialmente al Rey, Mono, Klos, Maus, Miguel, Nacho Garay, Rupert y Papaya, con los que siempre hubo tiempo para estudiar, bacilar, pichanguear, reírse de los demás y de nosotros, y hablar cuanta estupidez se cruzara por nuestra mente. Al entrar a civil conocía dos pelagatos, pero rápidamente se formó un gran grupo de amigos, los CiBilis, con los que sorteamos las dificultades de la carrera a punta de chelas y organizando asados por cualquier acontecimiento sin importancia. De acá tengo que destacar al Jaque, Caleb y Ramiro, por apañar a todas. En hidráulica por primera vez aprendí cosas que realmente me gustaban (aguante el agüita), y además, pude conocer pude conocer otro puñado de personas que hicieron que la estadía en el tercer piso fuera de los mejores momentos de la carrera: al Seba, Enzo, Michelle, Pauli, Poto, Caro, Perro Vega y Caichá, gracias por no darse color y apañar siempre que se podía, no cambien. En hidráulica también tuve la suerte de conocer a la Javi: me alegro de habernos encontrado, gracias por haber estado en esta etapa, por las risas, el amor, los trekkings y las aventuras que hemos vivido, ojalá sean muchas más. A los personajes, muchas veces invisibles para la U, pero que hacen que todo funcione: la Jaqui, la Vivi, Don Manuel y JD, que además de brindarme su ayuda profesional, siempre hubo tiempo para conversar y echar la talla, son muy buenas personas y me alegro de haberlos conocido. Los que se me olvidan, no se enojen, pero es tarde y tengo que entregar.

Agradezco a mi profesora guía Katherine Lizama, no porque esté obligado a hacerlo, sino porque siempre me recibió y ayudó cuando se lo pedí, invirtiendo mucho tiempo para que todo saliera bien, por ello la considero muy buena profe. También agradezco a los profesores César Pastén y Francisco Suárez por las correcciones y aportes finales al trabajo.

Agradezco a CONICYT que mediante el proyecto Fondecyt 11150401 otorgó el financiamiento para este trabajo. También agradezco al Centro de Excelencia en Geotermia de los Andes (FONDAP project no. 15090013) y al Departamento de Geología de la Universidad de Chile por los análisis químicos realizados.

Tabla de Contenido

1	Introducción	1
1.1	Motivación	1
1.2	Objetivos	2
1.2.1	General	2
1.2.2	Específicos	2
1.3	Estructura de la memoria	3
2	Revisión bibliográfica	4
2.1	Humedales naturales y artificiales	4
2.2	El arsénico	5
2.2.1	El arsénico como contaminante	5
2.2.2	Química del arsénico	6
2.3	Tratamiento de aguas contaminadas con As	8
2.3.1	Tratamiento convencional	8
2.3.2	Tratamiento con humedales artificiales	9
2.4	Hidráulica de humedales artificiales	10
2.4.1	Factores que afectan la hidráulica de un HSSF	11
2.4.2	Pruebas con trazadores	13
2.4.3	Tiempo de retención hidráulico y otros parámetros	14
3	Metodología	17
3.1	Montaje experimental	17
3.1.1	Material de soporte	17
3.1.2	Sistema de humedales artificiales	21
3.2	Pruebas de trazador	24
3.2.1	Ensayos batch	24
3.2.2	Curvas de concentración	25
3.2.3	Procedimiento de las pruebas de trazador	26
3.2.4	Análisis de muestras	29
3.3	Remoción de arsénico y hierro	30
3.3.1	Caso de estudio	30
3.3.2	Preparación del agua sintética	31
3.3.3	Operación del sistema y toma de muestras	32
3.4	Cuantificación de la evapotranspiración y su efecto en las pruebas realizadas	34
4	Resultados y análisis	37
4.1	Ensayo batch	37
4.2	Pruebas de trazador	39

4.2.1	Iones principales en el agua potable	39
4.2.2	Curvas de concentración	40
4.2.3	Parámetros hidrodinámicos	42
4.2.4	Efecto de la vegetación	50
4.2.5	Efecto de la carga superficial	54
4.3	Remoción de arsénico	57
4.3.1	Medición de parámetros in situ	57
4.3.2	Remoción de As Y Fe	59
4.3.3	Cambios observados in situ	61
4.4	Mediciones y cálculo de la evapotranspiración	64
5	Conclusiones y recomendaciones	68
5.1	Medición de tiempos de retención y diferencias encontradas	68
5.2	Pruebas de remoción de arsénico y hierro	69
5.3	Efecto de la evapotranspiración	70
5.4	Comentarios y recomendaciones	70
	Bibliografía	71
	Anexo	76
	A Pruebas de trazador	77
	B Pruebas de remoción	84

Índice de Figuras

2.1	Ejemplo de un humedal de tipo HSSF (Kadlec & Wallace, 2008).	5
2.2	Principales rutas de transformación del arsénico en humedales artificiales. En negrita las que se consideran más importantes (Lizama <i>et al.</i> , 2011).	8
2.3	Esquemas de reactores ideales (τ es el tiempo de retención del reactor, definido en 2.4.3). a) Contaminante moviéndose en un reactor de flujo pistón. b) Gráfico de concentración vs tiempo en reactor de flujo pistón. c) Esquema de reactor de mezcla completa. d) Gráfico de concentración vs tiempo en reactor de mezcla completa. Adaptado de Kadlec & Wallace (2008).	10
2.4	Esquema de un flujo real. a) Vista en planta de la pluma de dispersión de una prueba de trazador generada en el programa GMS (Aquaveo). b) Arriba se ve un esquema de flujo arbitrario y abajo el gráfico de concentración vs tiempo adimensional de un reactor "real". Adaptado de Kadlec & Wallace (2008) (a) y Levenspiel (1999) (b).	11
2.5	Balance hídrico en un HSSF. ET corresponde a la evapotranspiración, P es la precipitación, I son las pérdidas por filtraciones, Q_i y Q_s son los caudales de entrada y salida, respectivamente. $h(x)$ es la altura del nivel freático. H_i y H_f corresponden a las alturas de agua inicial y final, respectivamente. W es el ancho del humedal y A_s su área superficial, k es la conductividad hidráulica, ε la porosidad, G_s la gravedad específica de los sólidos y γ el peso específico del material. Adaptado de Kadlec & Wallace (2008).	12
2.6	a) Evolución de la conductividad hidráulica vs el tiempo en un HSSF. b) Evolución de la porosidad vs el tiempo en un HSSF. Ambos gráficos muestran datos experimentales (McIntyre & Riha, 1991).	13
3.1	Curva granulométrica de la zeolita usada en el experimento.	19
3.2	Resultados y ajuste lineal del ensayo de conductividad hidráulica.	20
3.3	Celdas de acrílico utilizadas en los experimentos. Ambas celdas tienen las mismas dimensiones ($L = 60\text{ cm}$, $H = 20\text{ cm}$, $h = 15\text{ cm}$, $L_g = 5\text{ cm}$, $W = 20\text{ cm}$). V corresponde al vertedero, el cual puede ser movido hacia los lados para regular la altura de agua dentro de la celda, tiene una manguera de salida la cual llega hasta un estanque receptor.	22
3.4	Instalación Experimental. H1, H2 y H3 corresponden a humedales plantados. C1, C2 y C3 corresponden a celdas de control. EP es el estanque principal de alimentación. E1 a E6 son los estanques de almacenamiento del efluente. B es donde se encuentra protegida la bomba y el medidor multiparámetro. D es el distribuidor (de la salida de EP a las seis mangueras pequeñas que alimentan cada celda).	23
3.5	Sonda de medición de conductividad en el vertedero de salida	28
3.6	Mapa de ubicación del Río Azufre (Jaque, 2017).	30

4.1	Evolución de los parámetros in situ medidos	37
4.2	Evolución de las concentraciones de los iones analizados	38
4.3	Distribución de la conductividad eléctrica, por ión analizado, en el agua potable. La conductividad total de la muestra es de $1579 \mu S/cm$	39
4.4	Curva de concentración en agua destilada.	40
4.5	Curva de concentración en agua potable.	41
4.6	Determinación del factor de conductividad del bromuro. Se concluye que $f_{br} = 0.89$	41
4.7	Medición de EC en una celda de control, en la cual se hace pasar constantemente agua potable del estanque principal, a un caudal de $6 ml/min$	42
4.8	Prueba con $q=20$ [mm/día] en el humedal 3. (a) Mediciones de conductividad eléctrica. (b) Transformación a concentración y conductividad de bromuro de la señal suavizada. (c) Curva de masa acumulada.	43
4.9	Prueba con $q=20$ [mm/día] en la celda 1. (a) Mediciones de conductividad eléctrica. (b) Transformación a concentración y conductividad de bromuro de la señal suavizada. (c) Curva de masa acumulada.	44
4.10	Prueba con $q=50$ [mm/día] en el humedal 3. (a) Mediciones de conductividad eléctrica. (b) Transformación a concentración y conductividad de bromuro de la señal suavizada. (c) Curva de masa acumulada.	45
4.11	Prueba con $q=50$ [mm/día] en la celda 1. (a) Mediciones de conductividad eléctrica. (b) Transformación a concentración y conductividad de bromuro de la señal suavizada. (c) Curva de masa acumulada.	46
4.12	Prueba con $q=80$ [mm/día] en el humedal 3. (a) Mediciones de conductividad eléctrica. (b) Transformación a concentración y conductividad de bromuro de la señal suavizada. (c) Curva de masa acumulada.	47
4.13	Prueba con $q=80$ [mm/día] en la celda 1. (a) Mediciones de conductividad eléctrica. (b) Transformación a concentración y conductividad de bromuro de la señal suavizada. (c) Curva de masa acumulada.	48
4.14	Experiencia con carga superficial $q=20$ [mm/día]. (a) Curvas de <i>breakthrough</i> . (b) Curvas de masa acumulada	50
4.15	Experiencia con carga superficial $q=50$ [mm/día]. (a) Curvas de <i>breakthrough</i> . (b) Curvas de masa acumulada	51
4.16	Experiencia con carga superficial $q=80$ [mm/día]. (a) Curvas de <i>breakthrough</i> . (b) Curvas de masa acumulada	52
4.17	Experiencias en humedales con vegetación. (a) Curvas de <i>breakthrough</i> . (b) Curvas de masa acumulada	54
4.18	Experiencias en celdas sin vegetación. (a) Curvas de <i>breakthrough</i> . (b) Curvas de masa acumulada	55
4.19	Parámetros in situ en pruebas con agua ácida.	57
4.20	Mediciones de concentración de (a) Sulfato y (b) Dureza en pruebas con agua ácida.	58
4.21	Formación de precipitados de tono amarillo.	61

4.22	Formación de precipitados blancos. a) Zona intermedia del humedal vista en planta. b) Grava	62
4.23	Formación de minerales rojizos. a) Zona de entrada del humedal. b) Grava	63
4.24	Mediciones directas de E y ET en la instalación experimental. (1) Con vegetación. (2) Sin vegetación	64
4.25	Cálculo de E y ET con datos meteorológicos, según los diferentes métodos.	65
4.26	Comparación entre valores medidos y calculados.	65
4.27	Sensibilidad de los tiempos de retención a cambios en la ET	66
A.1	Determinación del factor de corrección de la relación entre conductividad y concentración del bromuro.	77
A.2	Caudales medidos e interpolación lineal usada. Experiencia 1	78
A.3	Caudales medidos e interpolación lineal usada. Experiencia 2	78
A.4	Caudales medidos e interpolación lineal usada. Experiencia 3	79
A.5	Caudales medidos e interpolación lineal usada. Experiencia 4	79
A.6	Caudales medidos e interpolación lineal usada. Experiencia 5	80
A.7	Caudales medidos e interpolación lineal usada. Experiencia 6	80
A.8	Mediciones de concentración de cationes e interpolación lineal usada. Experiencia 1	81
A.9	Mediciones de concentración de cationes e interpolación lineal usada. Experiencia 2	81
A.10	Mediciones de concentración de cationes e interpolación lineal usada. Experiencia 3	82
A.11	Mediciones de concentración de cationes e interpolación lineal usada. Experiencia 4	82
A.12	Mediciones de concentración de cationes e interpolación lineal usada. Experiencia 5	83
A.13	Mediciones de concentración de cationes e interpolación lineal usada. Experiencia 6	83
B.1	Parámetros in situ en pruebas con agua ácida.	84
B.2	Mediciones de concentración de (a) Sulfato y (b) Dureza en pruebas con agua ácida.	85
B.3	Caudales medidos de forma continuada desde el inicio de la prueba. Celdas con carga 20	86
B.4	Caudales medidos de forma continuada desde el inicio de la prueba. Celdas con carga 50	86
B.5	Caudales medidos de forma continuada desde el inicio de la prueba. Celdas con carga 80	87

Índice de Tablas

3.1	Características principales de la zeolita empleada. Fuente: Zeolitas del Maule	17
3.2	Composición química aproximada de la zeolita empleada. Fuente: Zeolitas del Maule	18
3.3	Normas consideradas para la determinación de las propiedades del material de soporte.	18
3.4	Parámetros geotécnicos de la zeolita determinados mediante ensayos de laboratorio	20
3.5	Factores de conductividad a 25 °C de especies comúnmente encontradas en el agua (Standard methods, 2005).	25
3.6	Caudales y tiempos de medición aproximados en las pruebas de trazador, según su carga superficial.	27
3.7	Límites de detección instrumental. Fuente: CEGA	29
3.8	Principales parámetros de calidad del agua del Río Azufre. Se muestran los valores promedio de mediciones efectuadas entre los años 2007 y 2012 (concentraciones objetivo). Adaptado de Guerra <i>et al.</i> (2016)	31
3.9	Concentraciones de especies relevantes en el agua potable de referencia a emplear como matriz y cantidad de reactivos a agregar para alcanzar las concentraciones y pH objetivos (resultados del programa PHREEQC)	32
3.10	Cargas superficiales y tiempo de muestreo ¹ en pruebas de remoción.	33
4.1	Resumen de resultados obtenidos en las pruebas de trazador	49
4.2	Caption for LOF	52
4.3	Caption for LOF	55
4.4	Concentraciones de As disuelto de las muestras recolectadas en las celdas con carga superficial q=20 mm/d	59
4.5	Concentraciones de Fe disuelto de las muestras recolectadas en las celdas con carga superficial q=20 mm/d	59
4.6	Concentraciones de As disuelto de las muestras recolectadas en las celdas con carga superficial q=50 mm/d	59
4.7	Concentraciones de Fe disuelto de las muestras recolectadas en las celdas con carga superficial q=50 mm/d	60
4.8	Concentraciones de As disuelto de las muestras recolectadas en las celdas con carga superficial q=80 mm/d	60
4.9	Concentraciones de Fe disuelto de las muestras recolectadas en las celdas con carga superficial q=80 mm/d	60
B.1	Concentraciones de As disuelto sin corregir de las muestras recolectadas en los humedales con carga q=20 mm/d	87

B.2	Concentraciones de Fe disuelto sin corregir de las muestras recolectadas en los humedales con carga $q=20$ mm/d	87
B.3	Concentraciones de As disuelto sin corregir de las muestras recolectadas en los humedales con carga $q=50$ mm/d	88
B.4	Concentraciones de Fe disuelto sin corregir de las muestras recolectadas en los humedales con carga $q=50$ mm/d	88
B.5	Concentraciones de As disuelto sin corregir de las muestras recolectadas en los humedales con carga $q=80$ mm/d	88
B.6	Concentraciones de Fe disuelto sin corregir de las muestras recolectadas en los humedales con carga $q=80$ mm/d	88

Capítulo 1

Introducción

1.1 Motivación

Los humedales artificiales son sistemas construidos por el hombre en los que se reproducen los mecanismos de remoción de contaminantes que ocurren en los humedales naturales mediante procesos físicos, biológicos y químicos. Estos sistemas se construyen con el objeto de tener una alternativa de tratamiento de aguas (residuales o naturales contaminadas) que se requieran para un uso específico, en el que se tengan que cumplir ciertos requerimientos mínimos en cuanto a concentración de contaminantes, por ejemplo, agua para riego o consumo humano. Existen diversos tipos de humedales artificiales según el tipo de flujo que se desarrolla en estos.

Este trabajo nace de la necesidad por conocer más sobre la hidrodinámica en los humedales y la relación de ésta con la remoción de contaminantes, ya que si bien existen estudios, aún es un área en la que queda mucho por investigar. El conocer mejor estos sistemas puede ser de gran ayuda, ya que se han convertido en una alternativa técnica, económica y ambientalmente viable. Por ejemplo, en el norte de Chile, existen cursos de agua con elevadas concentraciones de arsénico, un metaloide altamente tóxico que al ser ingerido tiene graves consecuencias en la salud de la población. Tratar estas aguas mediante humedales artificiales podría permitir que cumplan con la normativa para uso agrícola.

La remoción en los humedales es afectada por diversos factores como: tipo de flujo (horizontal o vertical, superficial o subsuperficial), tipo de vegetación, tipo y tamaño del sustrato, factores constructivos (relaciones de aspecto, densidad de la vegetación, etc.) y factores de tipo hidráulico, como por ejemplo: la carga superficial, el tiempo de retención, la profundidad del agua, entre otros. De la literatura, se sabe que es muy importante conocer el tiempo de retención real, ya que normalmente se diseña con un valor nominal, y éstos pueden diferir hasta en un 80% (EPA, 2000). Una incorrecta estimación del tiempo de retención tiene importantes consecuencias en el diseño y en las tasas de remoción, debido a la influencia de la cinética de muchas reacciones químicas.

En esta memoria se busca determinar si existe una relación entre las condiciones de operación y la presencia de vegetación con la hidrodinámica y la tasa de remoción de arsénico, de modo de poder mejorar, en términos económicos y de espacio (volumen), un sistema futuro.

1.2 Objetivos

1.2.1 General

Determinar experimentalmente el efecto que tienen la carga superficial y la presencia de vegetación en la distribución de tiempos de retención y la remoción de arsénico en un sistema de humedales artificiales a escala de laboratorio.

1.2.2 Específicos

Los objetivos específicos del trabajo se detallan a continuación:

1. Construcción y puesta en marcha de un sistema funcional de humedales artificiales de flujo subsuperficial a escala de laboratorio.
2. Diseñar e implementar una metodología que permita realizar pruebas de trazador utilizando conductímetros de terreno.
3. Comparar independientemente el efecto de la vegetación y la carga superficial en los tiempos de retención, mediante la obtención de parámetros hidrodinámicos que caractericen de manera simple los flujos de agua en los humedales.
4. Cuantificar la remoción de arsénico y hierro mediante la realización de un prueba con un agua contaminada sintética, representativa de un río del norte de Chile.
5. Cuantificar el efecto de la evapotranspiración en los tiempos de retención y las concentraciones de contaminantes.

1.3 Estructura de la memoria

Los contenidos de este trabajo de título se organizan en 6 capítulos, que se describen a continuación.

I **Capítulo 1 “Introducción”**: Se presenta la motivación con la que se realizó este trabajo y sus objetivos.

II **Capítulo 2 “Revisión Bibliográfica”**: Corresponde a la revisión de antecedentes sobre el tema. En primer lugar se contextualiza sobre la tecnología de humedales artificiales en general, luego se habla del arsénico en cuanto a que se trata de un peligroso contaminante y sus principales aspectos químicos. La revisión continúa con los sistemas de tratamiento de arsénico convencionales y la aplicación que tienen los humedales para tratar este contaminante. Finalmente se abordan los aspectos hidrodinámicos en los humedales artificiales, la forma en la que se determinan dichas características mediante pruebas de trazador y el marco teórico-conceptual detrás de éstas.

III **Capítulo 3 “Metodología”**: Se presenta en detalle y con fotografías la instalación experimental construida, sus componentes y características. Luego, se describe como fue llevado cada uno de los experimentos y como se operó el sistema según la experiencia desarrollada. Se detalla la forma y periodicidad en que se tomaron muestras y cómo se midieron los distintos parámetros (metodología, equipos y materiales utilizados). También se explica o se hace referencia a las ecuaciones necesarias para calcular ciertos parámetros.

IV **Capítulo 5 “Resultados y Análisis”**: Se muestran y analizan los resultados más importantes obtenidos en las experiencias desarrolladas. Se hace una separación entre las dos experiencias realizadas: pruebas de trazador y las de remoción de arsénico. También se muestran las mediciones y cálculos de evapotranspiración.

V **Capítulo 6 “Conclusiones y recomendaciones”**: Se presentan las conclusiones del trabajo, poniendo énfasis en las que tienen que ver con los objetivos planteados, además, se sugieren propuestas sobre qué se debería mejorar y hacer en un futuro para dar continuidad a esta línea de investigación u otras relacionadas.

Capítulo 2

Revisión bibliográfica

2.1 Humedales naturales y artificiales

Los humedales naturales corresponden a zonas de la superficie terrestre donde el agua es el principal factor controlador del ambiente y, por lo tanto, de la flora y fauna que se da en ellos. Se producen cuando el nivel freático está cerca o sobre la superficie, pudiendo estar completa o parcialmente saturados, continua o discontinuamente en el tiempo (Grobicki *et al.*, 2016). Corresponden a una transición entre sistemas terrestres y sistemas acuáticos. Se consideran un importante ecosistema, los cuales, dentro de los muchos servicios que prestan a la naturaleza, se encuentra la remoción de contaminantes presentes en agua, mediante filtración (Kadlec & Wallace, 2008). Es por esto que han sido denominados como “los riñones del planeta”. La capacidad de estos ecosistemas para mejorar la calidad del agua ha llevado a ingenieros y científicos a replicarlos (EPA, 2000).

Los humedales artificiales o humedales construidos son un sistema ingenieril construido específicamente para tratar aguas (EPA, 1993). Son biorreactores complejos, los cuales replican los procesos físicos, químicos y biológicos que ocurren en los humedales naturales, y que involucran a la vegetación, el suelo y los microorganismos asociados a éstos. Las condiciones de operación son controladas, por ejemplo, el caudal, el nivel de saturación del suelo, la dirección del flujo, entre otras. Estos sistemas han sido usados para tratar una amplia gama de aguas contaminadas: aguas de origen natural, domiciliario, industrial y agrícola, llegando incluso a tratar drenaje ácido de minas (EPA, 2000).

Existen muchos tipos de humedales artificiales, diferenciándose generalmente por el tipo de flujo que se desarrolla en ellos. La principal división corresponde a humedales de flujo superficial y de flujo sub superficial, estos últimos se dividen en de flujo horizontal y de flujo vertical. En la Figura 2.1 se puede ver un esquema de humedal horizontal de flujo subsuperficial (HSSF), el cual debe cumplir con que el nivel de agua se encuentra bajo la superficie y el flujo se desarrolle en la dirección longitudinal del humedal, horizontalmente desde la entrada hasta la salida (Kadlec & Wallace, 2008).

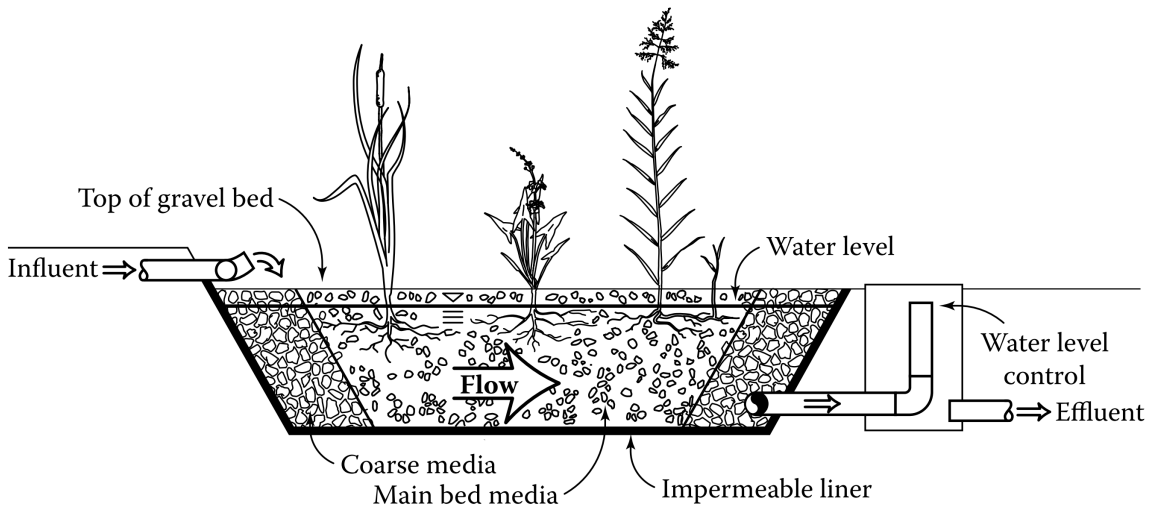


Figura 2.1: Ejemplo de un humedal de tipo HSSF (Kadlec & Wallace, 2008).

La tecnología de humedales artificiales lleva muchos años de desarrollo y ha progresado notablemente desde sus inicios. En Alemania, existen estudios desde la década del 1950, y los primeros sistemas fueron construidos en los años 70 en los Estados Unidos. Hacia la década del 1990 los sistemas fueron aumentando de complejidad, tratando distintos tipos de aguas residuales (Muzola, 2007).

2.2 El arsénico

2.2.1 El arsénico como contaminante

El arsénico (As) es un metaloide altamente reactivo que se encuentra naturalmente en la corteza terrestre, principalmente en zonas con altas concentraciones de sulfuros, pudiendo transportarse y diluirse por distintos mecanismos en el agua o el aire, destacando como medio de transporte los fluidos hidrotermales (Henke, 2009).

La presencia del As en ambientes acuáticos es una problemática a nivel mundial debido a su alta toxicidad. Es particularmente grave cuando la exposición a éste contaminante es por un tiempo prolongado. Puede provocar una gran cantidad de afecciones como diversos tipos de cáncer, arsenicosis, problemas gastrointestinales, afectar a los sistemas nervioso y cardiovascular, y en casos extremos, la muerte. También es relevante considerar que los ambientes contaminados con As poseen una reducida biodiversidad (Marshall *et al.*, 2007; OMS, 2001).

La contaminación por arsénico en el agua se debe tanto a origen natural como antrópico. En el primer caso, las aguas se contaminan al entrar en contacto con superficies ricas

en arsénico. En cuanto a la acción del hombre, el principal responsable es la minería, actividad que evacúa sus desechos al ambiente ocasionando la degradación de ríos y napas subterráneas (Byrne *et al.*, 2012). También contribuyen actividades como la agricultura, en particular, el uso de ciertos pesticidas y herbicidas (Pigna *et al.*, 2010) y también, la industria de combustibles fósiles (Šiljeg *et al.*, 2012).

La Organización Mundial de la Salud considera que el agua para consumo humano no debiera superar una concentración de As de $10 \mu g/l$, umbral que también se adopta en la Norma chilena de calidad del agua potable, NCh 409.

La contaminación del agua con As afecta a más de 100 millones de personas en el mundo. Es particularmente grave en Bangladesh, donde se han registrado concentraciones que superan hasta en 100 veces los umbrales recomendados. Sin embargo, también se encuentran en riesgo países americanos como Chile, Argentina, Estados Unidos y México. En Chile, el problema se encuentra principalmente en el norte grande: Se han detectado concentraciones de $1400 \mu g/l$ y de $240 \mu g/l$ en los ríos Loa y Lluta, respectivamente (DGA, 2008; Romero *et al.*, 2003).

2.2.2 Química del arsénico

El As puede encontrarse en compuestos orgánicos, inorgánicos y como gas arsina. La especiación viene gobernada principalmente por el pH y el estado de oxidación. Los estados de oxidación posibles son $-3, 0, +3$ y $+5$, sin embargo, en aguas naturales, se le encuentra como arsenito, $As(III)$, y como arseniato, $As(V)$. La toxicidad del arsénico depende fuertemente de qué especie se encuentra presente, lo cual también es muy relevante en la facilidad con la que se puede remover del agua (Lizama *et al.*, 2011).

El $As(III)$ se encuentra generalmente en aguas subterráneas reductoras y en fuentes hidrotermales, normalmente se hidrata a ácido arsenioso, por lo que su química depende fuertemente del pH (Lizama *et al.*, 2011). Como se puede apreciar en las siguientes reacciones, la especie predominante de arsenito en el agua es el ácido arsenioso (H_3AsO_3), debido a su alto valor de pK_{a1} (valores de pK_a a $25^\circ C$ y $1 bar$, reportados por (Wolthers *et al.*, 2005)).



Por otro lado, el $As(V)$ se encuentra generalmente en aguas superficiales y en subterráneas oxidantes y al igual que el arsenito, normalmente se hidrata, por lo que su especiación también depende del pH .



De las reacciones, se ve que las especies más comunes de arseniato en el agua corresponden a ácido arsénico ($H_2AsO_4^-$) y $HAsO_4^{2-}$, debido a los valores de pK_{a_1} y pK_{a_2} (valores de pK_a a 25 °C y 1 bar, reportados por (Wolthers *et al.*, 2005)).

Como se mencionó anteriormente, la toxicidad depende de la especiación. El arsenito es mucho más tóxico que el arseniato, siendo también mucho más difícil de remover, ya que en aguas con rangos de pH en torno al neutro, el arsenito se encuentra como H_3AsO_3 , una especie neutra y el arseniato como $H_2AsO_4^-$ y $HAsO_4^{2-}$, las cuales son especies cargadas eléctricamente, lo que hace que sean más fácil de remover por mecanismos como sorción, intercambio iónico y precipitación (Henke, 2009).

Además de la especiación es importante considerar los mecanismos de transformación que tienen las especies de arsénico en humedales artificiales. En el centro de la Figura 2.2 se encuentran el $As(III)$ y el $As(V)$, los cuales pueden ser transformados entre sí por reacciones redox mediadas por bacterias, materia orgánica (MO) o por óxidos de manganeso (MnO_2). En la zona superior, se pueden ver mecanismos de sorción ya sea por la acción de materia orgánica, incorporación directa a la vegetación o bien siendo sorbido/coprecipitado por hidróxidos de hierro ($Fe(OH)_{3(s)}$). A la izquierda se aprecia que el arsenito puede ser biometilizado o reaccionar con hidrógeno, siendo removido hacia la atmósfera como compuestos volátiles (arsinas y metil arsinas). Abajo se muestra que el arsenito puede ser precipitado como minerales de sulfuro (AsS) y/o hierro ($AsFeS$), sorbido/coprecipitado con sulfuro de hierro FeS o pirita FeS_2 , mientras que el arseniato sólo puede ser sorbido/coprecipitado con pirita. Finalmente, a la derecha del esquema se aprecia que el arseniato puede ser sorbido al medio filtrante del humedal, sorbido/coprecipitado por óxidos de manganeso ($MnO_{2(s)}$) o precipitar como mineral en la presencia de calcio, aluminio, magnesio o hierro.

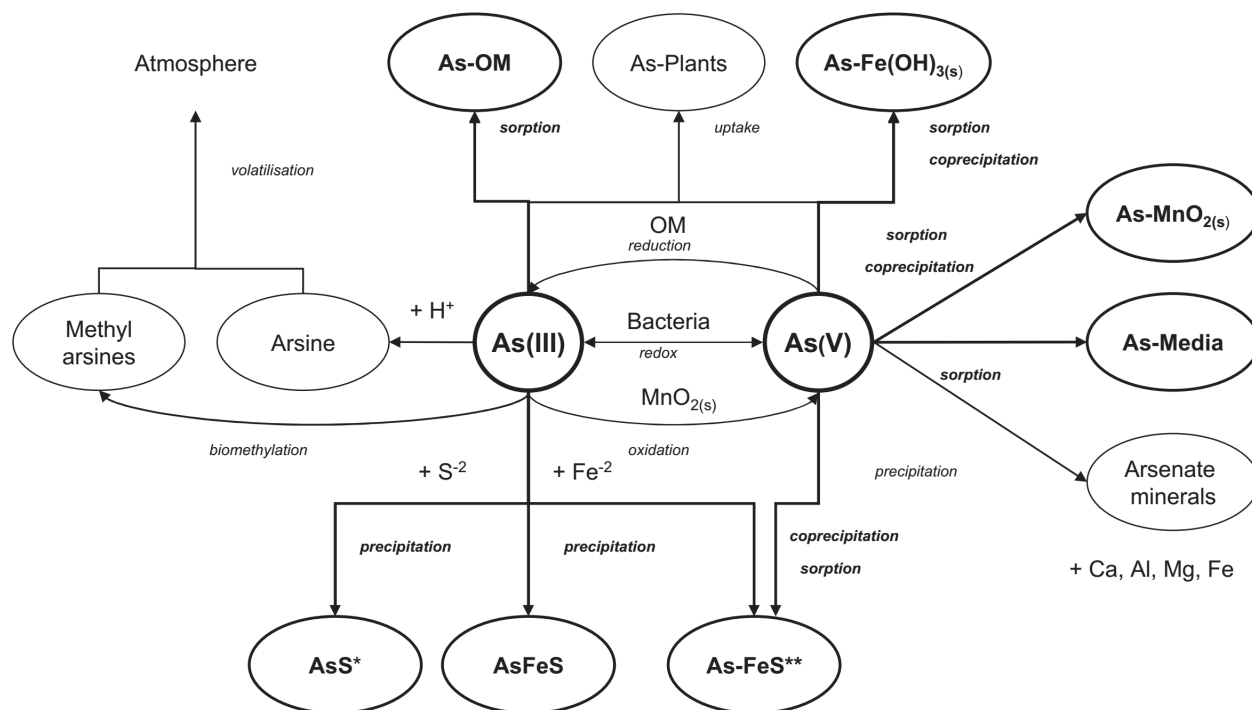


Figura 2.2: Principales rutas de transformación del arsénico en humedales artificiales. En negrita las que se consideran más importantes (Lizama *et al.*, 2011).

Aunque son muchos los caminos por los cuales se puede remover el arsénico del agua, en un humedal artificial los principales corresponden a sorción y precipitación. Por lo tanto, es muy relevante la elección del medio, el considerar otras especies (en particular el hierro) y los factores ambientales como *pH*.

2.3 Tratamiento de aguas contaminadas con As

2.3.1 Tratamiento convencional

En general, los tratamientos usados en la remoción de arsénico del agua son: precipitación con $FeCl_3$, adsorción en medios sorbentes (alúmina activada, hidróxidos de hierro, óxidos de titanio), intercambio iónico y osmosis inversa (DGA, 2008). Si bien estos procesos son efectivos, en particular, la adsorción y el intercambio iónico (Šiljeg *et al.*, 2012), producen una gran cantidad de lodos tóxicos y aguas de descarte tóxicas, además de requerir mucha mantención y ser de alto costo (Lizama *et al.*, 2014). También, muchas veces es necesario considerar que el agua contaminada con arsénico puede tener otros contaminantes, tal como ocurre en el Río Azufre con el hierro y el boro. Si a este problema se le agrega que en general, los cursos de agua ricos en arsénico se encuentran en zonas aisladas, se hace necesario contar con una tecnología que requiera baja mantención, de bajo costo y de carácter descentralizado (Lizama *et al.*, 2011).

2.3.2 Tratamiento con humedales artificiales

Se ha investigado sobre el potencial que tienen los humedales artificiales en la remoción de metales pesados y metaloides, incluido el arsénico, obteniéndose resultados satisfactorios en cuanto a las tasas de remoción (Buddhawong *et al.*, 2005; Ye *et al.*, 2003). En una experiencia usando humedales de escala de laboratorio, se demostró que humedales HSSF plantados pueden convertirse en una alternativa de tratamiento para aguas contaminadas con arsénico, dejando el agua disponible para aplicaciones agrícolas. (Rahman *et al.*, 2011).

Los humedales horizontales de flujo subsuperficial parecen ser una buena alternativa para el tratamiento de arsénico debido a múltiples factores (Lizama *et al.*, 2014), entre ellos:

- En un HSSF es mayor el contacto entre el medio soportante y el agua, por lo que es mayor la posibilidad de remoción por sorción y precipitación.
- Tienen limitada transferencia de oxígeno, por lo tanto, se pueden generar condiciones reductoras que propician la precipitación con sulfuros.
- Se sabe que en HSSF bacterias oxidantes de *Fe* juegan rol en el ciclo biogeoquímico del *Fe* y *As*, generando condiciones favorables para la remoción.
- Bajo condiciones ácidas como las del Río Azufre ($pH \approx 2$) han demostrado ser efectivos.

La mayor parte de las investigaciones han empleado grava como medio de soporte en los humedales. Sin embargo, es sabido que ésta tiene una limitada capacidad de adsorción, en torno a los $4,3 \mu g/kg$ (Buddhawong *et al.*, 2005). Siendo la sorción uno de los principales mecanismos de remoción es deseable tener un medio con mayores capacidades, por ejemplo, la zeolita.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos, abundantes y de bajo costo, que poseen una gran capacidad de intercambio iónico y adsorción (Wang & Peng, 2010). Debido a estas propiedades han sido ampliamente utilizadas para la separación selectiva de cationes de una solución acuosa (Mohan & Pittman, 2007). Se han llevado a cabo una gran cantidad de estudios en los cuales se ha verificado la capacidad de la zeolita clinoptilolita como medio adsorbente de las especies predominantes de arsénico en aguas naturales, mostrando resultados satisfactorios, en especial cuando son tratadas previamente con soluciones ricas en hierro de modo de mejorar la capacidad de intercambio iónico de ésta (Dávila-Jiménez *et al.*, 2008; Litter *et al.*, 2010; Šiljeg *et al.*, 2012; Wang & Peng, 2010).

Un estudio fue llevado a cabo en HSSF usando como medio de soporte piedra caliza y zeolita, demostrando ser muy efectivos en la remoción de *As* y *Fe*. En el caso de la zeolita, se alcanzaron remociones del 99,9% y 96,1% de arsénico y hierro respectivamente. Además, la zeolita eleva el pH cuando el afluente es muy ácido. Sin embargo, no es clara la influencia que tuvo la vegetación en la remoción de estos contaminantes (Lizama *et al.*, 2014).

2.4 Hidráulica de humedales artificiales

Muchos autores destacan la importancia de conocer e investigar más un aspecto clave: el régimen hidráulico. Entenderlo mejor permite optimizar diseños y mejorar las estimaciones de remoción (Akratos & Tsihrintzis, 2007; García *et al.*, 2005; Kadlec & Wallace, 2008; McCauley, 2011). Los humedales, entendidos como biorreactores, tienen dos componentes principales a considerar. Por un lado, la cinética, es decir, a qué velocidad ocurren las reacciones, y por otro, los patrones de contacto, que describen cómo los elementos constitutivos se mueven y entran en contacto unos con otros. Para obtener la máxima eficiencia en el tratamiento se deben minimizar las zonas de flujos muertos y, además, maximizar el contacto entre los contaminantes y los elementos constitutivos (Stairs, 1993), en este caso, el medio de soporte y las raíces de las plantas.

En química de reactores se suele trabajar con dos modelos ideales: mezcla completa y flujo pistón (Figura 2.3). Evidentemente los procesos reales son de distinta naturaleza (ver figura 2.4), más aún en un humedal artificial, donde existe el proceso de dispersión, provocado por la fricción a nivel de poro, patrones preferenciales de flujo y heterogeneidades en el medio. Estos fenómenos inducen un patrón de flujo tal que se encuentra en un punto intermedio entre los ideales. (Grismer *et al.*, 2001; Kadlec & Wallace, 2008; Levenspiel, 1999)

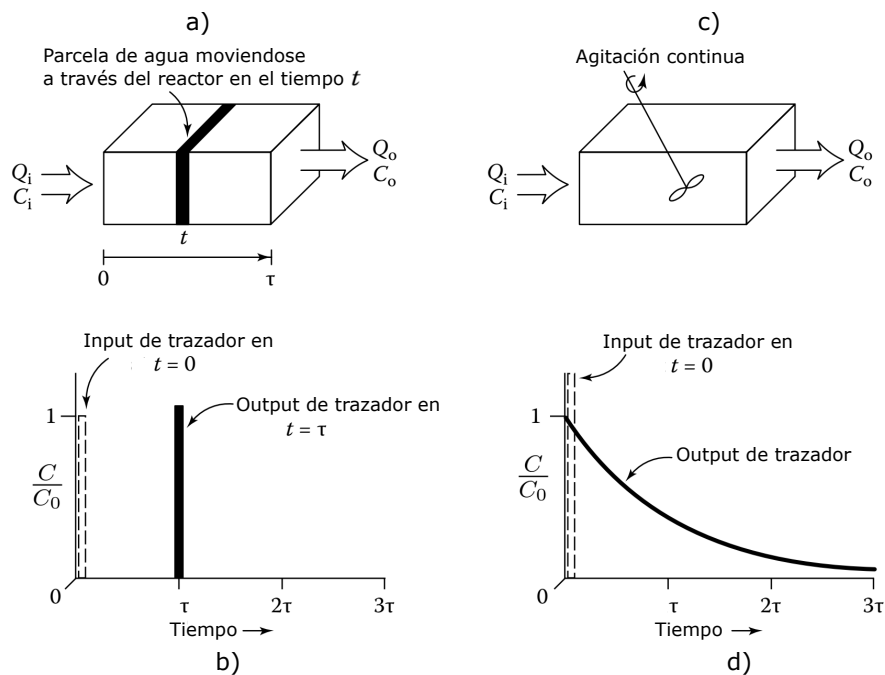


Figura 2.3: Esquemas de reactores ideales (τ es el tiempo de retención del reactor, definido en 2.4.3). a) Contaminante moviéndose en un reactor de flujo pistón. b) Gráfico de concentración vs tiempo en reactor de flujo pistón. c) Esquema de reactor de mezcla completa. d) Gráfico de concentración vs tiempo en reactor de mezcla completa. Adaptado de Kadlec & Wallace (2008).

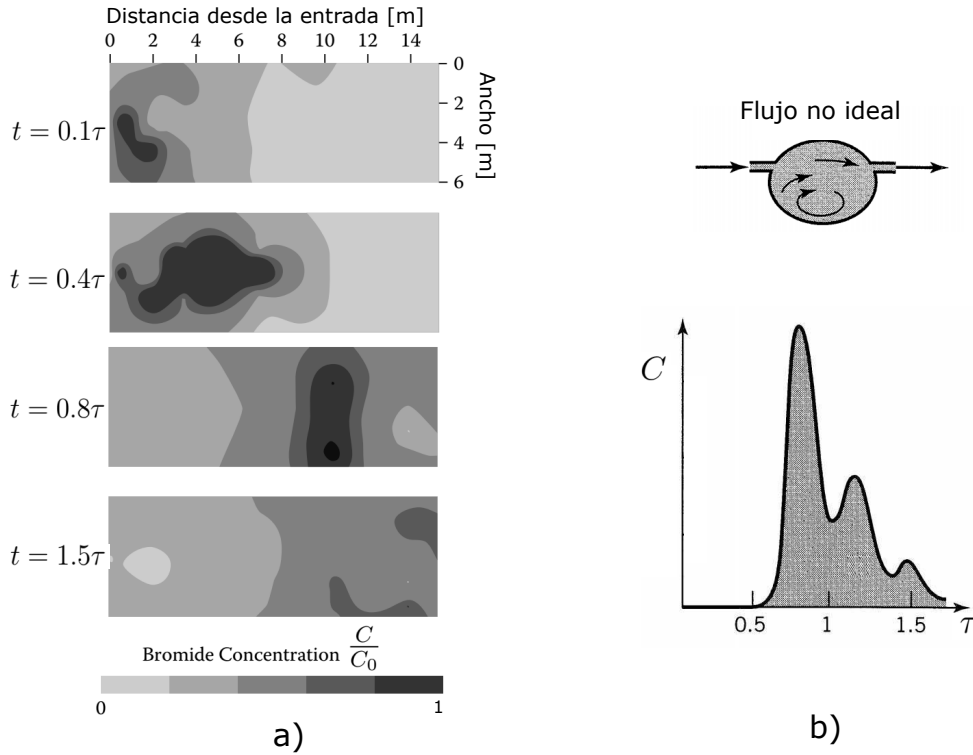


Figura 2.4: Esquema de un flujo real. a) Vista en planta de la pluma de dispersión de una prueba de trazador generada en el programa GMS (Aquaveo). b) Arriba se ve un esquema de flujo arbitrario y abajo el gráfico de concentración vs tiempo adimensional de un reactor "real". Adaptado de Kadlec & Wallace (2008) (a) y Levenspiel (1999) (b).

La forma típica de cuantificar el grado de dispersión y mezcla que se produce en un HSSF es mediante el número de dispersión (el inverso del número de Péclet). Éste es cero para un reactor de flujo pistón y tiende a infinito para uno de mezcla completa (García *et al.*, 2005).

$$D = \frac{1}{P_e} = \frac{D_{ef}}{uL} \quad (2.7)$$

donde D es el número de dispersión, P_e el número de Péclet, D_{ef} es el coeficiente de dispersión efectivo [L^2/T], u es la velocidad del flujo [L/T] (velocidad efectiva en los poros del medio, definida en 2.4.3) y L es una longitud característica del flujo [L].

2.4.1 Factores que afectan la hidráulica de un HSSF

Desde los estudios de Henry Darcy en 1856 hasta la actualidad, se ha aprendido bastante sobre los flujos en medios permeables. En el caso de los HSSF se considera un medio completamente saturado, isotrópico y no confinado (Kadlec & Wallace, 2008). Para

entender los elementos que afectan el flujo en un HSSF se realiza un balance de masa (Figura 2.5).

Existen parámetros de diseño como: las características físicas medio de soporte (conductividad, porosidad, etc.) y la geometría del humedal (en particular la relación de aspecto $AR = \frac{L}{W}$). Por otro lado, se tienen los parámetros de operación del sistema, por ejemplo, la carga superficial ($q = \frac{Q_i}{A_s}$), la altura del agua, entre otros. También se deben considerar los factores ambientales como la evapotranspiración y precipitación.

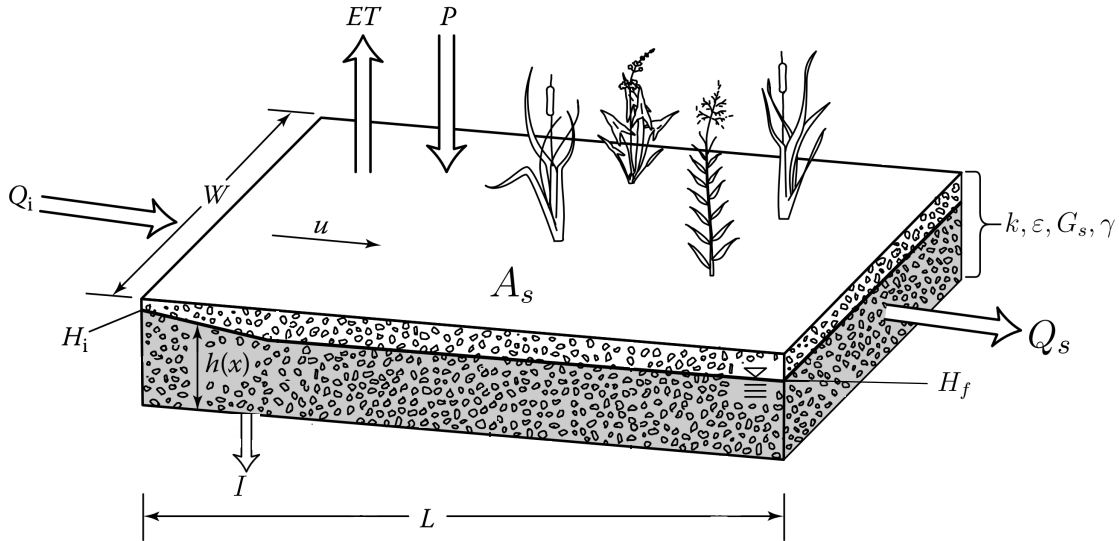


Figura 2.5: Balance hídrico en un HSSF. ET corresponde a la evapotranspiración, P es la precipitación, I son las pérdidas por filtraciones, Q_i y Q_s son los caudales de entrada y salida, respectivamente. $h(x)$ es la altura del nivel freático. H_i y H_f corresponden a las alturas de agua inicial y final, respectivamente. W es el ancho del humedal y A_s su área superficial, k es la conductividad hidráulica, ε la porosidad, G_s la gravedad específica de los sólidos y γ el peso específico del material. Adaptado de Kadlec & Wallace (2008).

La conductividad hidráulica, junto a la porosidad, tienen una importante influencia sobre el tiempo de retención y la calidad del agua effluente (Kadlec & Wallace, 2008). En un medio saturado, estos parámetros dependen principalmente de la forma de los granos de suelo, la granulometría, el grado de compactación y el patrón de arreglo de las partículas (Soto, 2016). Es importante mencionar que la conductividad hidráulica no es constante en el tiempo en un humedal, debido al fenómeno de colmatación (*clogging*), el cual es afectado por: precipitación de minerales, acumulación de materia orgánica, crecimiento de biofilms y crecimiento de las raíces de las plantas, tal como se ve en la figura 2.6.

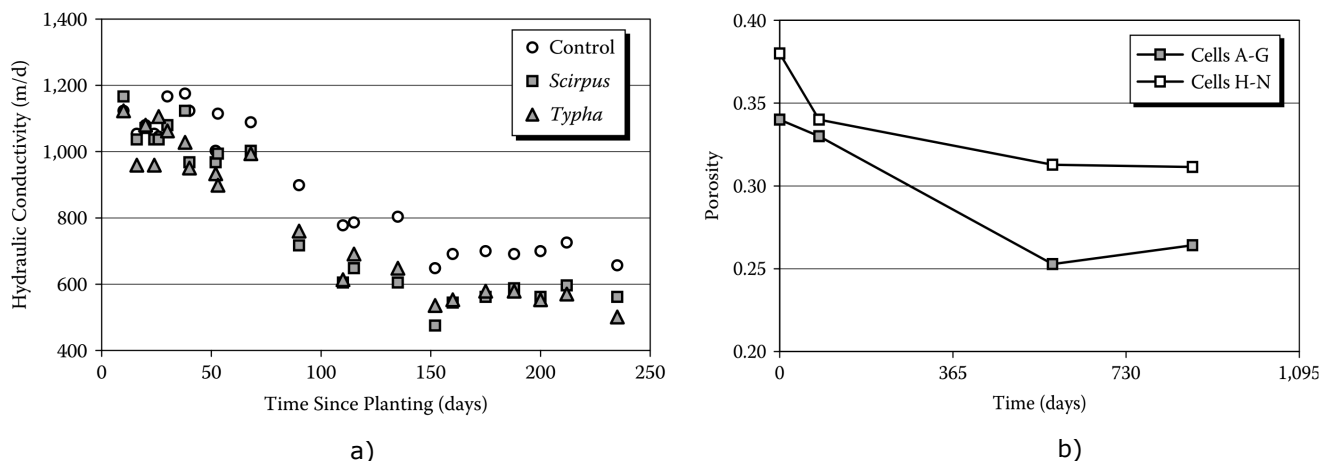


Figura 2.6: a) Evolución de la conductividad hidráulica vs el tiempo en un HSSF. b) Evolución de la porosidad vs el tiempo en un HSSF. Ambos gráficos muestran datos experimentales (McIntyre & Riha, 1991).

La carga superficial es un parámetro de diseño importante en HSSF que remueven metales, ya que determina el tiempo de retención. Se ha documentado que aumentos en el tiempo de retención mejoran la eficiencia en la remoción de metales (Lizama *et al.*, 2014).

2.4.2 Pruebas con trazadores

Debido a que no es posible saber qué es exactamente lo que está pasando dentro del humedal, el enfoque práctico consiste en conocer cuánto tiempo están individualmente las moléculas dentro del reactor, es decir, determinar la distribución de tiempos de residencia (García *et al.*, 2005).

$$E(t) = \frac{Q(t)C(t)}{\int_0^\infty Q(t)C(t)dt} \quad (2.8)$$

donde E corresponde a la distribución de tiempos de residencia [T^{-1}], Q es el caudal en el humedal [L^3T^{-1}] y C es la concentración de trazador [ML^{-3}].

La forma típica de determinar esta función consiste en realizar una prueba de trazador. Un trazador es una sustancia química (o bien una propiedad transportable, como el calor), la cual, al ser incorporada al flujo, permite obtener propiedades de éste y del medio. Por ejemplo: velocidad, coeficiente de dispersión, tiempo de retención u otros atributos como propiedades constitutivas del medio. El trazador debe ser tal que no altere el flujo y debe ser un compuesto conservativo, es decir, que se mantenga inerte en el medio (Shook *et al.*, 2004). Una gran variedad de compuestos han sido usados como trazador en humedales

artificiales, entre ellos: litio, bromuro, cloruro, fluoruro, rodamina WT, fluoresceína, etc.

Para minimizar el efecto del ruido y lecturas erróneas, se recomienda que el *peak* de concentración efluente del trazador sea entre 20 y 50 veces la concentración de éste en el solvente (concentración *background*) y al menos 50 veces el límite de detección instrumental. También se sugiere que la diferencia de densidades entre la solución inyectada como trazador y el agua circundante sea como máximo un 1%, para evitar problemas de estratificación del flujo (Kadlec & Wallace, 2008).

Normalmente, las pruebas de trazador se realizan midiendo directamente las concentraciones del trazador, ya sea mediante un instrumento especializado o bien analizando las concentraciones de una gran cantidad de muestras. Se han realizado experiencias midiendo la conductividad eléctrica de sales en disolución, pero como se mencionó anteriormente, la zeolita es un material con una gran capacidad de intercambio catiónico, es decir, los cationes son no conservativos en la zeolita (Inglezakis *et al.*, 2005). Por lo tanto, los aniones son posibles trazadores en este medio.

2.4.3 Tiempo de retención hidráulico y otros parámetros

Uno de los parámetros hidráulicos más importante en un HSSF es el tiempo de retención. Normalmente se estima asumiendo un reactor ideal (flujo pistón o mezcla completa) y que $Q_i = Q_s$. El tiempo de retención nominal (t_{nom}) es:

$$t_{nom} = \frac{\varepsilon V}{Q} \quad (2.9)$$

donde ε es la porosidad del medio [-], V es el volumen total de la fracción saturada del medio [L^3] y Q el caudal afluente [L^3T^{-1}].

Por otro lado, midiendo la concentración de trazador a la salida en el tiempo (curva de *breakthrough*) y el caudal entrante se pueden obtener algunos de los parámetros mencionados en 2.4.2. Para esto se emplea el método de los momentos (Shook *et al.*, 2004). El momento de orden n viene dado por:

$$M_n = \int_0^{\infty} t^n C dt \quad (2.10)$$

Se define también, el momento centrado y normalizado de orden n (m_n) como:

$$m_n = \frac{1}{M_0} \int_0^{\infty} (t - \mu_1)^n C dt \quad (2.11)$$

donde μ_n , el momento normalizado de orden n , viene dado por:

$$\mu_n = \frac{M_n}{M_0} \quad (2.12)$$

El momento normalizado μ_1 indica el tiempo de viaje medio entre el punto de descarga del trazador y el de observación, es decir, es el tiempo de retención real (τ). Visto en términos de la distribución de tiempos de residencia corresponde a:

$$\mu_1 = \tau = \int_0^{\infty} tE(t)dt \quad (2.13)$$

Asumiendo un flujo unidimensional y que el trazador se puede modelar como una descarga puntual (pulso), μ_1 es un buen indicador para la velocidad media del flujo, u , ya que, midiendo a una distancia L aguas abajo de la descarga se tiene que:

$$u = \frac{L}{\mu_1} \quad (2.14)$$

Hay considerar que si se quiere conocer la velocidad efectiva en los poros del medio (u'), se debe considerar que el flujo sólo atraviesa una fracción del área efectiva ($W \cdot h(x)$), lo que se cuantifica mediante la porosidad, por lo tanto, $u' = \frac{u}{\epsilon}$.

El término m_2 da cuenta de los fenómenos dispersivos, ya que, mediante la ecuación 2.15 se puede estimar el coeficiente de difusión/dispersión (D) característico del sistema mediante:

$$m_2 = \frac{2LD}{u^3} \quad (2.15)$$

En el caso de los humedales, el fenómeno dispersivo es la dispersión hidrodinámica. Para poder interpretar los resultados se presenta la ecuación clásica del coeficiente de dispersión. Como este es un parámetro que depende de la dirección, se presenta en forma tensorial:

$$D_{ij} = (\alpha_T v + D_m)\delta_{ij} + (\alpha_L - \alpha_T)\frac{v_i v_j}{v} \quad (2.16)$$

donde D_m es el coeficiente de difusión molecular [L^2T^{-1}], α_L y α_T la dispersividad longitudinal y transversal [L], v la velocidad media, $v_{i,j}$ la velocidad según las direcciones i, j [LT^{-1}] y δ_{ij} el delta de kronecker (1 para $i = j$, cero para lo demás).

Otro parámetro importante es el número de Reynolds (Re), ya que un supuesto importante, por ejemplo, en la ecuación de Darcy, es que el flujo en el medio es laminar. Kadlec & Wallace (2008) proponen, para un HSSF:

$$Re = \frac{d\rho u}{(1 - \varepsilon)\mu} \quad (2.17)$$

donde d es el diámetro característico del medio [L], ρ es la densidad del fluido [ML^{-3}] y μ su viscosidad [$ML^{-1}T^{-1}$].

Si $Re < 1$ se pueden despreciar los efectos turbulentos.

Capítulo 3

Metodología

En este capítulo se detalla el procedimiento seguido en los dos tipos de pruebas realizadas: pruebas de trazador y pruebas de remoción de *As* y *Fe*, las cuales tienen por objetivo obtener los parámetros hidrodinámicos de los humedales y las tasas de remoción de contaminantes, respectivamente. También se indican los cálculos y correcciones necesarias para considerar el efecto de la evapotranspiración en dichas pruebas. Para realizar estas experiencias se construyó una instalación experimental con seis humedales HSSF a escala de laboratorio, la cual es descrita a continuación.

3.1 Montaje experimental

3.1.1 Material de soporte

El medio de soporte es el material granular del cual está constituido el cuerpo principal de un humedal artificial y donde es plantada la vegetación. En los poros de éste y en las plantas es donde ocurre el proceso de remoción de contaminantes. Se utilizó como medio principal zeolita clinoptilolita-mordenita natural, cuyas principales características se muestran en la tabla 3.1. El material fue adquirido a la empresa Zeolitas del Maule (Colbún, Chile).

Tabla 3.1: Características principales de la zeolita empleada. Fuente: Zeolitas del Maule

Propiedad	Unidad	Valor/Tipo
Capacidad de intercambio catiónico	$cmol/kg$	87 a 113
Superficie específica	m^2/g	446 a 480
Estabilidad térmica	$^{\circ}C$	<450
Estabilidad química	pH	8,9
Componente zeolítico principal	-	Clinoptitlolita, Mordenita
Otros componentes	-	Plagioclasa, Esmerita, Cuarzo

Tabla 3.2: Composición química aproximada de la zeolita empleada. Fuente: Zeolitas del Maule

Componente	Abundancia relativa [%]
SiO_2	64,19
TiO_2	0,51
Al_2O_3	11,65
Fe_2O_3	2,53
MnO	0,03
MgO	0,66
CaO	3,42
Na_2O	0,75
K_2O	1,60
P_2O_5	0,03
P_xC	14,64

Se efectuaron ensayos en el Laboratorio de Sólidos y Medios Particulados del Departamento de Ingeniería Civil la Universidad de Chile para determinar las siguientes propiedades del material: gravedad específica de los sólidos (G_s), conductividad hidráulica (k), peso específico mínimo (γ_{min}) y peso específico máximo (γ_{max}). En la tabla 3.3 se pueden ver las normas consideradas para llevar a cabo los ensayos.

Tabla 3.3: Normas consideradas para la determinación de las propiedades del material de soporte.

Parámetro	Norma
G_s	ASTM 854-10
k	ASTM 2434
γ_{min}	ASTM 4254
γ_{max}	JIS A 1202:2009

La curva granulométrica del material se determinó mediante el tamizado de tres muestras. Para ello se utilizó desde el tamiz 4 (4.75 mm) hasta el tamiz 100 (0.15 mm).

La porosidad (ε) se determinó utilizando las siguientes expresiones, en las que se asume que el material está completamente seco.

$$\gamma_d = \frac{\gamma_w G_s}{1 + e} \quad (3.1)$$

$$\varepsilon = \frac{e}{1 + e} \quad (3.2)$$

donde γ_d es el peso específico seco [kN/m^3], γ_w el peso específico del agua [kN/m^3] y e es el índice de vacíos ($V_{vacío}/V_{sólidos}$) [-].

En las figuras 3.1 y 3.2 se muestran la curva granulométrica y el resultado del ensayo de conductividad hidráulica, respectivamente. En la tabla 3.4 se presentan los valores de los parámetros determinados mediante los ensayos de laboratorio.

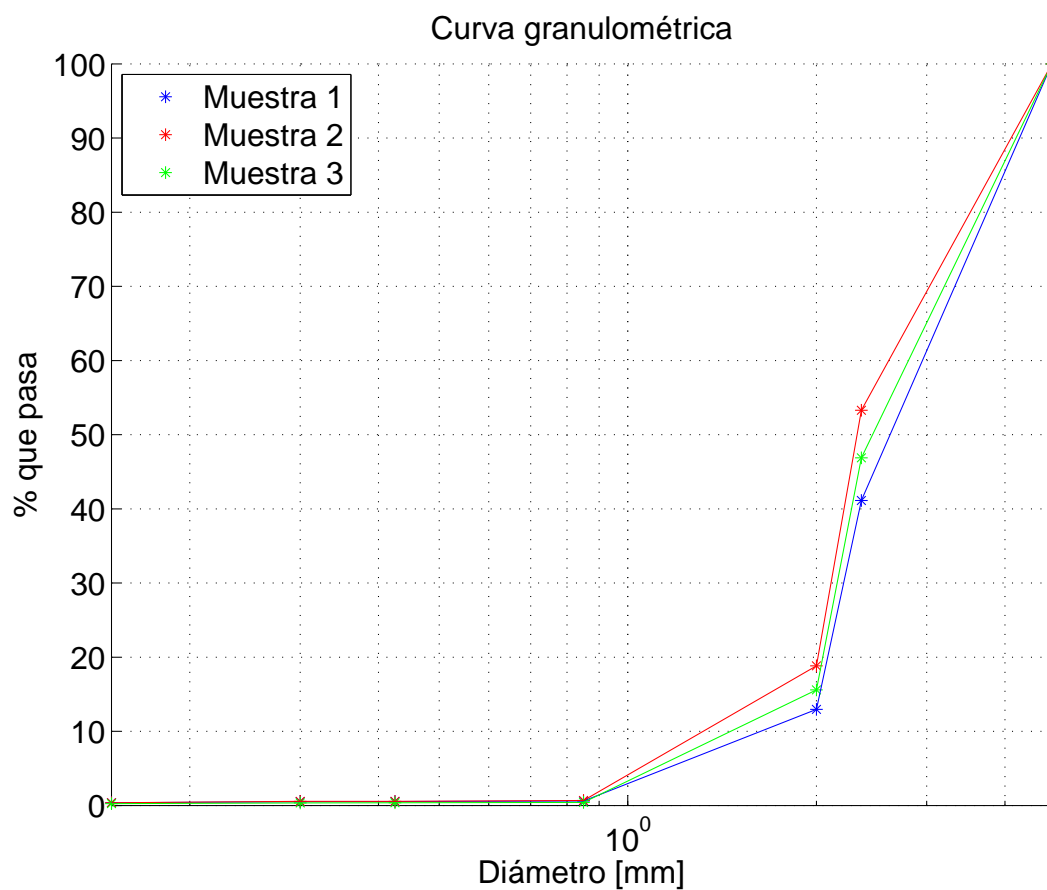


Figura 3.1: Curva granulométrica de la zeolita usada en el experimento.

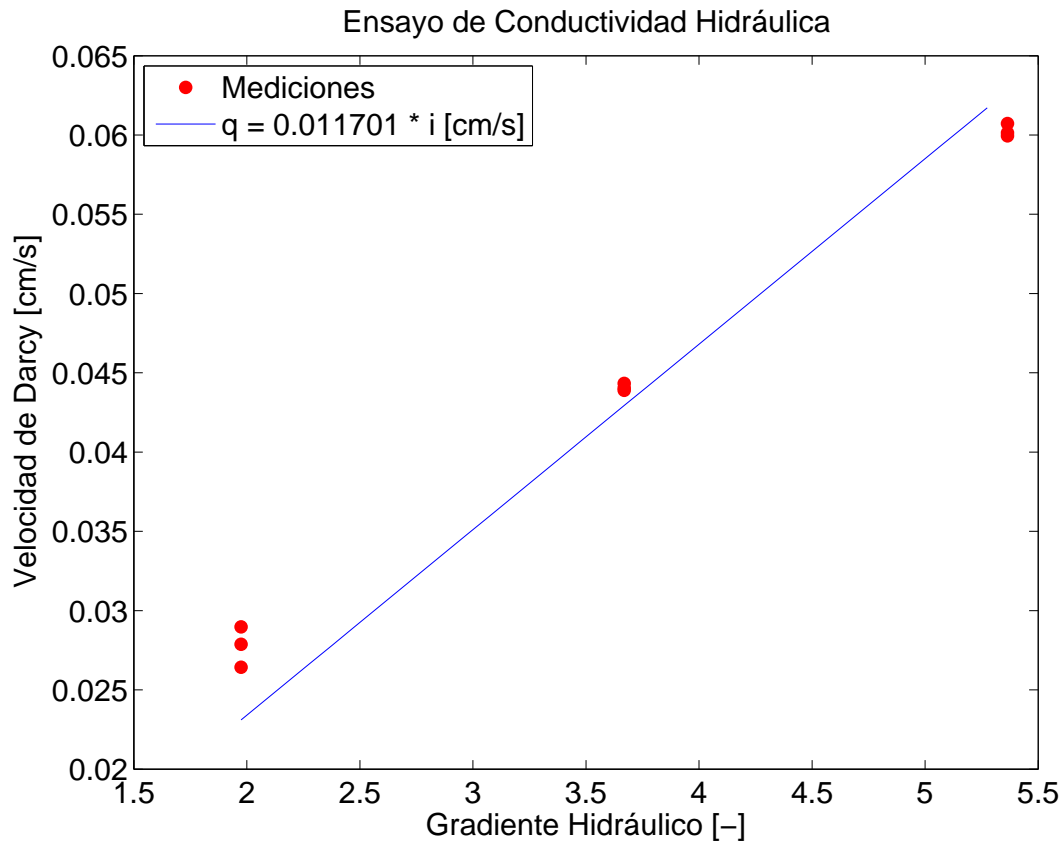


Figura 3.2: Resultados y ajuste lineal del ensayo de conductividad hidráulica.

Tabla 3.4: Parámetros geotécnicos de la zeolita determinados mediante ensayos de laboratorio

Parámetro	Unidad	Valor
γ_{max}	kN/m^3	9,9
γ_{min}	kN/m^3	7,6
G_s	-	2,19
d_{50}	mm	2,2
C_c	-	1,8
C_u	-	1,9
k	cm/s	0,01
ε	-	0,58

Según la clasificación de suelos de la ASTM, esta zeolita corresponde a una arena gruesa mal graduada.

Para determinar la cantidad de material a utilizar, se debe imponer una densidad relativa, y utilizando la ecuación 3.3, obtener una densidad objetivo.

$$\delta = \left(\frac{1}{\delta_{min}} - DR \left[\frac{1}{\delta_{min}} - \frac{1}{\delta_{max}} \right] \right)^{-1} \quad (3.3)$$

donde δ la densidad objetivo, δ_{min} es la densidad mínima, δ_{max} es la densidad máxima y DR es la densidad relativa del material.

Para obtener el peso específico objetivo se utiliza la siguiente expresión:

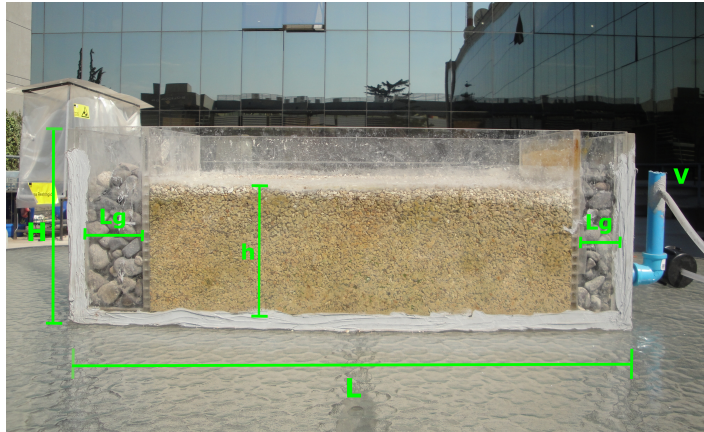
$$\gamma = g \cdot \delta \quad (3.4)$$

donde g es la aceleración de gravedad.

Estableciendo una densidad relativa del 70%, se obtuvo que hay que compactar el material hasta que tenga un peso específico de $9,1 \text{ kN/m}^3$, y por lo tanto, cada celda debe contener $13,35 \text{ kg}$ de zeolita. Para que el empaquetamiento sea más homogéneo se compactó el material en tres capas de 5 cm de $4,45 \text{ kg}$ cada una.

3.1.2 Sistema de humedales artificiales

Se construyeron seis celdas de acrílico, de las dimensiones mostradas en la Figura 3.3. En la zona central se dispone la zeolita compactada manualmente, como se menciona anteriormente. De modo que el flujo se distribuya uniformemente, en las zonas de entrada y salida se dispone grava (grava fluvial de canto rodado, granulometría 10-20 mm). A la salida se cuenta con un vertedero de PVC en forma de L con el cual se puede regular la altura del agua dentro del humedal. Para poder comparar la influencia que tiene la vegetación, tres celdas son plantadas con *Phragmites Australis* y las tres restantes sirven de control.



(a) Celda de control



(b) Humedal Artificial

Figura 3.3: Celdas de acrílico utilizadas en los experimentos. Ambas celdas tienen las mismas dimensiones ($L = 60 \text{ cm}$, $H = 20 \text{ cm}$, $h = 15 \text{ cm}$, $Lg = 5 \text{ cm}$, $W = 20 \text{ cm}$). V corresponde al vertedero, el cual puede ser movido hacia los lados para regular la altura de agua dentro de la celda, tiene una manguera de salida la cual llega hasta un estanque receptor.

La instalación (Figura 3.4) se encuentra en la terraza del edificio Ingeniería Civil de la Universidad de Chile, ubicada en la comuna de Santiago. Las celdas están cubiertas con un techo transparente para protegerlas de la lluvia y la radiación directa. El flujo es dosificado mediante una bomba peristáltica Masterflex 7523-70 (Cole-Parmer Instrument Company), a la cual se le conectan mangueras Masterflex Tygoon L/S 14 (diámetro interior de $1,6 \text{ mm}$), estas están fabricadas con un material que resiste las condiciones ácidas de las experiencias con arsénico. El agua que se distribuye a todos los humedales es almacenada en un estanque de 120 litros (EP). A la salida de cada humedal existe un recipiente de 20 litros (E_i donde $i = 1, \dots, 6$).



Figura 3.4: Instalación Experimental. H1, H2 y H3 corresponden a humedales plantados. C1, C2 y C3 corresponden a celdas de control. EP es el estanque principal de alimentación. E1 a E6 son los estanques de almacenamiento del efluente. B es donde se encuentra protegida la bomba y el medidor multiparámetro. D es el distribuidor (de la salida de EP a las seis mangueras pequeñas que alimentan cada celda).

Los humedales fueron plantados y ubicados en su posición final el 4 de Abril de 2016. También se dispuso una regla en cada uno para medir en forma directa la evapotranspiración, lo cual se hizo antes de la realización de las pruebas (en ausencia de flujo).

Para las pruebas de remoción con agua ácida se agregaron dos bombas peristálticas al sistema, debido a que se tiene que operar con tres cargas superficiales distintas simultáneamente, como se explica en 3.3.3. Las bombas agregadas son Masterflex, modelo 7521-00. También se cambió el estanque principal (EP) por uno de las mismas características, pero de 180 litros de capacidad, al cual se le instaló un piezómetro para medir el nivel, y por lo tanto, el volumen de agua. Además, al nuevo EP se le incorporan dos mangueras conectadas a una bomba de aire de $4\text{ L}/\text{min}$ de capacidad, que sirven como agitadores de la mezcla, manteniendo la homogeneidad de esta.

3.2 Pruebas de trazador

Como se mencionó en el capítulo 2, es posible que los aniones sean un buen trazador en la zeolita, pero si se consideran las restricciones expuestas en la sección 2.4.2 (concentración *background* y diferencia de densidades), el mejor candidato es el bromuro, en comparación a otros de mayor abundancia como el cloruro o el sulfato.

3.2.1 Ensayos batch

Se realizaron ensayos en reactores tipo *batch* para verificar que el bromuro puede considerarse como un trazador conservativo en la zeolita. El experimento fue llevado a cabo en el Laboratorio de Calidad de Aguas Gabriela Castillo de la Universidad de Chile.

Para determinar la concentración de bromuro que se agregó en los reactores, se consideró que debía ser similar a la máxima concentración que podría haber dentro de los humedales durante las pruebas de trazador. Para determinar esto, se usa el concepto de concentración *benchmark*.

La concentración *benchmark* (Ecuación 3.5) es aquella que produce una determinada respuesta en un sistema, en comparación a la concentración *background*. Durante la etapa de ensayos previos se consideró que la prueba de trazador tenía una respuesta satisfactoria (por encima del ruido) al inyectarse 50 ml de solución de *NaBr* a 15 g/l.

$$C_{bench} = \frac{M}{\varepsilon V} \quad (3.5)$$

donde M es la masa de trazador [mg], ε la porosidad [-] y V el volumen del humedal [l].

Según Kadlec & Wallace (2008), la concentración *benchmark* es entre un 30 a 70 % de la concentración peak, por lo tanto, para que la concentración en los *batch* sea similar a la máxima que puede haber en los humedales (C_{peak}), la solución en los reactores tiene una concentración de *NaBr* de 300 mg/l.

La zeolita fue lavada con agua destilada y luego secada en horno a 60 °C para el pesaje. En envases de polietileno de 125 ml se agregaron 10 g de zeolita y 100 ml de solución de *NaBr* (se usó bromuro de sodio de grado analítico, marca Winkler). Se tomaron muestras de reactores distintos a los 4 y 8 días, de modo de que el tiempo de contacto sea similar al esperado en las pruebas de trazador. Existen triplicados de cada reactor.

También se hicieron reactores de control: uno sólo con la solución de *NaBr* y otro con agua potable y zeolita. Las muestras fueron agitadas a 200 RPM y mantenidas a

una temperatura constante de 20 °C en un agitador-incubadora marca Zhicheng, serie ZHWY-200.

3.2.2 Curvas de concentración

Se disponía de un medidor multiparámetro marca HACH modelo HQ40d, con la sonda IntelliCAL CDC401 se puede medir conductividad eléctrica (EC), sólidos disueltos totales y temperatura.

Es sabido que existe una relación entre la EC y la concentración de iones en una solución acuosa (Ecuación 3.6), la cual es válida en los rangos de concentración usados en este trabajo (Tchobanoglous & Schroeder, 2000). Sin embargo, se verifico empíricamente que es necesario un factor de corrección, por lo que se utiliza la ecuación 3.7. Este factor fue determinado mediante regresión lineal entre los valores teóricos y medidos.

$$EC \approx \sum_i C_i f_i \quad (3.6)$$

$$EC = \alpha \cdot \sum_i C_i f_i \quad (3.7)$$

donde EC es la conductividad eléctrica medida [$\mu S/cm$], C_i es la concentración del ión i [mg/L] y f_i su correspondiente factor de conductividad [($\mu S/cm$)/(mg/L)]. α es un factor de corrección determinado empíricamente [-].

Tabla 3.5: Factores de conductividad a 25 °C de especies comúnmente encontradas en el agua (Standard methods, 2005).

Ión	f_i [($\mu S/cm$)/(mg/l)]
Cl^-	2.14
Ca^{+2}	2.6
CO_3^{-2}	2.82
HCO_3^-	0.715
K^+	1.84
Mg^{+2}	3.82
Na^+	2.13
NO_3	1.15
SO_4^{-2}	1.54

No se encontró en la literatura el factor de conductividad asociado al ión bromuro. Para estimarlo, ya que se conoce el factor f_{Na^+} , primero se debe establecer la relación entre la EC y la concentración de la sal de $NaBr$ en una solución.

En un matraz se agregó un litro de agua destilada y se midió la EC. Luego, utilizando una balanza semi analítica se agregaron sucesivamente pequeñas cantidades de $NaBr$ y se midió la EC luego de la adición. La solución fue agitada continuamente mediante un agitador magnético y entre cada medición se esperaron 30 segundos para asegurarse de que la mezcla es homogénea. Posteriormente, se repite este procedimiento utilizando agua potable de modo de verificar que no existe interacción entre los iones que tiene ésta y los agregados. El factor f_{Br} se estimó utilizando la ecuación 3.6, mediante regresión lineal entre C_{Br} y $(EC_{medido} - f_{Na}C_{Na})$.

Finalmente, se envió a laboratorio una muestra del agua potable utilizada para determinar la concentración de los iones Na^+ , Ca^{+2} , K^+ , Mg^{+2} , Cl^- , SO_4^{-2} y se midió el pH. Usando los factores de conductividad se identificó cuanto aporta cada ion a la conductividad total. Aquello que no puede ser asociado a ninguna de las especies analizadas y al sistema carbonato se identifica como “otras especies” usando el factor de relación entre TDS y EC que usa el instrumento HACH ($f_{tds} = 0.5$).

$$EC_{otras\ especies} = \frac{EC_{medido} - \sum_i C_i f_i}{f_{tds}} \quad (3.8)$$

3.2.3 Procedimiento de las pruebas de trazador

Verificado que el trazador escogido es conservativo y que se puede relacionar la concentración de éste con la medición obtenida con el conductímetro, se puede comenzar la prueba. Previo a la realización de ésta se hizo pasar agua potable desde el estanque de entrada (EP) al humedal el tiempo suficiente para asegurarse que en los poros existe sólo el agua del estanque, que es la misma que será utilizada en el resto de la prueba (esto fue verificado midiendo que la EC a la salida es aproximadamente igual a la del estanque de entrada). Esto es importante, ya que las concentraciones de iones en el agua potable varían día a día.

Usando la bomba peristáltica, se fijó el caudal de cada prueba según la carga superficial correspondiente y se instaló el conductímetro en el vertedero, asegurándose que no se peralte el nivel de agua (Figura 3.5). Una vez que el sistema se encuentra en régimen permanente, se inyectaron rápidamente 50 ml de solución de $NaBr$ a 50 g/l en el orificio de entrada y se comenzó la medición (t_0). La duración de cada prueba se muestra en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6: Caudales y tiempos de medición aproximados en las pruebas de trazador, según su carga superficial.

Experiencia	Celda	Carga [mm/d]	Caudal [ml/min]	Duración de la prueba [hrs]
1	H3	20	1.3	220
2	C1	20	1.3	220
3	H3	50	4.2	95
4	C1	50	4.2	95
5	H3	80	6.7	50
6	C1	80	6.7	50

Durante cada experimento se tomaron 4 muestras, y se analizan los iones indicados:

- Estanque de entrada, al comienzo de la prueba: Na^+ , Ca^{+2} , K^+ , Mg^{+2} , Cl^- , SO_4^{-2} , Br^- .
- Manguera de salida del humedal, aproximadamente a la mitad del tiempo de duración de la prueba: Na^+ , Ca^{+2} , K^+ , Mg^{+2} .
- Manguera de salida del humedal, al final de la experiencia: Na^+ , Ca^{+2} , K^+ , Mg^{+2}
- Estanque de salida, al final de la experiencia: Na^+ , Ca^{+2} , K^+ , Mg^{+2} , Cl^- , SO_4^{-2} , Br^- .

El objetivo del análisis de concentraciones fue identificar el intercambio iónico efectuado por la zeolita y poder hacer la transformación de conductividad a concentración de forma más consistente, debido a la evidencia de que el ión Na^+ presente en la solución inyectada no es conservativo en el medio. Se asumió que las concentraciones de cada ión analizado varían linealmente entre cada toma de muestras. De esta forma, la concentración de Br^- efectiva es:

$$C_{Br}(t) = \frac{EC_{medida}(t) - \alpha \cdot \sum_i C_i(t) f_i}{f_{Br}} \quad (3.9)$$

donde $i = \{ Na^+, Ca^+, K^+, Mg^+, Cl^-, SO_4^-, otras especies \}$.



Figura 3.5: Sonda de medición de conductividad en el vertedero de salida

Por balance de masa, se puede obtener la masa de trazador recuperada en la experiencia (M_{salida}). Esto se realiza para verificar que el trazador efectivamente se conservó en el transcurso de la prueba, lo cual es una forma de validar la misma.

$$M_{salida} = \int_0^{\infty} QC dt \quad (3.10)$$

Finalmente, para complementar la distribución de tiempos de retención y la curva de *breakthrough*, se calcula la curva de masa acumulada. De la ecuación 2.8, se deduce que fracción de masa a la salida entre un tiempo t y $t + dt$ corresponde a $E \cdot dt$, por lo tanto, el porcentaje de masa que ha salido hasta un tiempo t_i , respecto del total inyectado corresponde a:

$$m(t = t_i) = \int_0^{t_i} E dt \quad (3.11)$$

Determinar esta función es equivalente a realizar la inyección del trazador en forma continua (*step input*) desde el tiempo $t = 0$, en lugar de un pulso como se realizó en este

trabajo (Levenspiel, 1999). Esto es válido para una condición de borde cerrada (*closed-closed vessels*).

Para considerar que en las pruebas no se recupera el 100% de la masa inyectada de trazador (M_{in}), se corrige la curva de masa acumulada de la siguiente forma:

$$m' = m \cdot \frac{M_{salida}}{M_{in}} \quad (3.12)$$

donde m' es la curva corregida.

3.2.4 Análisis de muestras

Las muestras que requerían análisis de concentración de Na^+ , Ca^{+2} , K^+ , Mg^{+2} , Cl^- , SO_4^{-2} y Br^- fueron enviadas al Laboratorio de geoquímica de fluidos del Centro de Excelencia en Geotermia de los Andes (CEGA) de la Universidad de Chile. Siguiendo el procedimiento de Standard methods (2005). Al momento de ser tomadas, las muestras fueron filtradas con filtros de MCE (membrana de ester de celulosa) de $0,45 \mu m$ de tamaño de poro e inmediatamente refrigeradas a $< 5^\circ C$. En el caso de las muestras de cationes, éstas fueron acidificadas con HNO_3 hasta llegar a un $pH < 2$ para evitar la formación de precipitados.

Los límites de detección se muestran en la tabla 3.7. Los aniones se analizaron con un cromatógrafo iónico, Thermo Scientific Dionex ICS-2100. Para los cationes se usó espectrometría de emisión óptica con fuente de plasma de acoplamiento inductivo, ICP-OES, Perkin Elmer Precisely Optima 7300 V.

Tabla 3.7: Límites de detección instrumental. Fuente: CEGA

Ión	Límite de detección [mg/l]
Na^+	0,094
K^+	0,044
Ca^{+2}	0,014
Mg^{+2}	0,0012
Cl^-	0,03
SO_4^{-2}	0,03
Br^-	0,03

3.3 Remoción de arsénico y hierro

3.3.1 Caso de estudio

Para cuantificar la remoción de arsénico y hierro que ocurre en las celdas se prepara un agua contaminada sintética, cuya calidad es representativa de la del Río Azufre, curso de agua ubicado en la XV Región de Arica y Parinacota de Chile (Figura 3.6), el cual es reconocido por su bajo pH (< 2) y elevadas concentraciones de sulfato, boro, arsénico, hierro y otras especies (ver Tabla 3.8). Esto se debe a la contribución de agua al cauce desde fuentes hidrotermales asociadas al volcán Tacora, la presencia de contaminantes de una antigua mina de azufre y las condiciones ambientales propias del desierto (Leiva *et al.*, 2014).

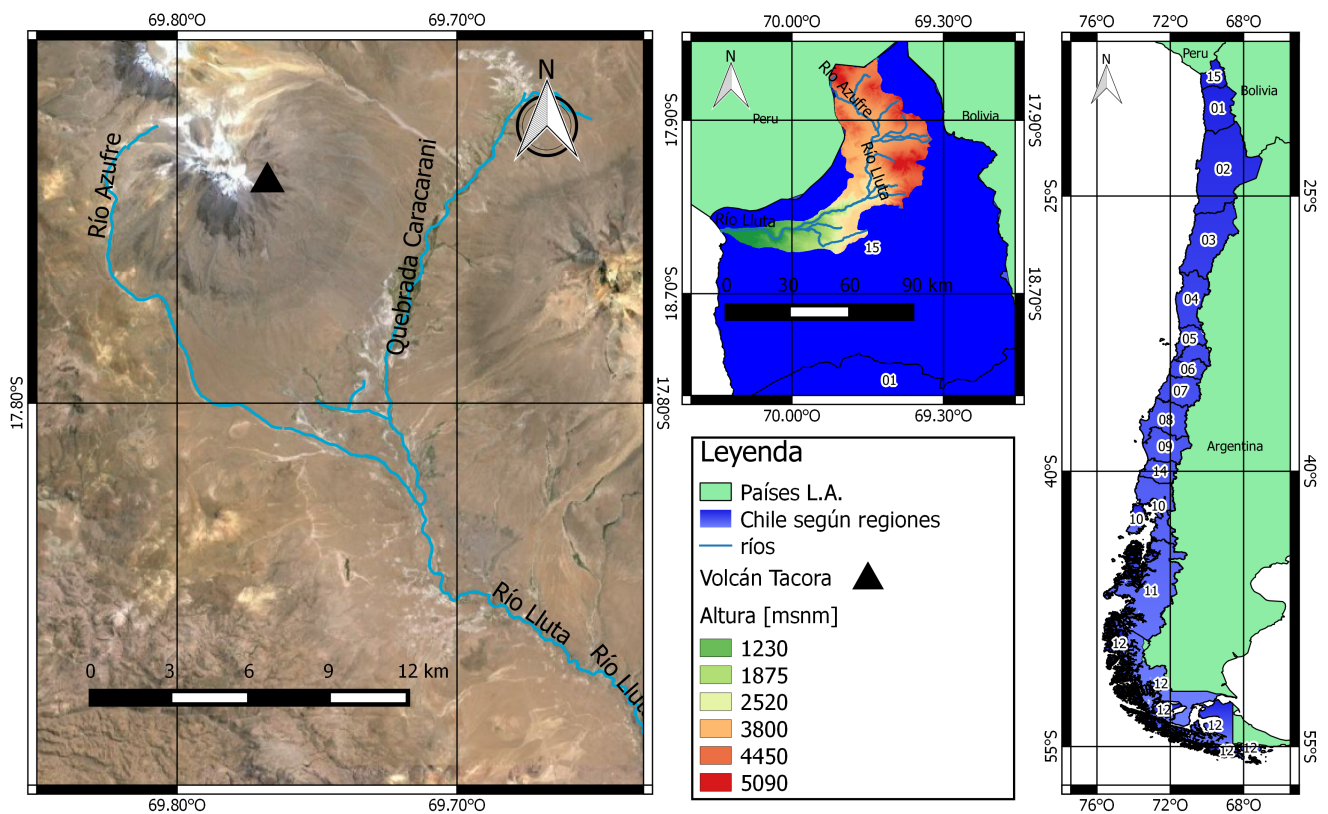


Figura 3.6: Mapa de ubicación del Río Azufre (Jaque, 2017).

Tabla 3.8: Principales parámetros de calidad del agua del Río Azufre. Se muestran los valores promedio de mediciones efectuadas entre los años 2007 y 2012 (concentraciones objetivo). Adaptado de Guerra *et al.* (2016)

Parámetro	Unidad	Valor
Caudal medio	L/s	89
pH	-	1,9
Conductividad eléctrica	mS/cm	10,8
Temperatura	$^{\circ}C$	13,9
Alcalinidad	mg/l como $CaCO_3$	<0,5
SO_4^{-2}	mg/l	3104
Cl^{-}	mg/l	1320
Na^{+}	mg/l	360
K^{+}	mg/l	92
Ca^{+2}	mg/l	293
Mg^{+2}	mg/l	174
Fe Total	mg/l	59,1
Al Total	mg/l	145,2
As Total	mg/l	2
B Total	mg/l	18,2
Zn Total	mg/l	9,8

3.3.2 Preparación del agua sintética

El agua preparada tiene como objetivo representar las concentraciones y el pH del Río Azufre. Se emplea como matriz agua potable y se agregan los reactivos químicos mostrados en la Tabla 3.9, elegidos por su disponibilidad en el mercado y precio (todos son de grado analítico). La cantidad de reactivo a agregar se determina usando el programa PHREEQC v3.3.7, desarrollado por el USGS, el cual está diseñado para realizar una amplia gama de cálculos geoquímicos en medios acuosos (Parkhurst & Appelo, 2013). En este caso, los principios fundamentales son equilibrio de cargas y de masas. Se entrega como *input* las concentraciones de las especies que hay en el agua potable de referencia, su pH y la concentración de CO_2 atmosférico, ya que se trata de un sistema abierto. Se definen las concentraciones objetivo deseadas (las del río Azufre, tabla 3.8) y el resultado entregado es la cantidad de reactivo a agregar por litro de agua potable.

La muestra de referencia de agua potable fue tomada en el Laboratorio de Procesos Mecánicos de la Universidad de Chile, y fue analizada en el CEGA, empleando los métodos descritos en 3.2.4.

Tabla 3.9: Concentraciones de especies relevantes en el agua potable de referencia a emplear como matriz y cantidad de reactivos a agregar para alcanzar las concentraciones y pH objetivos (resultados del programa PHREEQC)

Parámetro	Concentración en agua potable [mg/L]	Reactivo	$mg_{reactivo}/L_{agua\ potable}$
Mg^{+2}	15	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	1121
Na^+	117	$NaCl$	596
Ca^{+2}	138	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	464
K^+	3,84	KCl	127
<i>Al</i> Total	0,005	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	743
<i>As</i> Total	0,0011	As_2O_5	3,1
<i>B</i> Total	0,282	H_3BO_3	21,3
<i>Fe</i> Total	0,011	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	291
<i>Mn</i> Total	0,0001	$MnSO_4 \cdot H_2O$	37
<i>Pb</i> Total	Bajo límite de detección	$PbSO_4$	1,47
<i>Zn</i> Total	0,0035	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	44
Cl^-	197		
SO_4^{-2}	291		
<i>pH</i> [-]	7,22	H_2SO_4	817

Los reactivos son agregados al estanque principal de 180 litros, según sea el requerimiento de agua para abastecer el sistema.

3.3.3 Operación del sistema y toma de muestras

El sistema operó desde el 24 de Octubre hasta el 12 de Noviembre de 2016, con pequeñas interrupciones en los momentos en que se preparaba una nueva partida de agua ácida. Se hicieron en total cuatro preparaciones de agua.

Para verificar si existía influencia de la vegetación o el uso de distintas cargas superficiales en la remoción de *As* y *Fe*, el agua fue incorporada al sistema usando las tres cargas superficiales empleadas en las pruebas de trazador, aplicando una misma carga para una celda sin vegetación y un humedal, como se indica en la Tabla 3.10. Se tomaron muestras en momentos predefinidos a las cuales se les midieron parámetros in situ (temperatura, pH, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto y potencial redox), dureza, concentración de sulfato, concentración de *As* disuelto y de *Fe* disuelto.

Cada vez que se preparó agua ácida, se esperaba un par de horas para comenzar la prueba, ya que, al momento de agregar los reactivos, se formaban precipitados en el fondo del estanque. Cuando los precipitados se disolvían se tomaba una muestra desde el estanque. Las muestras obtenidas a la salida de cada celda se tomaban cuando transcurría

aproximadamente el tiempo de retención real correspondiente a cada carga, contado desde el momento en que empieza a circular por el sistema una nueva preparación de agua ácida.

Tabla 3.10: Cargas superficiales y tiempo de muestreo¹ en pruebas de remoción.

Humedal	Carga [mm/día]	Tiempo de muestreo [hr]
H1	20	90
H2	50	35
H3	80	25
C1	20	90
C2	50	35
C3	80	25

Como se mencionó anteriormente, las celdas operaron con los mismos caudales de las pruebas de trazador. Debido a que es difícil de mantener el caudal constante, este fue medido y ajustado regularmente. Las mediciones de caudal se encuentran en el anexo.

A las todas muestras tomadas se les midieron parámetros in situ, dureza, y concentración de sulfato en el Laboratorio de Calidad de Aguas. Las muestras recolectadas para medir concentraciones de *As* y *Fe* se enviaron a un laboratorio externo certificado (SGS Chile Ltda).

Los parámetros in situ fueron medidos con un medidor multiparámetro marca HACH modelo HQ40d. Para el sulfato se usó un espectrofotómetro marca HACH modelo DR5000 siguiendo la metodología SulfaVer 4, equivalente al método 375.4 de la US EPA. La dureza fue medida mediante titulación con EDTA siguiendo la metodología “2340C EDTA Titrimetric Method” disponible en Standard methods (2005). Según lo informado por SGS Chile Ltda, el arsénico fue medido por absorción atómica con generación de hidruros (límite de detección de 0,001 mg/l) y el hierro por absorción atómica con llama aire-acetileno (límite de detección de 0,01 mg/l), siguiendo las metodologías 3114 AB y 3111 B de Standard methods (2005), respectivamente.

¹Este tiempo corresponde al intervalo entre una preparación de agua ácida y la toma de la respectiva muestra. Es aproximadamente el tiempo de retención real respectivo de cada carga superficial, es decir, un volumen de poro

3.4 Cuantificación de la evapotranspiración y su efecto en las pruebas realizadas

Como se mencionó, en las celdas se dispone de una regla con la que se midió en forma directa, y durante un importante espacio de tiempo, la evaporación o evapotranspiración (ET), según corresponda. Solo es posible medir de esta forma cuando no existe flujo, es decir, mientras no se estaba operando ni realizando ninguna prueba. La medición debe ser multiplicada por la porosidad del medio, para obtener el volumen de agua evapotranspirada.

Durante la realización de los test de trazador y remoción de agua ácida, la ET es medida como una diferencia de volúmenes:

$$ET = \frac{Q(t)\Delta t - V_{est}}{A_s} \quad (3.13)$$

donde $Q(t)$ corresponde a el caudal medio de entrada en el intervalo de tiempo Δt ($\Delta t < t_{prueba}$), V_{est} corresponde al volumen de agua acumulado en el estanque de salida y A_s el área superficial del humedal.

Ambas mediciones serán comparadas con los siguientes cálculos teóricos, tanto de evaporación (Ven Te Chow, 1994), como de ET (FAO, 2006):

- Evaporación por radiación:

$$E_r = \frac{R_n}{l_v \rho_w} \quad (3.14)$$

donde E_r es la tasa de evaporación [LT^{-1}], R_n la radiación neta [MT^{-3}], l_v es el calor latente de vaporización [L^2T^{-2}] y ρ_w es la densidad el agua [ML^3].

- Evaporación por método aerodinámico:

$$E_a = (e_{as} - e_a) \frac{0.622k^2 \rho_a u_2}{p \rho_w [\ln(z_2/z_0)]^2} \quad (3.15)$$

donde E_a es la tasa de evaporación [L/T], z_0 es la altura de rugosidad [L], z_2 es la altura de medición [L], p es la presión atmosférica [$ML^{-1}T^{-2}$], u_2 la velocidad del viento [LT^{-1}], e_{as} la presión de saturación de vapor correspondiente a la temperatura del aire [$ML^{-1}T^{-2}$], e_a la presión de vapor [$ML^{-1}T^{-2}$] y k la constante de Von Karman [-].

- Método combinado:

$$E = E_r \frac{\Delta}{\Delta + \gamma} + E_a \frac{\gamma}{\Delta + \gamma} \quad (3.16)$$

donde E es la la tasa de evaporación [L/T], Δ es el gradiente de la curva de presión de saturación del vapor a la temperatura del aire [$Pa/^\circ C$] y γ es la constante psicrométrica [$kPa/^\circ C$].

- Fórmula de Ivanov :

$$ETP = 0.0018(25 + T)^2(100 - HR) \quad (3.17)$$

donde ETP es la tasa de evapotranspiración potencial [$mm\ dia^{-1}$], T la temperatura del aire [$^\circ C$] y HR la humedad relativa [%].

- Método FAO para la evapotranspiración :

$$ET_0 = \frac{0.408 \Delta (R_n - G) + \gamma \frac{900}{T+273} u_2 (e_{as} - e_a)}{\Delta + \gamma(1 + 0.34u_2)} \quad (3.18)$$

donde ET_0 es la tasa de evapotranspiración de referencia [$mm\ dia^{-1}$], R_n la radiación neta [$MJ\ m^{-2}dia^{-1}$], G el flujo de calor del suelo [$MJ\ m^{-2}dia^{-1}$], T la temperatura del aire [$^\circ C$], u_2 la velocidad del viento a 2 m de altura [ms^{-1}], e_s la presión de saturación [kPa], e_a la presión de vapor [kPa], Δ es el gradiente de la curva de presión de saturación del vapor a la temperatura del aire [$Pa/^\circ C$] y γ es la constante psicrométrica [$kPa/^\circ C$].

Los datos necesarios para los cálculos propuestos son obtenidos de la estación meteorológica del Departamento de Geofísica de la Universidad de Chile (DGF)², ubicada a menos de 100 metros de la instalación experimental. Se muestra como resultado la media móvil de 5 días de los valores diarios.

Por otro lado, resulta interesante contar con un resultado teórico que de cuenta de la importancia relativa que tiene la ET en el tiempo de retención, pues la ecuación 2.9 considera sólo el caudal entrante al sistema. Se podría considerar, por ejemplo, el promedio entre la entrada y salida ($t_{Q_{prom}}$):

$$t_{Q_{prom}} = \frac{\varepsilon V}{\frac{Q_i + Q_s}{2}} \quad (3.19)$$

Otra forma de abordar esto es mediante un balance de masa. Realizando un balance en un elemento de volumen de la figura 2.5, despreciando I y P , se tiene que:

$$Q_i = Q_s + ET \cdot Wx \quad (3.20)$$

²Para mayor información de la estación, los datos disponibles y los equipos con los que ésta cuenta visitar <http://infomet.dgf.uchile.cl/OBSERVACIONES/observaciones.html>

Además, considerando la definición del tiempo de retención nominal, en su forma diferencial:

$$d\tau = \frac{dV}{Q} = \frac{\varepsilon W h(x) dx}{Q} \quad (3.21)$$

Integrando en el largo del humedal, reemplazando 3.20 y considerando la altura $h(x)$ como un promedio entre H_i y H_f (independiente de x), se tiene que el tiempo de retención que toma en cuenta la ET, t_{ET} , corresponde a:

$$t_{ET} = \int_0^L \frac{\varepsilon W h dx}{Q_s + ET \cdot W x} = \frac{\varepsilon V}{Q_i - Q_s} \ln\left(\frac{Q_i}{Q_s}\right) \quad (3.22)$$

Para determinar la influencia que tiene en el tiempo de retención nominal el hecho de que $Q_i \neq Q_s$, se realiza un análisis de sensibilidad de las variables t_{nom} , t_{ET} y $t_{Q_{prom}}$ respecto a variaciones en la ET, el cual se muestra en los resultados.

Finalmente, se realizó una corrección de las concentraciones de *As*, *Fe*, oxígeno disuelto, dureza, sulfato, iones H^+ y sólidos disueltos para tomar en cuenta el efecto de la ET en las pruebas con agua ácida, mediante la expresión:

$$C' = C \cdot \frac{Q_s}{Q_i} \quad (3.23)$$

donde C' es la concentración corregida.

Las concentraciones de *As* y *Fe* sólo pudieron ser corregidas cuando éstas resultaron mayores a sus respectivos límites de detección.

Capítulo 4

Resultados y análisis

4.1 Ensayo batch

En la Figura 4.1 se presentan los valores medidos en el laboratorio de los parámetros in situ (pH y EC) de cada uno de los triplicados en función del tiempo. El día cero corresponde a los valores iniciales.

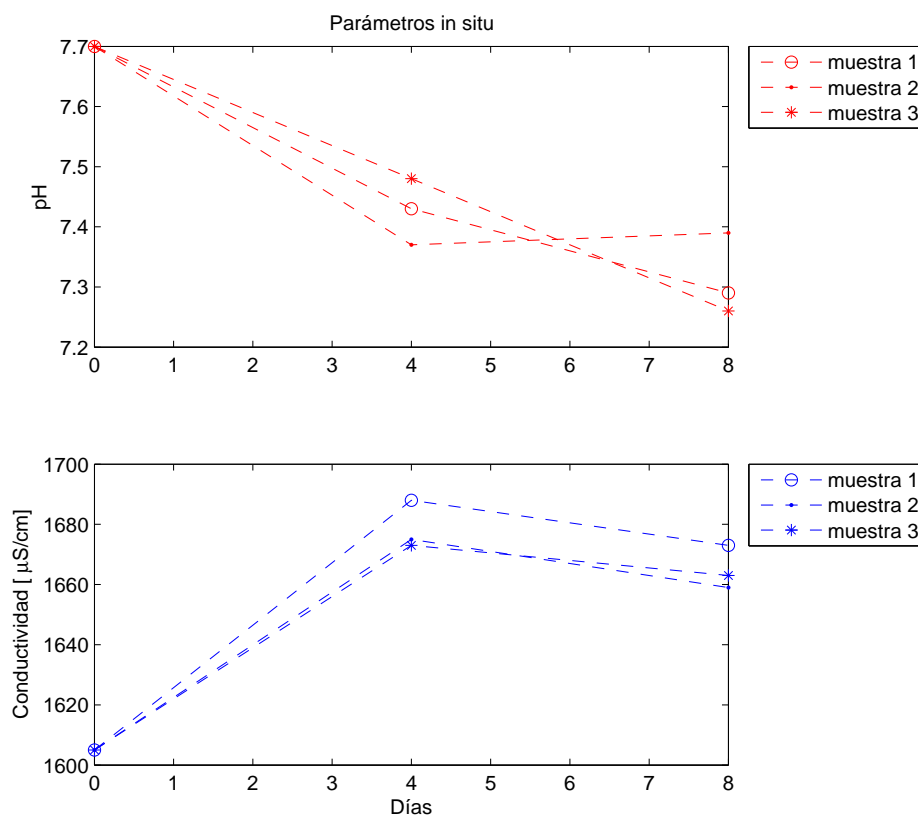


Figura 4.1: Evolución de los parámetros in situ medidos

Respecto del pH se aprecia una caída en los valores en todas las muestras tendiendo a estabilizarse al final, esto es consistente en todas las muestras. Se puede deber al intercambio iónico inducido por la zeolita en presencia de Na^+ . Sin embargo, el efecto es poco relevante. En cuanto a la conductividad el resultado es el esperado ya que el efecto neto de la disolución de minerales, el intercambio iónico entre Na^+ con otros iones de la

zeolita y el hecho de que el Br^- sea conservativo resulta en un aumento de la concentración de iones disueltos en la solución.

En la Figura 4.2 se muestran las concentraciones de Br^- , Cl^- y SO_4^{-2} (el día cero corresponde a los valores iniciales). En el caso del bromuro se presenta una baja adsorción en el día 4 (en promedio 2,1 %), tendiendo a estabilizarse al fin del periodo (en promedio 2,4 %). Respecto al cloruro los resultados permiten concluir que hay una nula adsorción. Finalmente, el sulfato presenta una baja adsorción hacia el final del periodo (en promedio 1,1 %).

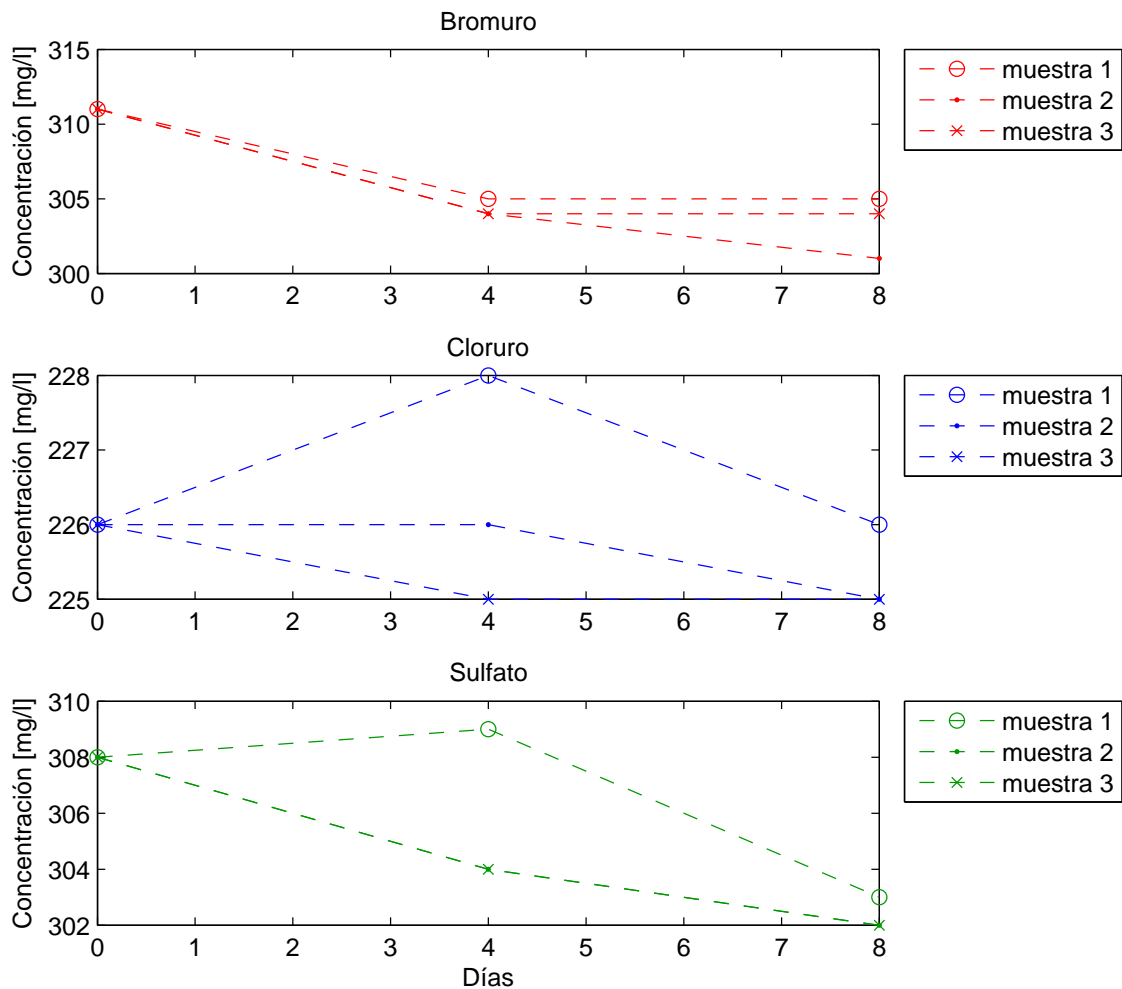


Figura 4.2: Evolución de las concentraciones de los iones analizados

Por lo tanto, los tres aniones analizados son buenos candidatos a ser un trazador conservativo en la zeolita, pero, por los motivos expuestos en la sección 2.4.2 respecto a las concentraciones *background* y diferencia de densidad límite, el bromuro es el mejor, al cumplir con todos los requisitos.

4.2 Pruebas de trazador

4.2.1 Iones principales en el agua potable

Para identificar cuánto aportan a la conductividad eléctrica los iones analizados en este trabajo, se toma como referencia el agua del estanque principal (agua potable) durante una de las pruebas de trazador.

En la Figura 4.3 se puede ver claramente que son sólo 4 iones los que aportan en mayor medida al total de conductividad medida. Los iones Na^+ , Ca^{+2} , Cl^- y SO_4^{-2} explican el 95% de la EC, que sumados al Mg^{+2} , HCO_3^- y K^+ son prácticamente el 100 %. Este resultado valida el que en la ecuación 3.9 se consideren sólo estos iones, ya que otros aportan de manera despreciable en la EC.

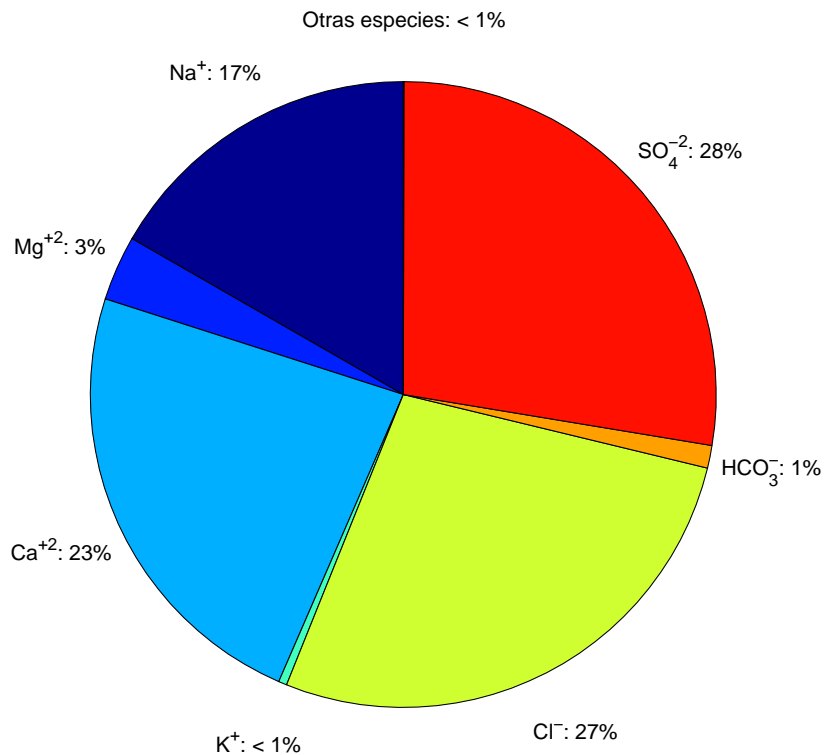


Figura 4.3: Distribución de la conductividad eléctrica, por ión analizado, en el agua potable. La conductividad total de la muestra es de $1579 \mu S/cm$.

4.2.2 Curvas de concentración

En las figuras 4.4 y 4.5 se muestra la relación entre concentración de $NaBr$ y conductividad eléctrica, en agua destilada y agua potable como matriz, respectivamente. Evidentemente el caso de agua potable presenta un coeficiente de posición muy distinto de cero, correspondiente a la conductividad propia del agua potable. Sin embargo, ambas pendientes son muy similares lo cual indica que la presencia de Na^+ y Br^- en el agua potable no genera interacciones con otros iones que afecten de forma significativa la conductividad eléctrica, en comparación a la situación con agua destilada, en la que solo están presentes Na^+ y Br^- como solutos. Esto hace posible usar la relación planteada en la sección 3.2.2 y de este modo obtener el coeficiente de conductividad del bromuro (f_{Br}), representado como la pendiente del ajuste lineal de la Figura 4.6, cuyo valor corresponde a 0.89.

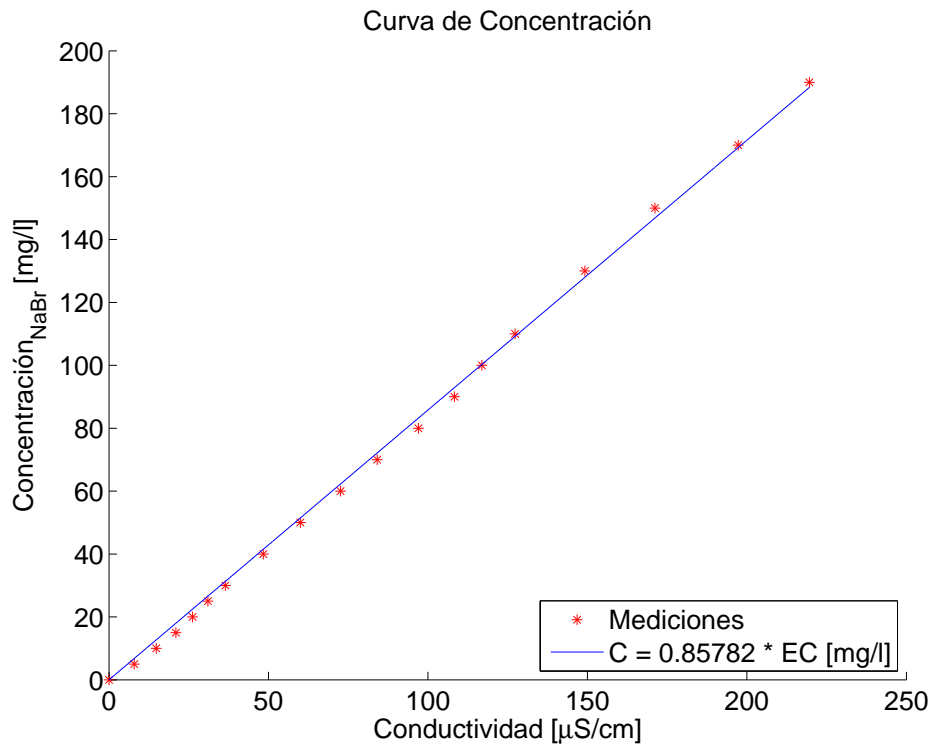


Figura 4.4: Curva de concentración en agua destilada.

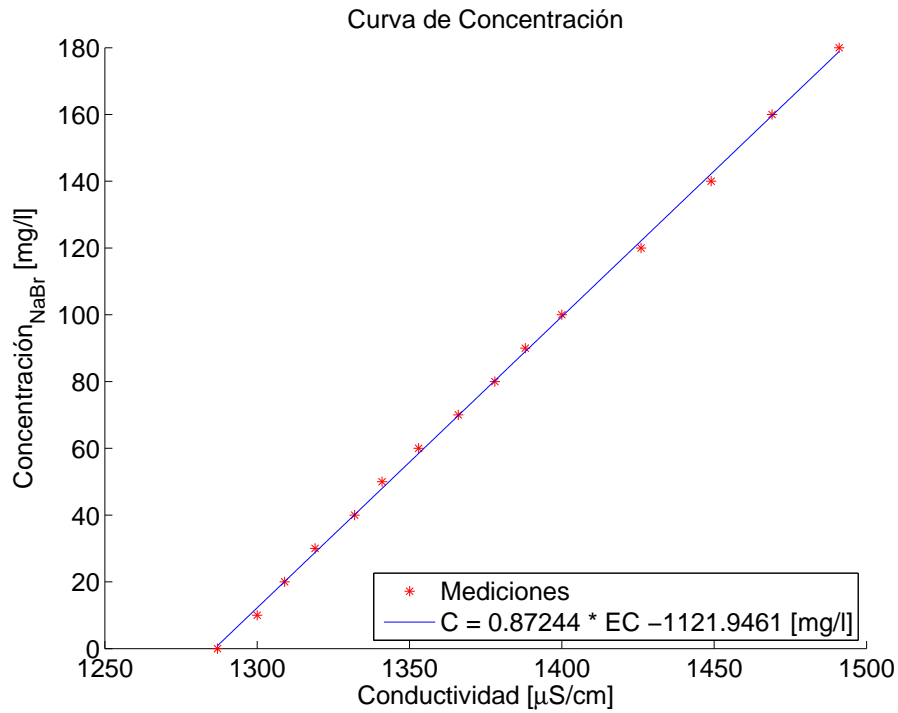


Figura 4.5: Curva de concentración en agua potable.

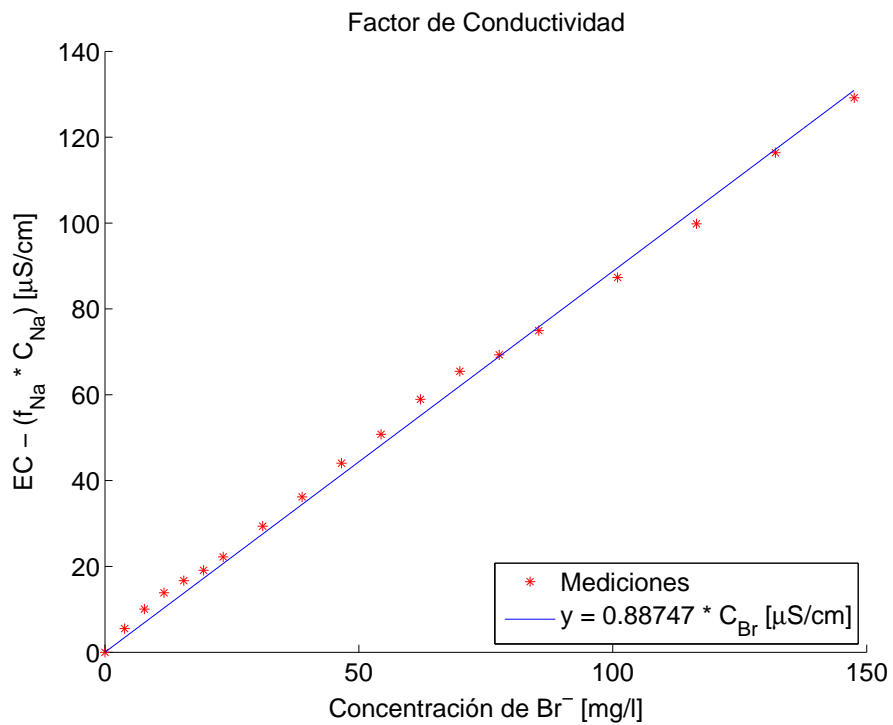


Figura 4.6: Determinación del factor de conductividad del bromuro. Se concluye que $f_{br} = 0.89$.

4.2.3 Parámetros hidrodinámicos

Durante el periodo de ensayos previos a la toma de datos, se notó que el ruido de la señal del conductímetro es un factor a tener en cuenta. En la Figura 4.7 se muestran las mediciones efectuadas en una celda de control durante un periodo de 30 horas. La amplitud máxima del ruido es de $13 \mu S/cm$, con una desviación en torno al promedio de $\pm 2.5 \mu S/cm$.

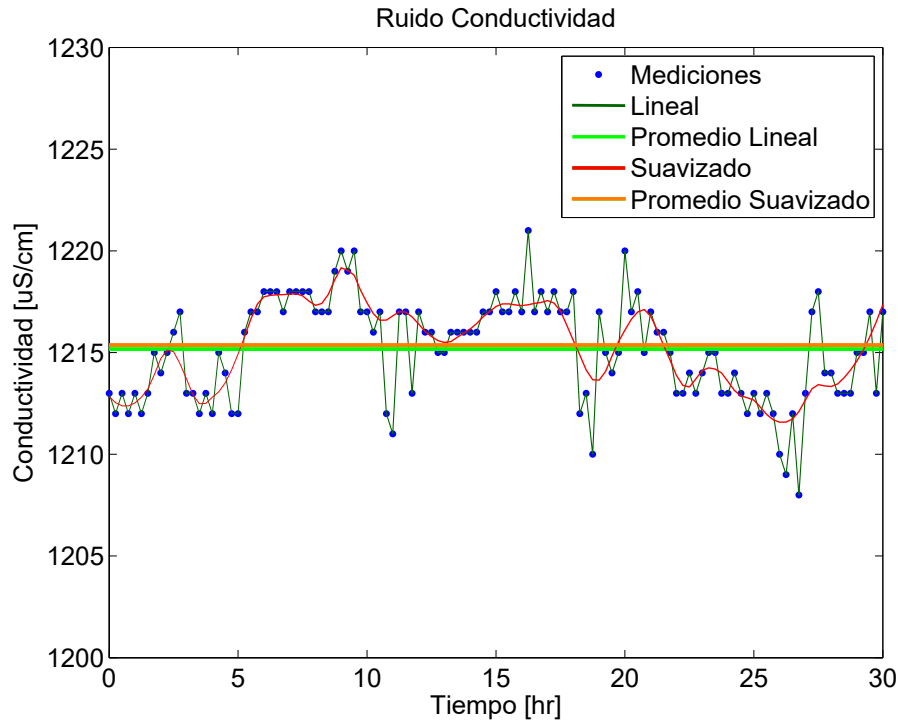


Figura 4.7: Medición de EC en una celda de control, en la cual se hace pasar constantemente agua potable del estanque principal, a un caudal de $6 \text{ ml}/\text{min}$

Para minimizar el efecto del ruido en la señal de salida, se aplica la metodología de suavizado denominada regresión local polinómica, ampliamente usada para el suavizado de señales experimentales de dos o más variables (Cleveland & Loader, 1996). En la Figura 4.7 se puede ver una interpolación lineal, el suavizado aplicado y sus respectivos promedios. Se aprecia que el suavizado es capaz de capturar la variabilidad propia de la señal, dejando fuera los datos extremos, además, se conserva el promedio y la desviación estándar se ve reducida.

En las figuras 4.8 a la 4.13 se presentan los resultados de las 6 pruebas de trazador, con sus respectivas transformaciones a concentración equivalente de Br^- y porcentaje de masa acumulada de Br^- a la salida del humedal. En la tabla 4.1 se ve un resumen de los parámetros obtenidos.

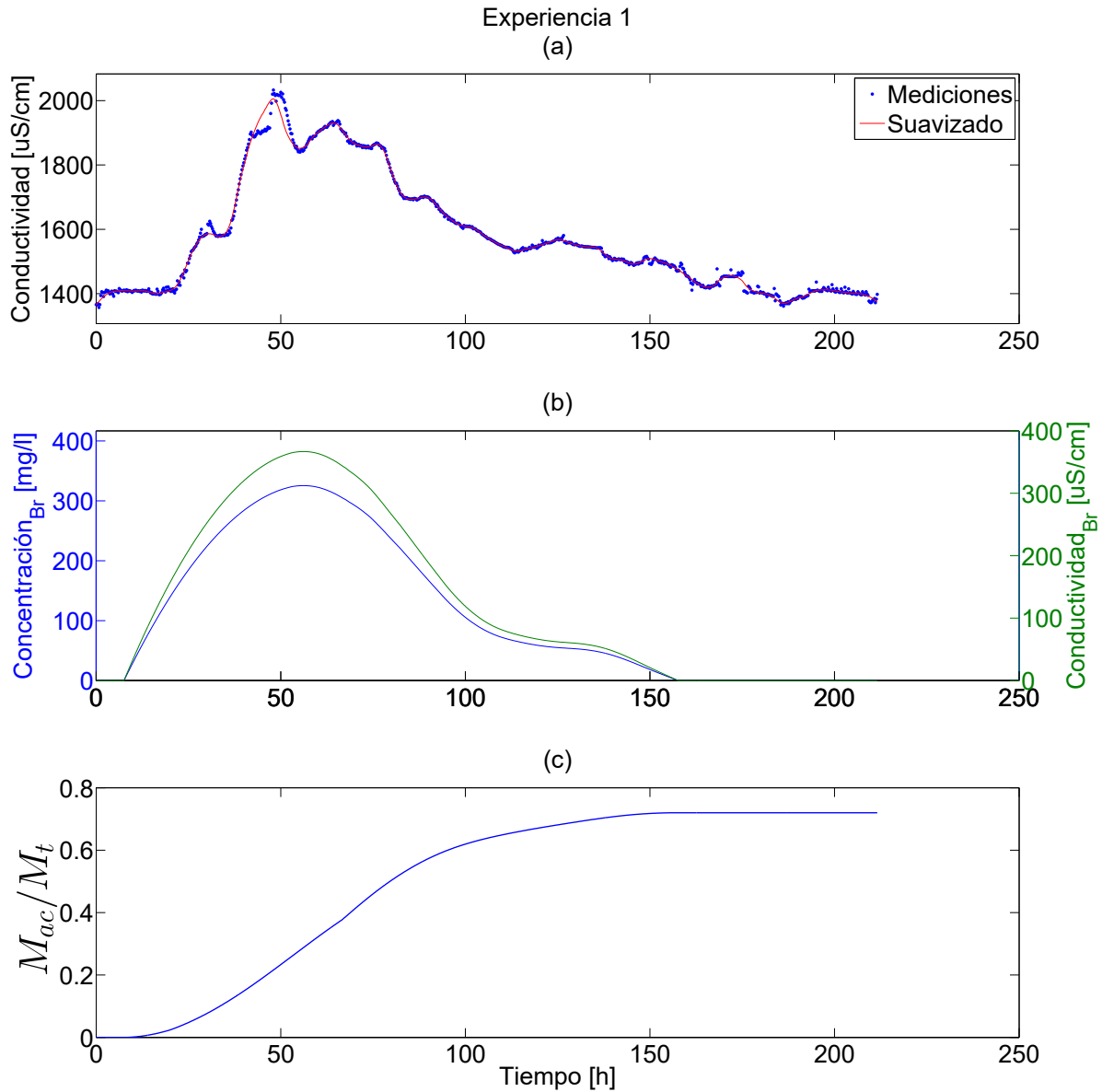


Figura 4.8: Prueba con $q=20$ [mm/día] en el humedal 3. (a) Mediciones de conductividad eléctrica. (b) Transformación a concentración y conductividad de bromuro de la señal suavizada. (c) Curva de masa acumulada.

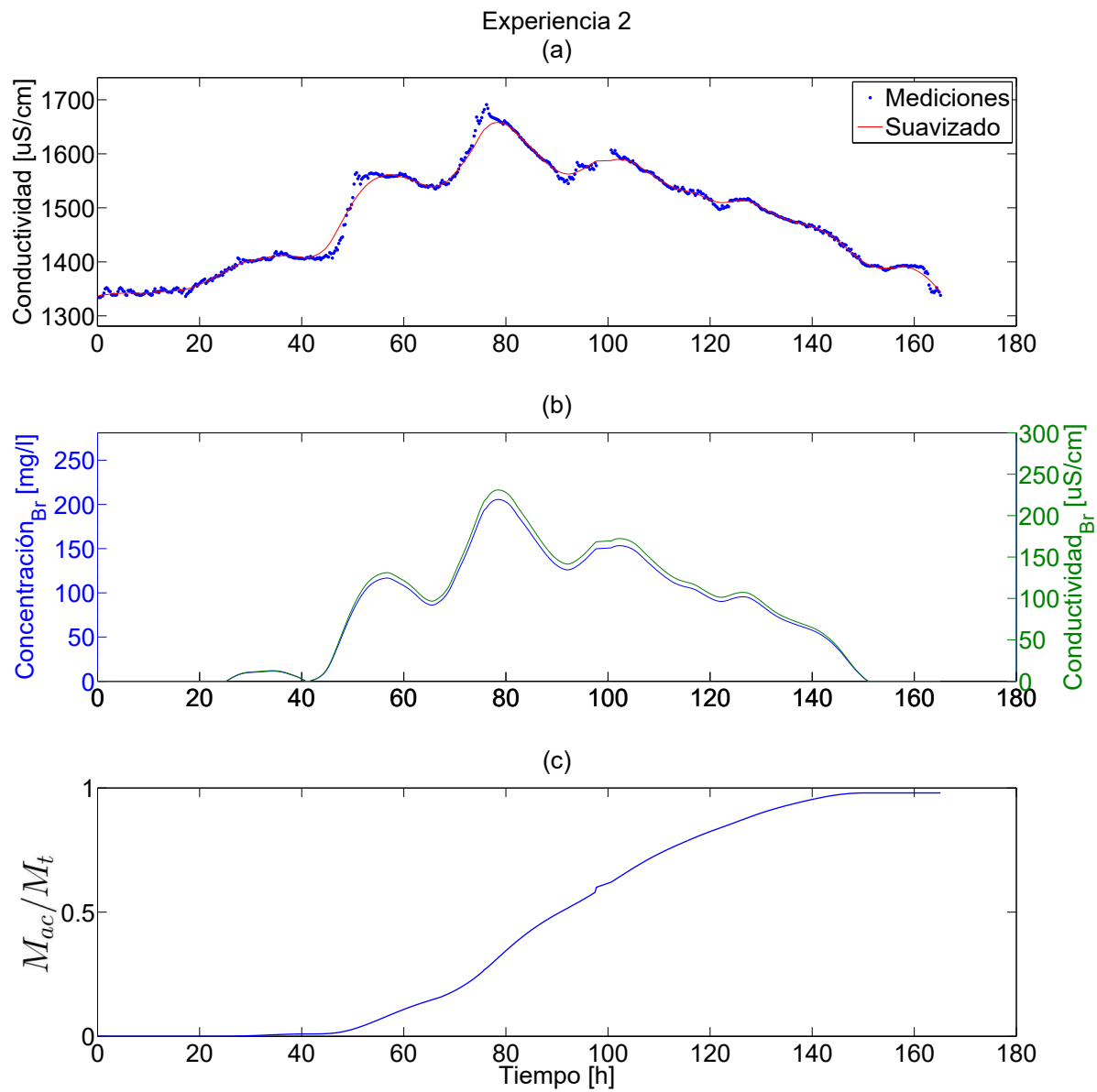


Figura 4.9: Prueba con $q=20$ [mm/día] en la celda 1. (a) Mediciones de conductividad eléctrica. (b) Transformación a concentración y conductividad de bromuro de la señal suavizada. (c) Curva de masa acumulada.

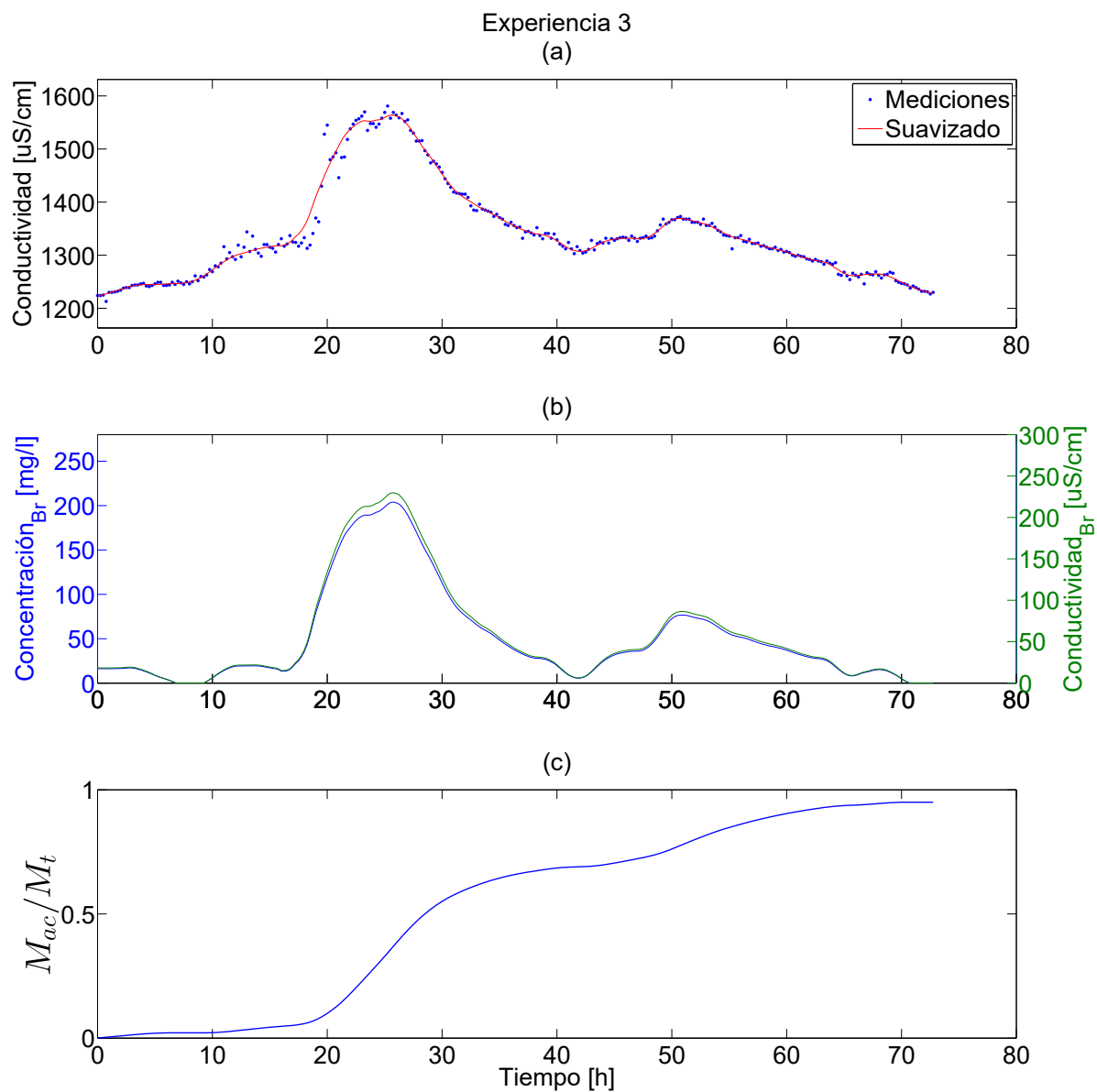


Figura 4.10: Prueba con $q=50$ [mm/día] en el humedal 3. (a) Mediciones de conductividad eléctrica. (b) Transformación a concentración y conductividad de bromuro de la señal suavizada. (c) Curva de masa acumulada.

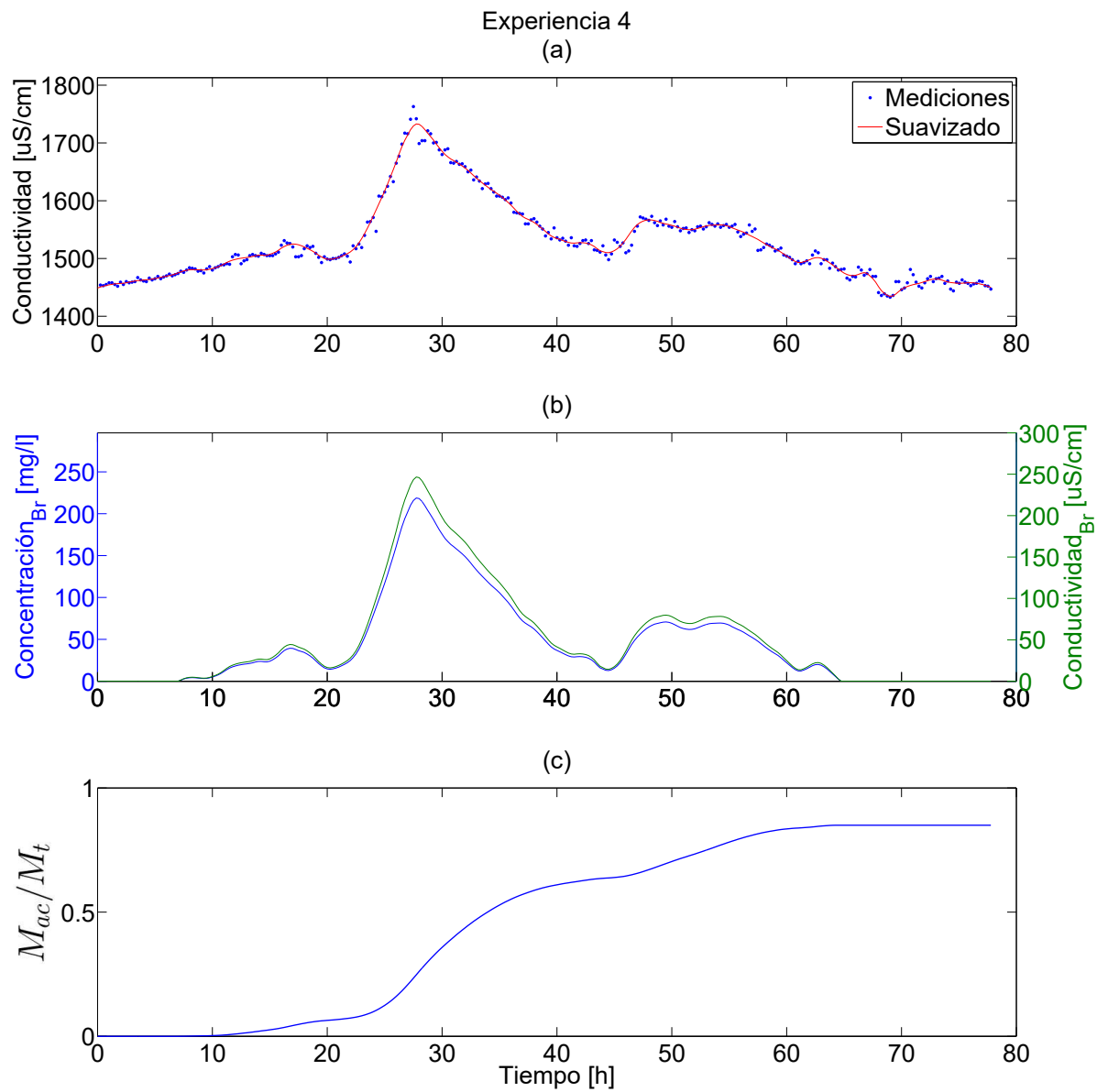


Figura 4.11: Prueba con $q=50$ [mm/día] en la celda 1. (a) Mediciones de conductividad eléctrica. (b) Transformación a concentración y conductividad de bromuro de la señal suavizada. (c) Curva de masa acumulada.

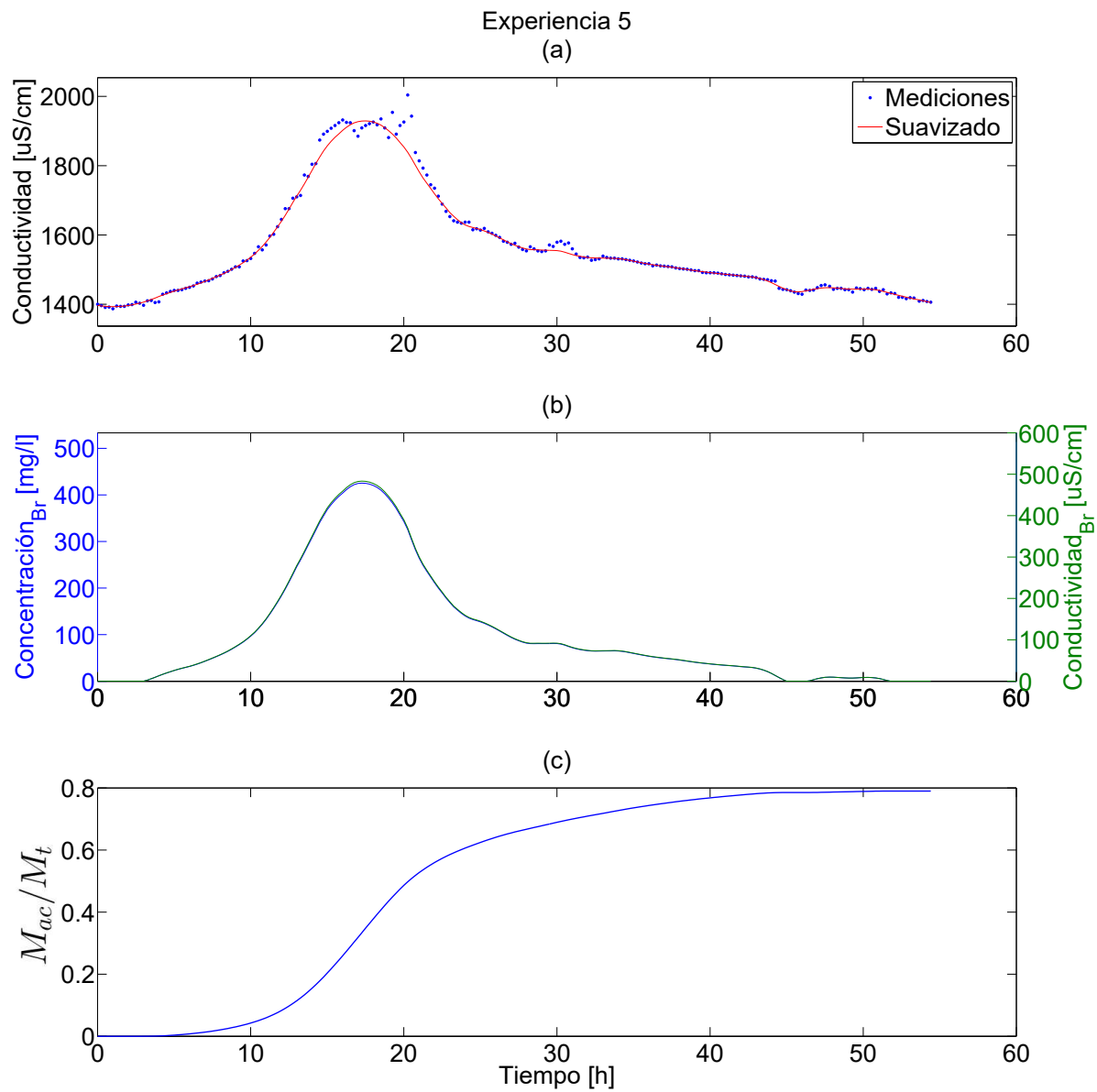


Figura 4.12: Prueba con $q=80$ [mm/día] en el humedal 3. (a) Mediciones de conductividad eléctrica. (b) Transformación a concentración y conductividad de bromuro de la señal suavizada. (c) Curva de masa acumulada.

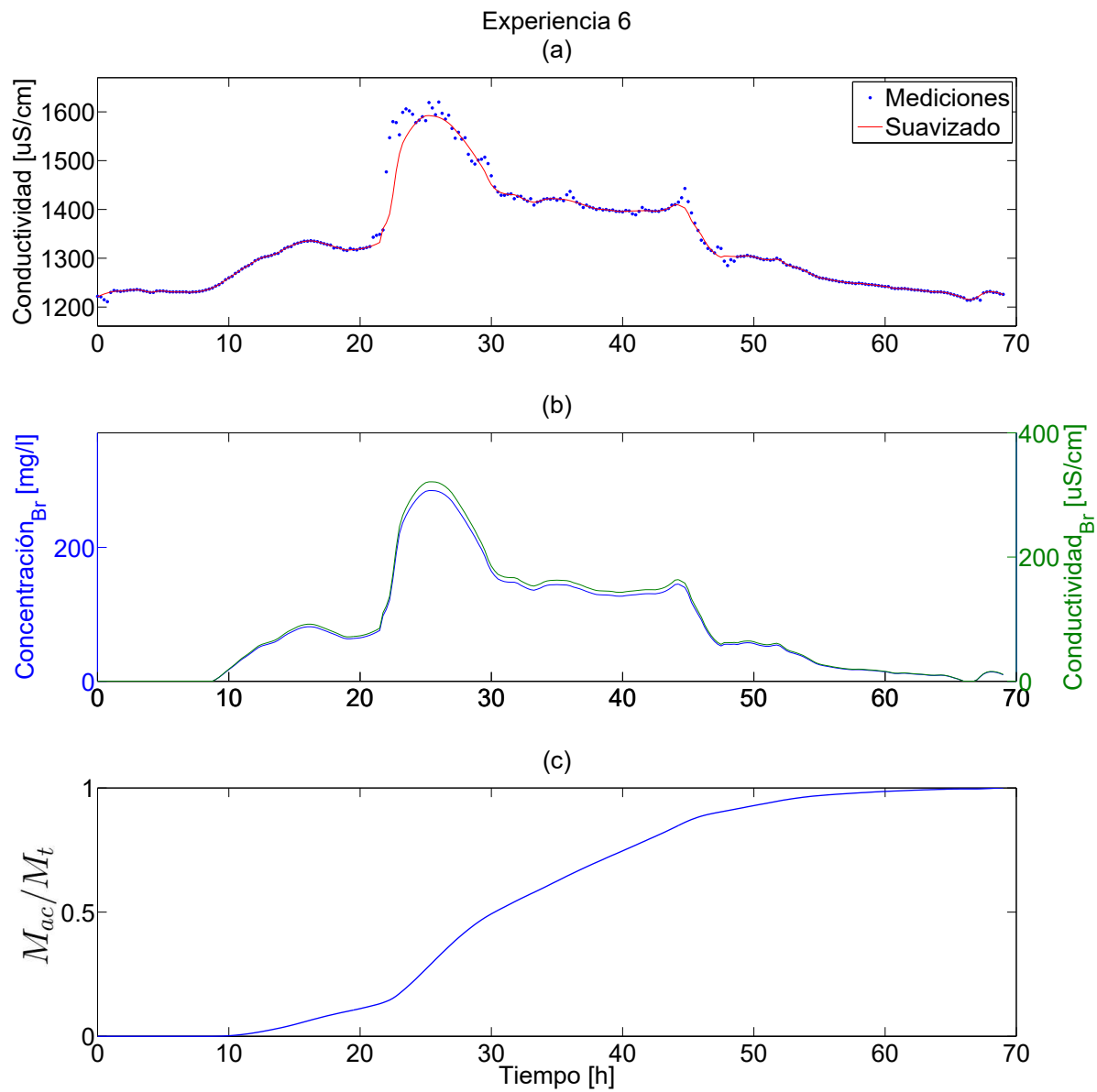


Figura 4.13: Prueba con $q=80$ [mm/día] en la celda 1. (a) Mediciones de conductividad eléctrica. (b) Transformación a concentración y conductividad de bromuro de la señal suavizada. (c) Curva de masa acumulada.

Tabla 4.1: Resumen de resultados obtenidos en las pruebas de trazador

Parámetro	Unidad	$q = 20$ H3 ¹	$q = 20$ C1	$q = 50$ H3	$q = 50$ C1	$q = 80$ H3	$q = 80$ C1
t_{nom}	h	70.6	69.9	26.2	26.2	18.4	20.8
t_{ET}	h	77.3	73.9	27.9	27.0	19.3	21.7
τ	h	66.9	92.1	33.1	35.3	20.2	32.4
Dif tiempos ²	%	-13.5	24.6	18.6	30.7	4.7	49.3
t_{90} ³	h	109.4	127.6	55.5	53.8	32.0	47.0
Velocidad	cm/h	1.15	0.84	2.32	2.19	2.97	1.85
Q_i promedio	ml/min	1.78	1.74	4.65	4.65	6.63	6.59
Coef Dispersión	cm^2/h	9.11	2.36	17.06	9.84	14.06	6.49
D	-	0.17	0.06	0.16	0.10	0.10	0.07
Pe	-	5.94	16.63	6.40	10.47	9.94	13.4
Re	-	0.02	0.01	0.03	0.03	0.04	0.02
$M_{salida}/M_{entrada}$	%	72	98	95	85	79	100

Se aprecia que el tiempo de retención real (τ) es mayor al nominal (t_{nom}). Sin embargo, al considerar el tiempo t_{ET} , las diferencias disminuyen, e incluso en la experiencia $q=20$ H3 se observa un tiempo real menor. Este resultado ($\tau > t_{nom}$) indica un mal comportamiento hidráulico del sistema, al existir una sobre utilización del volumen del humedal. En Chazarenc *et al.* (2003) se menciona que también es indicativo de que fracciones del caudal de entrada cruzan el humedal sin reaccionar.

Las tasas de recuperación de trazador están en los rangos observados en estudios anteriores de HSSF, donde las tasas varían entre 100% y 60% (García *et al.*, 2005), (Guo *et al.*, 2015). Los números de Reynolds indican que existe un flujo laminar y los números de dispersión, excepto en el caso $q=20$ C1, se encuentran en los rangos esperados para HSSF ($0.07 < D < 0.35$) (Chazarenc *et al.*, 2003). Estos tres indicadores, en cierto modo, validan las hipótesis planteadas para la realización de las pruebas.

¹Cargas superficiales q en mm/d . C1 (sin vegetación) y H3 (con vegetación). Ver figura 3.4

²Diferencia tiempos = $(\tau - t_{ET})/t_{ET}$.

³ t_{90} corresponde al tiempo para el cual ha pasado el 90% de la masa de trazador por la salida.

4.2.4 Efecto de la vegetación

Para poder comparar el efecto de la vegetación, en las siguientes figuras se muestran los *breakthrough* y las curvas de masa acumulada en forma adimensional, para las distintas cargas superficiales, en los casos con y sin plantas.

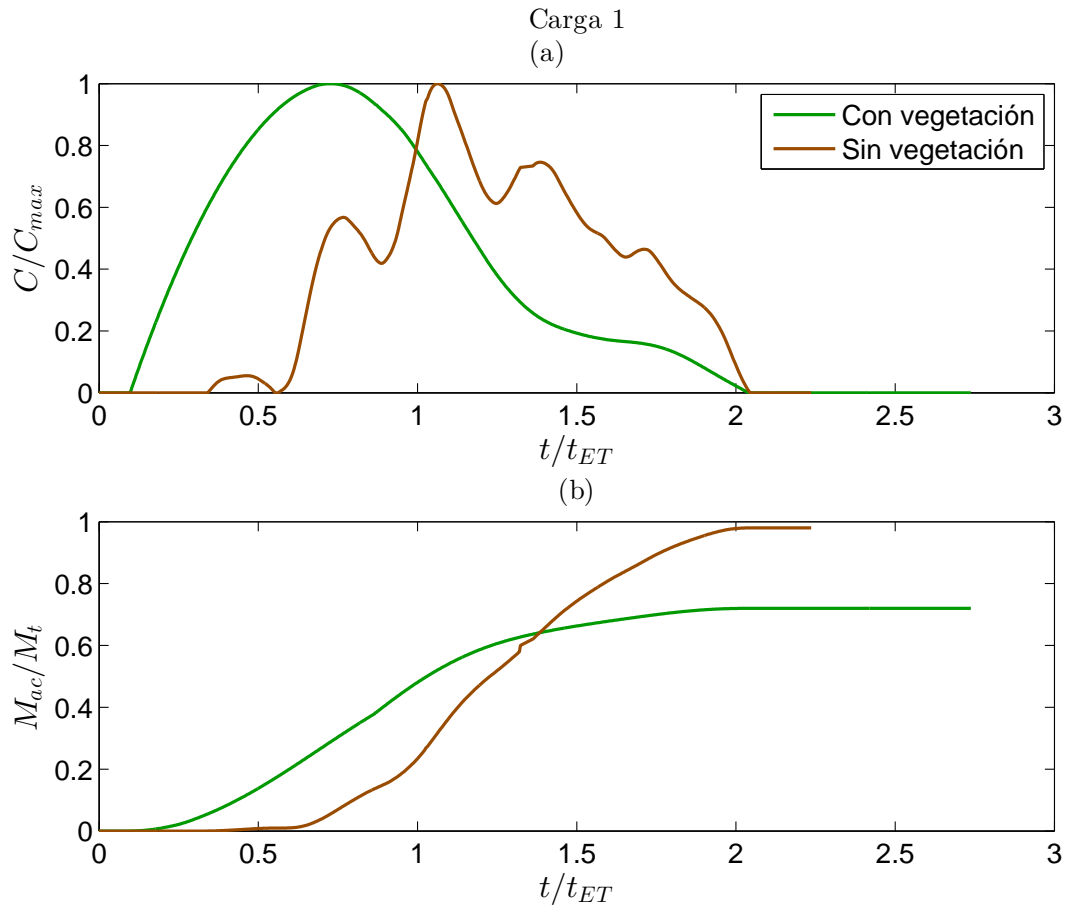


Figura 4.14: Experiencia con carga superficial $q=20$ [mm/día]. (a) Curvas de *breakthrough*. (b) Curvas de masa acumulada

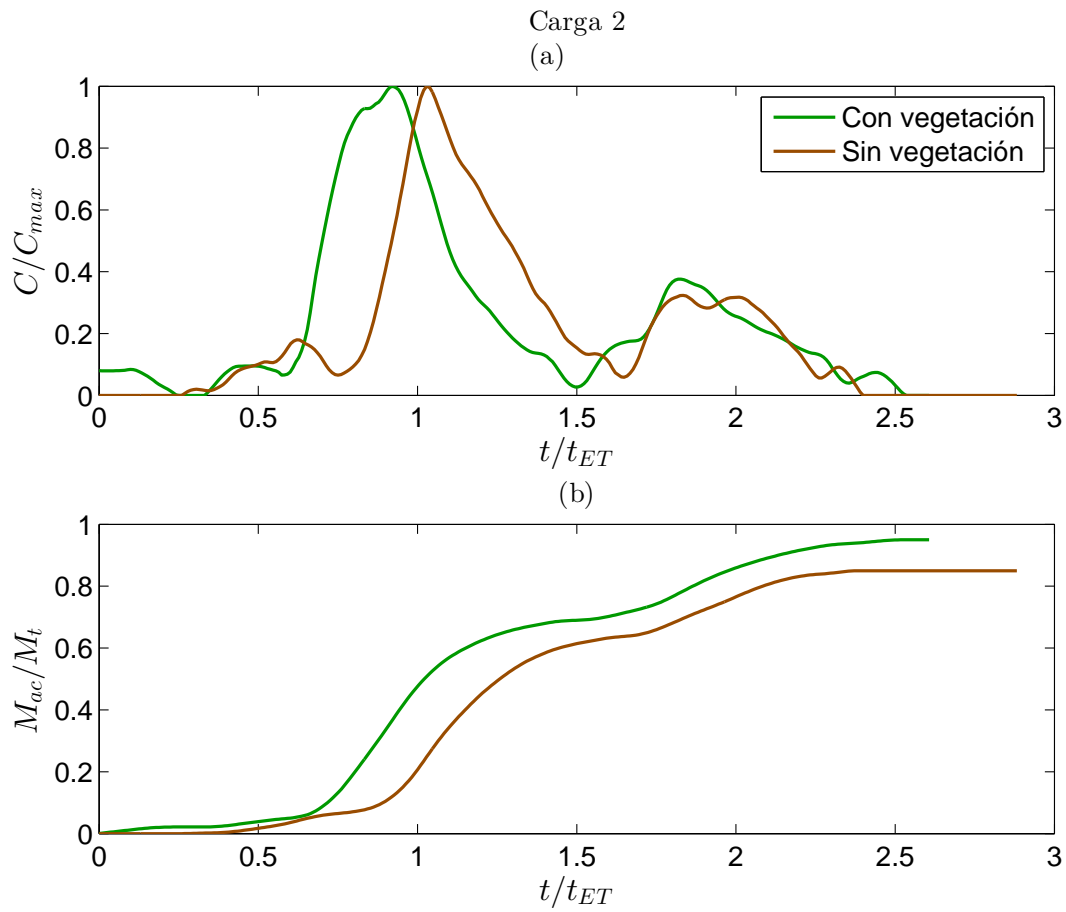


Figura 4.15: Experiencia con carga superficial $q=50$ [mm/día]. (a) Curvas de *breakthrough*. (b) Curvas de masa acumulada

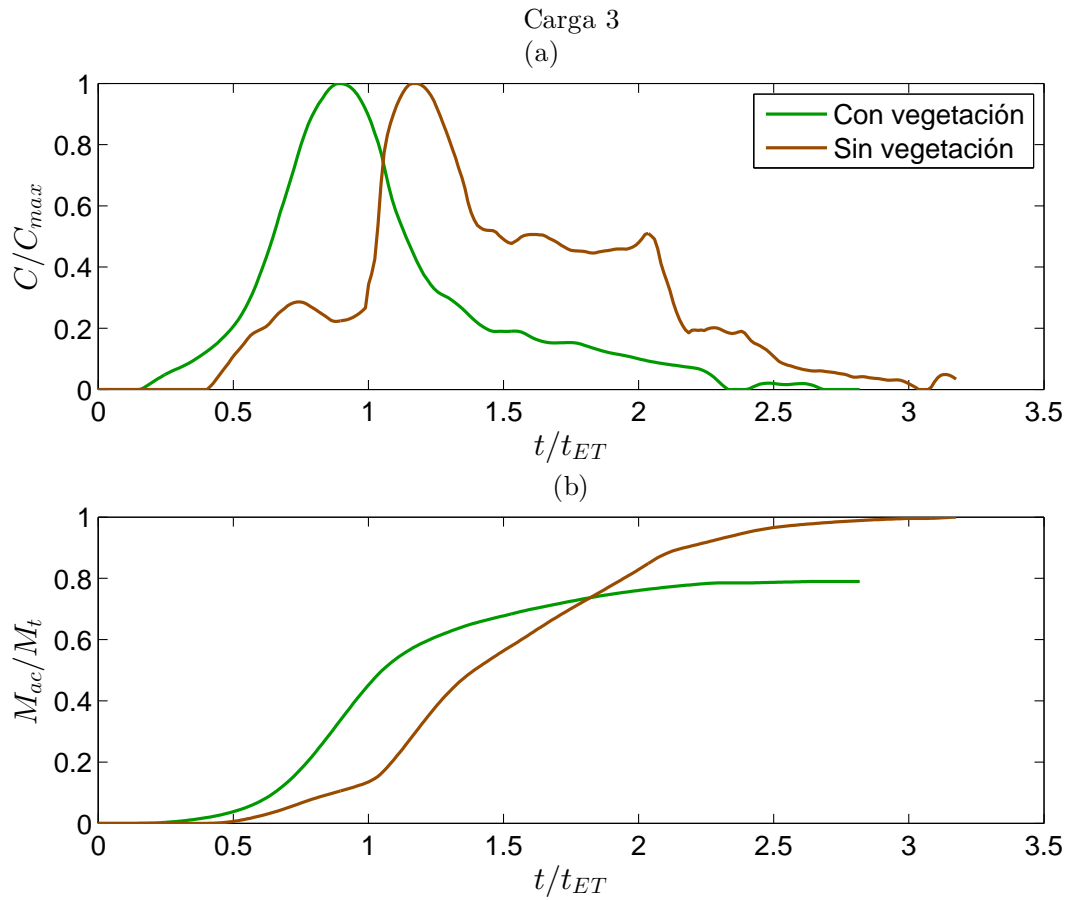


Figura 4.16: Experiencia con carga superficial $q=80$ [mm/día]. (a) Curvas de *breakthrough*. (b) Curvas de masa acumulada

Tabla 4.2: Resultados comparativos de la presencia de vegetación⁴. q en mm/d .

Parámetro	unidad	Con vegetación	Sin vegetación
Diferencia tiempos ⁵ .	%	3.3	34.9
Velocidad	cm/h	2.1	1.6
Coef Dispersión	cm^2/h	13.4	6.2
D	-	0.14	0.08
Re	-	0.61	0.46

⁴Valores promedio entre las distintas cargas.

⁵Diferencia tiempos $= (\tau - t_{ET})/t_{ET}$.

Se puede ver que para todas las cargas superficiales, las celdas sin vegetación presentan mayores diferencias entre los tiempos de retención calculado y medido. Esto puede deberse a que la vegetación promueve una menor recirculación y la creación de zonas por donde el flujo de agua tiende a ir más rápido, es decir, trayectorias de flujo preferencial (cortocircuitos). Se aprecia también, en los casos sin vegetación, que los *breakthrough* tienen múltiples crestas, lo que es indicativo de una intensa recirculación interna (Levenspiel, 1999). Esto provoca un aumento en los tiempos de residencia, y por lo tanto, el reactor es menos eficiente ya que hay una sobre utilización del volumen del humedal.

El efecto de las trayectorias de flujo preferencial queda también reflejado en los coeficientes de dispersión. Dichas trayectorias generan gradientes de velocidad menos uniformes, que provocan un aumento en la dispersión hidrodinámica en las celdas con vegetación.

4.2.5 Efecto de la carga superficial

Para poder comparar la respuesta de las celdas para distintas cargas superficiales, en las figuras 4.17 y 4.18 se muestran los *breakthrough* y las curvas de masa acumulada en forma adimensional, para las tres cargas que fueron analizadas.

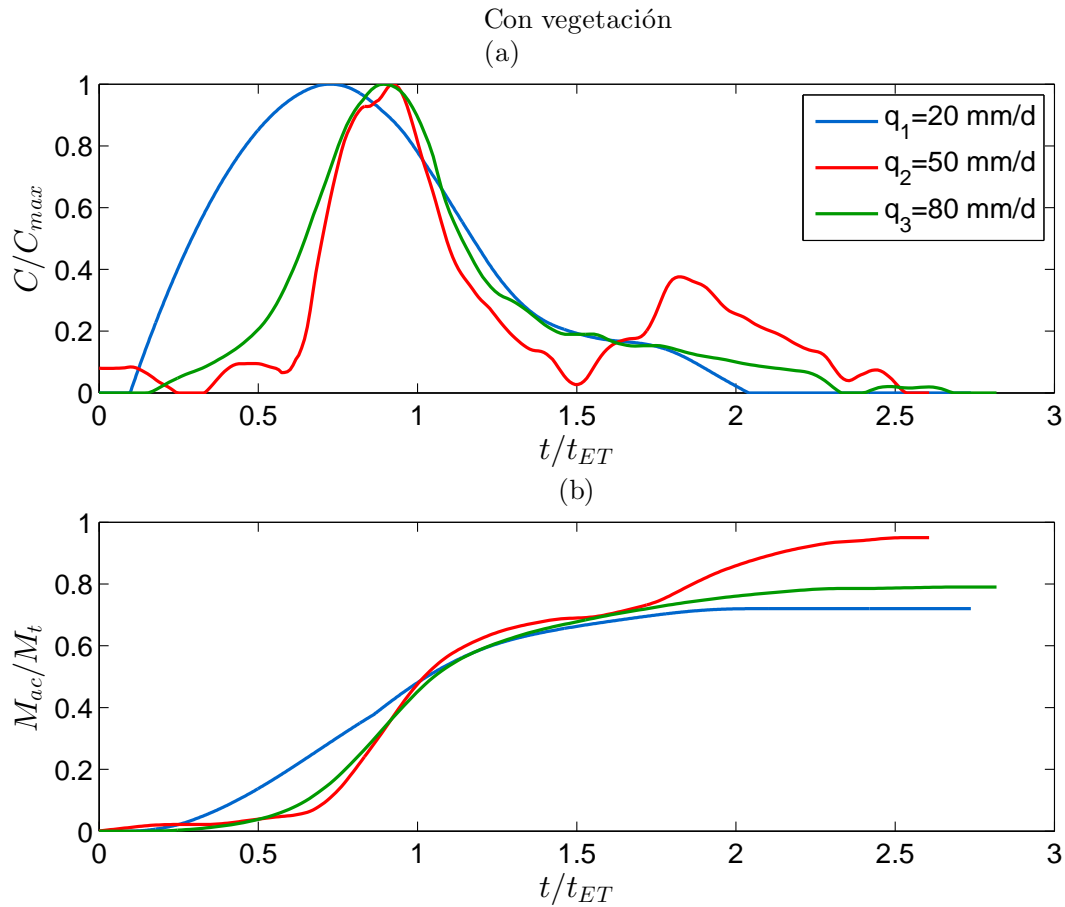


Figura 4.17: Experiencias en humedales con vegetación. (a) Curvas de *breakthrough*. (b) Curvas de masa acumulada

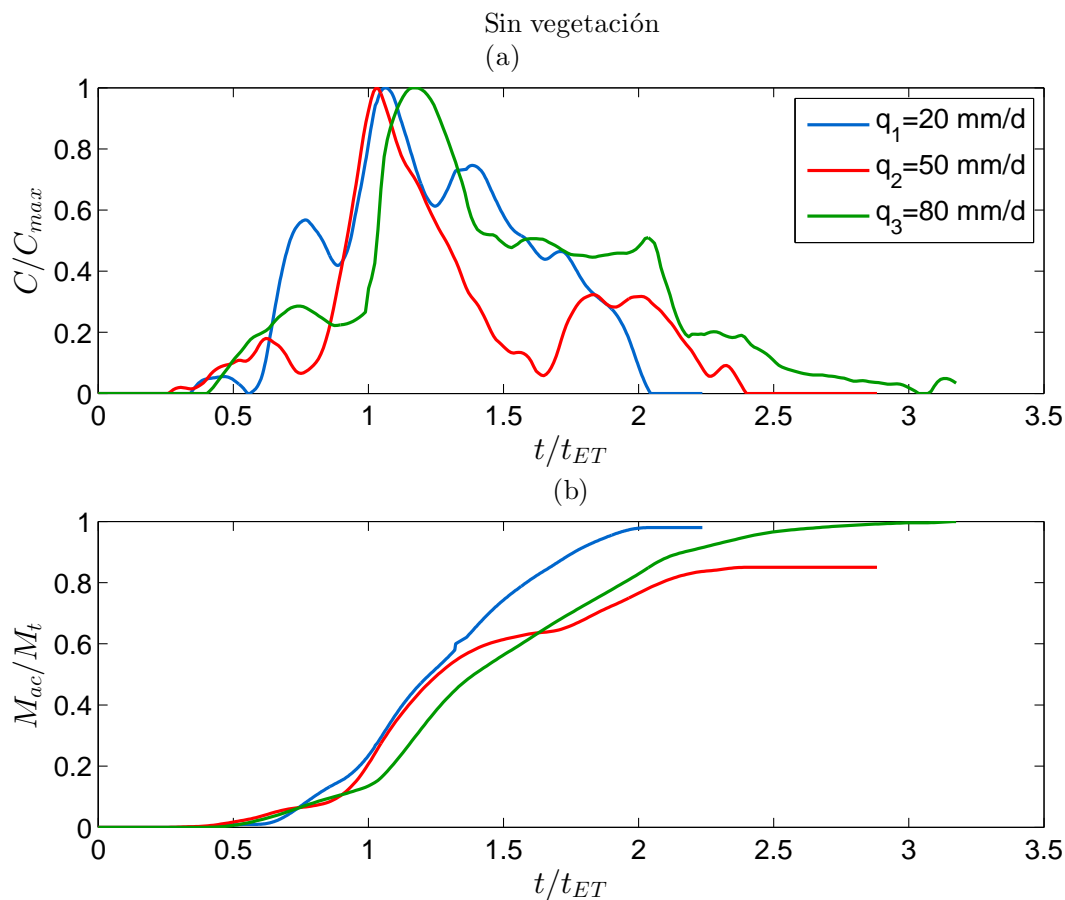


Figura 4.18: Experiencias en celdas sin vegetación. (a) Curvas de *breakthrough*. (b) Curvas de masa acumulada

Tabla 4.3: Resultados comparativos entre distintas cargas superficiales⁶. q en mm/d .

Parámetro	Unidad	$q = 20$	$q = 50$	$q = 80$
Diferencia tiempos ⁷ .	%	5.6	24.7	27.0
Velocidad	cm/h	1.0	2.3	2.4
Coef Dispersión	cm^2/h	5.7	13.5	10.3
D	-	0.1	0.1	0.1
Re	-	0.3	0.6	0.7

⁶Valores promedio en experiencias con y sin plantas.

⁷Diferencia tiempos = $(\tau - t_{ET})/t_{ET}$.

Se aprecia que a mayor carga superficial, se tienen mayores diferencias entre los tiempos de retención medido y calculado. Sin embargo, esta diferencia es significativa sólo hasta la carga $q = 50$, ya que, la diferencia de tiempos entre $q = 50$ y $q = 80$ es bastante similar. Algo semejante se ve en los coeficientes de dispersión, ya que éste aumenta para la carga $q = 50$, pero luego disminuye con la carga $q = 80$. Se observa también, que el aumento en la diferencia de tiempos al aumentar la carga se verifica sólo para las celdas sin vegetación. Éstas celdas demostraron ser menos eficientes que los humedales plantados y dicha ineficiencia se ve acrecentada al aumentar la carga superficial.

Al analizar el número de dispersión D , se puede verificar que el aumento en la velocidad promedio del flujo es compensado con un aumento en la dispersión hidrodinámica. Esto puede deberse a que las irregularidades en los perfiles de velocidad se manifiestan con mayor intensidad al aumentar la velocidad, lo que conlleva a un aumento de la dispersión. Por este motivo, todos los valores de D son similares.

Por lo tanto, no es posible determinar una tendencia clara sobre el efecto que tiene la carga superficial en la hidrodinámica de las celdas.

4.3 Remoción de arsénico

4.3.1 Medición de parámetros in situ

En la figura 4.19 se presentan los resultados de las mediciones de parámetros in situ (pH, EC, redox y OD) y en la figura 4.20 las concentraciones de dureza y sulfato. Ambas figuras corresponden a las muestras recolectadas para todas las experiencias de remoción de As. Los valores de concentraciones están corregidos según lo indicado en la sección 3.4, los valores sin corrección se presentan en el anexo. Los respectivos muestreos se encuentran especificados en la tabla 3.10.

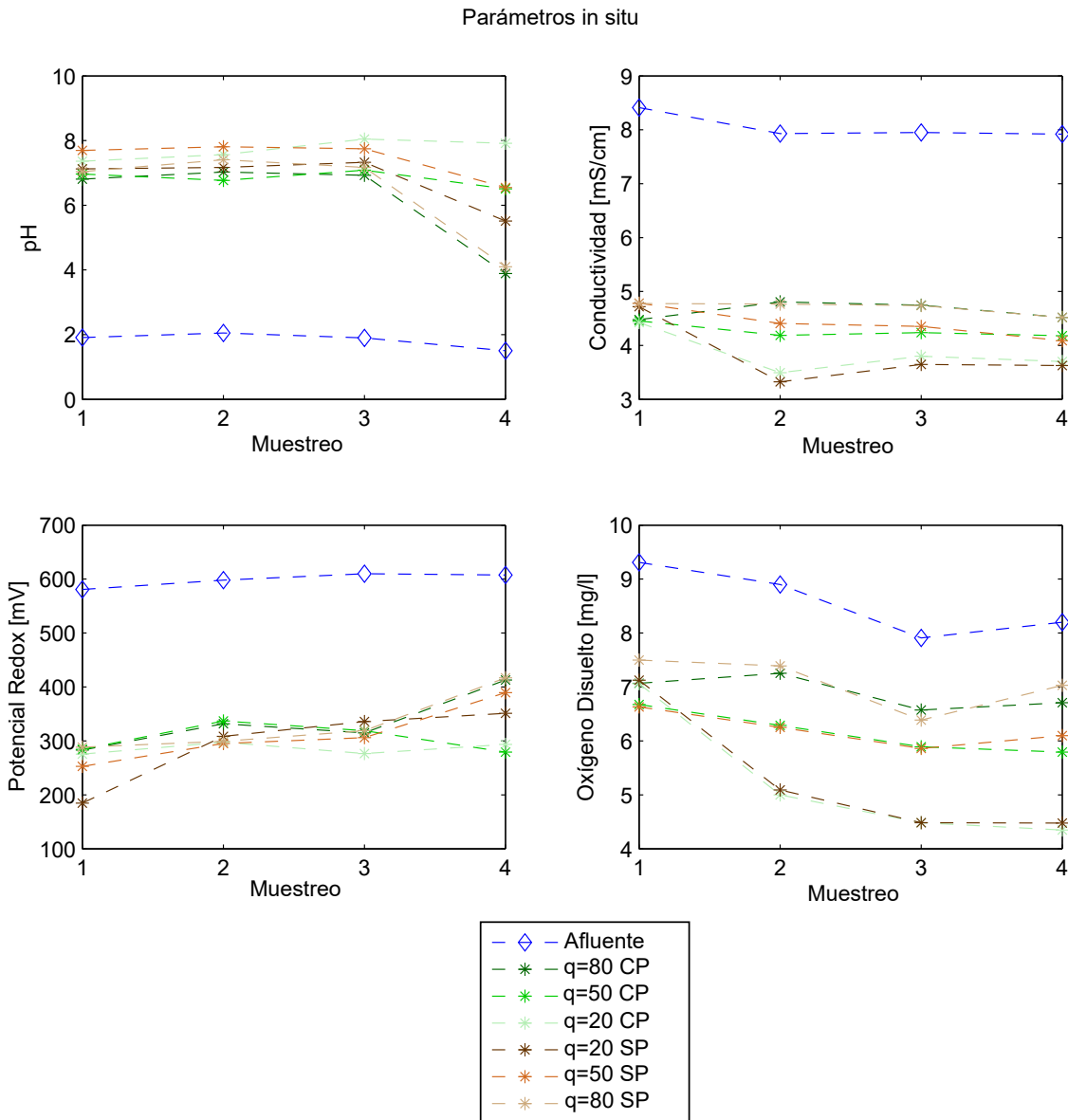


Figura 4.19: Parámetros in situ en pruebas con agua ácida.

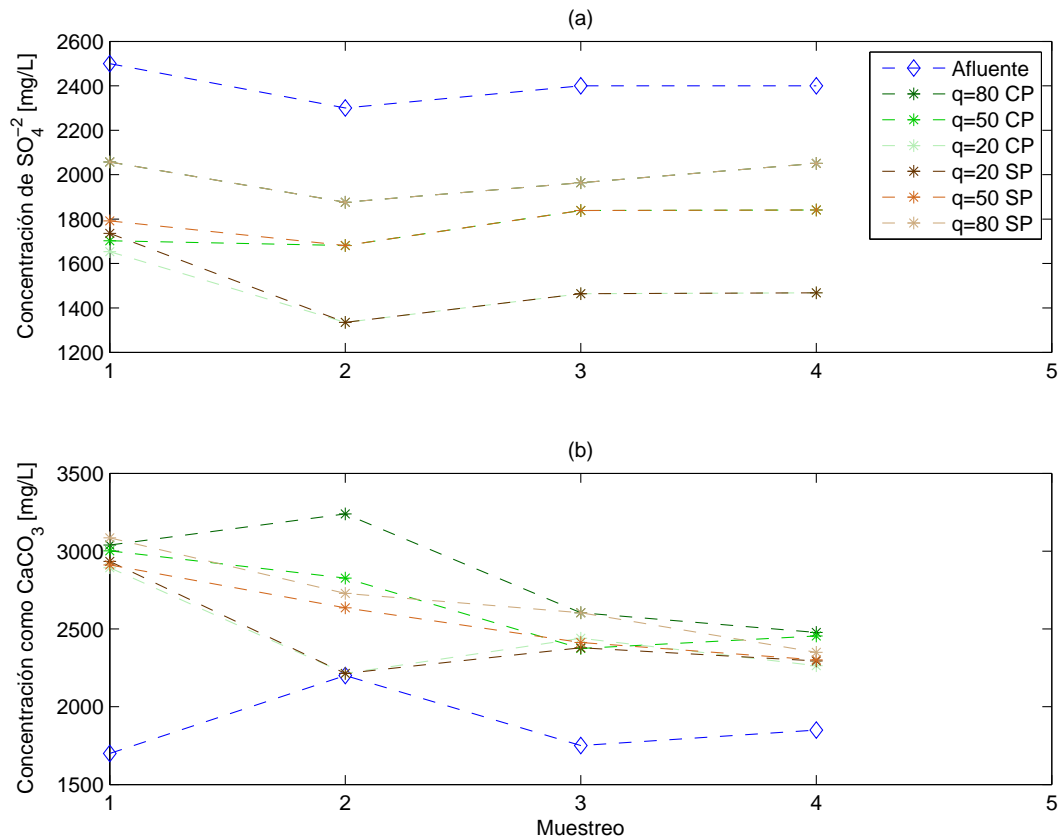


Figura 4.20: Mediciones de concentración de (a) Sulfato y (b) Dureza en pruebas con agua ácida.

Respecto de los parámetros in situ, se aprecia en todos los casos, importantes variaciones respecto al afluente. El pH sube desde una condición ácida hasta valores neutros, sin embargo, hacia el fin del periodo de muestreo este efecto parece decaer en los casos con mayor carga superficial, dejando en evidencia un posible agotamiento de la zeolita. El efecto neto de la retención de iones disueltos y el intercambio iónico resulta en una disminución de la conductividad. El nivel de OD tiende a bajar al pasar por los humedales, lo que también se ve reflejado en una disminución del potencial redox. También se observa una disminución en los niveles de sulfato, lo cual contrasta con los resultados de las pruebas *batch*, donde se mantenía más bien constante. Esto puede deberse a que el agua ácida presenta una concentración mucho más elevada de SO_4^{2-} y que existen muchas otras especies disueltas, lo que induce una remoción de este contaminante, posiblemente por coprecipitación. Finalmente, la dureza experimenta un aumento. Esto se debe al intercambio iónico de la zeolita, adsorbiendo cationes disueltos en el agua ácida e intercambiándolos por Ca^{+2} y Mg^{+2} .

En todos los parámetros, excepto en el potencial redox, se puede ver que a menor carga superficial se tienen menores concentraciones, esto se debe a que mientras más pequeña es la carga, más importancia relativa cobran las pérdidas de agua, por lo que las muestras

tomadas se encuentran más concentradas de lo que son si no se tiene en cuenta este efecto. La influencia de la vegetación en las concentraciones efluentes no es clara, al menos con esta información.

4.3.2 Remoción de As Y Fe

Debido a que muchas de las concentraciones de *As* y *Fe* se encuentran bajo el límite de detección, no es posible mostrar estos resultados como gráfico o expresarlos como tasas de remoción. Se presentan las siguientes tablas, separadas por carga superficial.

Tabla 4.4: Concentraciones de As disuelto de las muestras recolectadas en las celdas con carga superficial $q=20$ mm/d

Concentración [mg/l]	N° de muestreo			
	1	2	3	4
Afluente	1,353	1,263	0,733	1,143
Con plantas	0,002	0,019	<0,001	<0,001
Sin plantas	0,002	0,001	<0,001	<0,001

Tabla 4.5: Concentraciones de Fe disuelto de las muestras recolectadas en las celdas con carga superficial $q=20$ mm/d

Concentración [mg/l]	N° de muestreo			
	1	2	3	4
Afluente	56,35	42,87	54,52	49,95
Con plantas	0.21	0,02	<0,01	<0,01
Sin plantas	<0,01	<0,01	<0,01	0,02

Tabla 4.6: Concentraciones de As disuelto de las muestras recolectadas en las celdas con carga superficial $q=50$ mm/d

Concentración [mg/l]	N° de muestreo			
	1	2	3	4
Afluente	1,353	1,263	0,733	1,143
Con plantas	<0,001	<0,001	0,001	<0,001
Sin plantas	<0,001	0,002	<0,001	<0,001

Tabla 4.7: Concentraciones de Fe disuelto de las muestras recolectadas en las celdas con carga superficial $q=50$ mm/d

Concentración [mg/l]	N° de muestreo			
	1	2	3	4
Afluente	56,35	42,87	54,52	49,95
Con plantas	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Sin plantas	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

Tabla 4.8: Concentraciones de As disuelto de las muestras recolectadas en las celdas con carga superficial $q=80$ mm/d

Concentración [mg/l]	N° de muestreo			
	1	2	3	4
Afluente	1,353	1,263	0,733	1,143
Con plantas	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Sin plantas	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001

Tabla 4.9: Concentraciones de Fe disuelto de las muestras recolectadas en las celdas con carga superficial $q=80$ mm/d

Concentración [mg/l]	N° de muestreo			
	1	2	3	4
Afluente	56,35	42,87	54,52	49,95
Con plantas	0,10	<0,01	<0,01	<0,01
Sin plantas	<0,01	<0,01	<0,01	0,06

En general, se ve que en prácticamente todos los casos el sistema remueve efectivamente arsénico y hierro de la fase disuelta. En los muestreos en que se supera el umbral de detección no se puede detectar ningún patrón que relacione la carga superficial o la presencia de vegetación con las concentraciones, incluso considerando las correcciones por pérdidas, que corresponde a lo presentado.

4.3.3 Cambios observados in situ

Al final del periodo de pruebas con agua ácida se detectaron visualmente algunos cambios en la coloración del medio de soporte, en todas las celdas, lo que se ve en las siguientes figuras. Se observó que las celdas con mayor carga tienen una mayor cantidad de estos precipitados.



Figura 4.21: Formación de precipitados de tono amarillo.



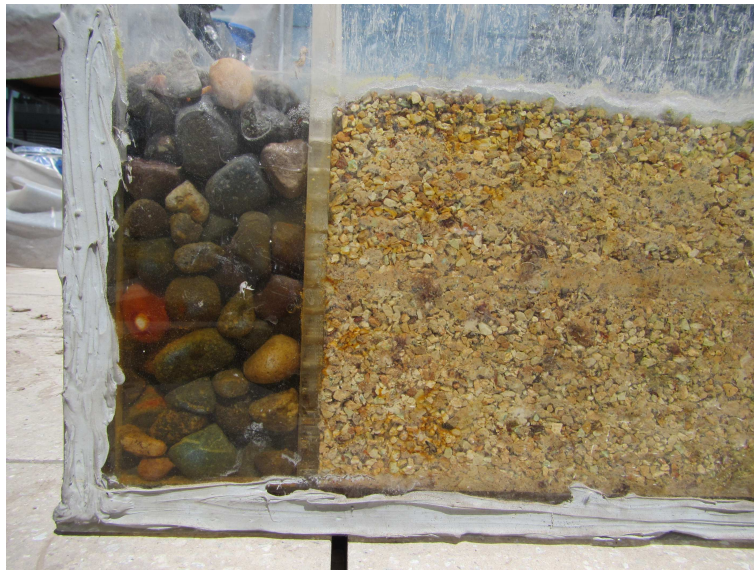
Figura 4.22: Formación de precipitados blancos. a) Zona intermedia del humedal vista en planta. b) Grava

Los precipitados amarillos y blancos aparecieron en la superficie de las celdas, lo que indica que se probablemente se formaron en alguna reacción de oxidación, propiciada por el contacto con el aire. También podría tratarse de formaciones minerales debido a la evaporación del agua de los granos de zeolita en la superficie, resultando en la cristalización de las sales disueltas en la solución.

En el caso de los precipitados de tono blanco, poder deducir de qué se tratan resulta difícil ya que las opciones son muy variadas, pudiendo ser precipitados de Na , Mg , Ca , K o Si , entre otros. Si se tratara de cristalización por evaporación podría tratarse de calcita ($CaCO_3$), dolomita ($CaMg(CO_3)_2$) o anhidrita ($CaSO_4$).

Por otro lado, en general, los precipitados amarillos se suelen asociar a compuestos azufrados, existiendo algunos que contienen arsénico y hierro. En este caso, de condiciones mas bien oxidantes, podría tratarse de minerales sulfatos (grupo VI⁸), como yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) o alunita ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$). Se debe mencionar que las opciones pueden ser más variadas pues el tono amarillo se da en muchos minerales que contiene impurezas, pudiendo ser este el caso, debido a la variada composición del agua ácida. También podría tratarse de una oxidación de los minerales blancos debido a su similar aspecto físico y localización.

⁸Según la clasificación de minerales de Strunz



(a)



(b)

Figura 4.23: Formación de minerales rojizos. a) Zona de entrada del humedal. b) Grava

En aguas con altas concentraciones de Fe los minerales de tonos naranja están asociados a óxidos de hierro, pudiendo ser este el caso. Debido al alza de pH inducido por la zeolita, el Fe tiende a precipitar, ayudado por las condiciones oxidantes presentes en las celdas. Este hallazgo también fue verificado en el trabajo de (Henry, 2014).

Para considerar mecanismos de remoción de As , se puede decir que en los tres casos también son buenos candidatos los minerales del grupo VII (arseniato), que tienen en su estructura el anión arseniato (AsO_4^{-3}), existiendo especies de los tres colores observados y asociados a Ca , Al , Mg , Zn , Fe . Sin embargo, se debe mencionar que estas son meras especulaciones debido a la falta de información de concentraciones de otros elementos a la salida y la carencia de análisis de laboratorio de los minerales hallados.

4.4 Mediciones y cálculo de la evapotranspiración

En la figura 4.24 se presentan las mediciones directas de evaporación y evapotranspiración, tanto del periodo de medición directa (regla) como la medición por diferencia de volúmenes (estanque). Los valores mostrados corresponden al promedio entre las celdas medidas, diferenciando entre con y sin vegetación.

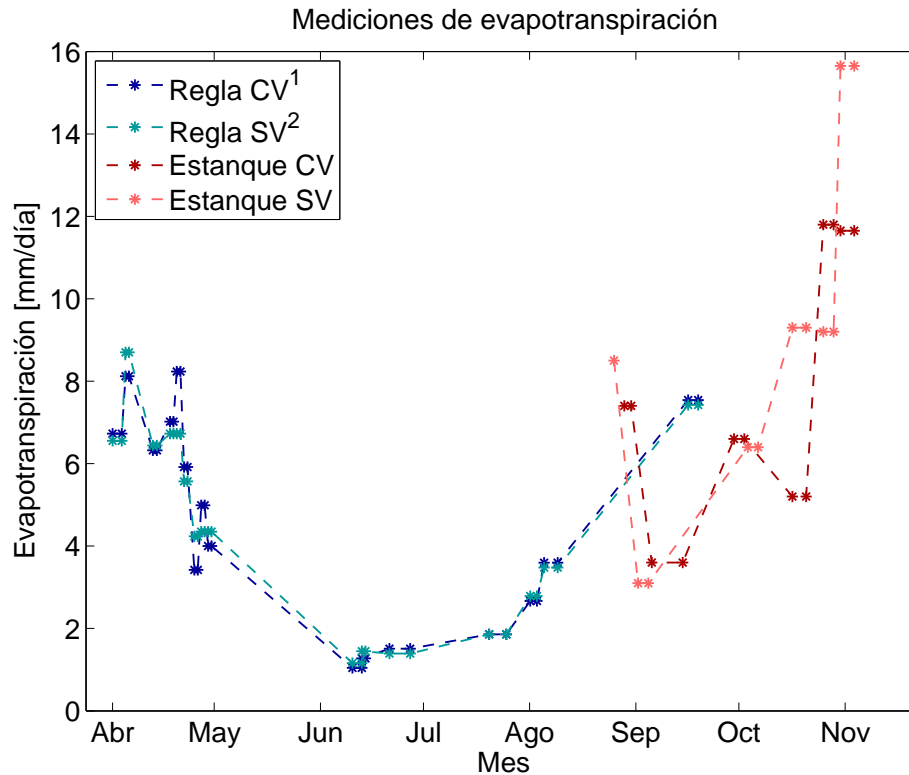


Figura 4.24: Mediciones directas de E y ET en la instalación experimental. (1) Con vegetación. (2) Sin vegetación

En la figura 4.25 se muestra el resultado de los cálculos de las fórmulas teóricas usando los datos de la estación del DGF. Finalmente en la figura 4.26 se pueden ver contrastadas las mediciones con las fórmulas que se ajustan mejor a estas, según lo presentando en la sección 3.4.

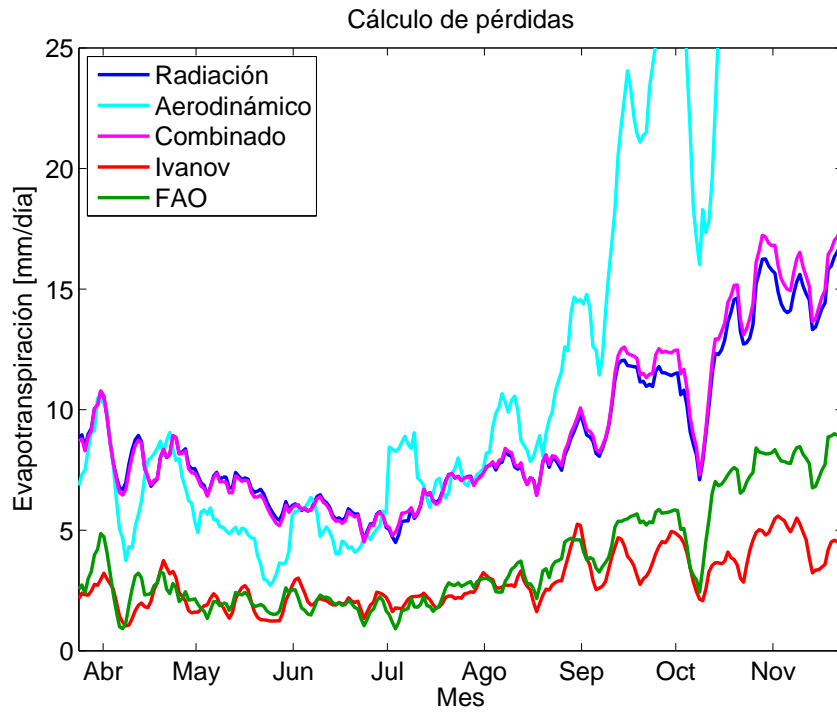


Figura 4.25: Cálculo de E y ET con datos meteorológicos, según los diferentes métodos.

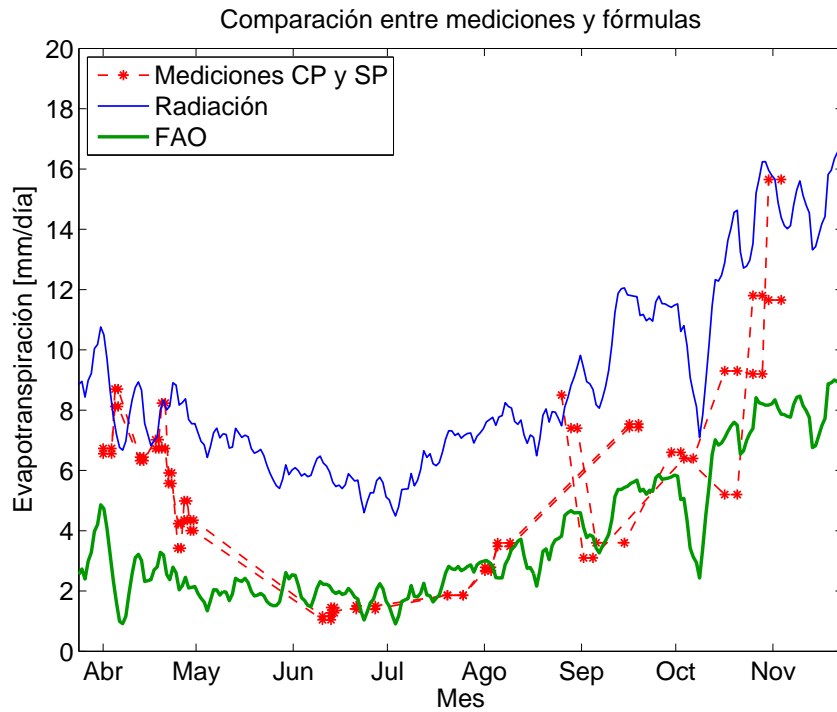


Figura 4.26: Comparación entre valores medidos y calculados.

En las mediciones se observa claramente la influencia estacional en las pérdidas de agua y que no hay diferencias significativas entre humedales y celdas sin vegetación, por lo que es razonable usar fórmulas que consideren sólo evaporación y también considerar que $ET_o = ET$, es decir, se tiene un coeficiente de cultivo igual a uno. Además, existe cierta continuidad entre ambas metodologías de medición (regla y estanque). Respecto de las soluciones teóricas, se ve que los métodos de evaporación generan mayores pérdidas que los de ET, siendo en estos últimos menos relevante la influencia estacional. En cuanto a la comparación de resultados, ninguna de las ecuaciones se ajusta bien durante todo el periodo de medición. Sin embargo, el método de evaporación por radiación representa bien las mediciones en los períodos cuando las pérdidas son mayores (abril y noviembre) y la fórmula de la FAO representa bien las mediciones cuando estas son menores (desde mayo hasta septiembre).

En la figura 4.27 se muestra de manera comparativa como responden las distintas formas de estimar el tiempo de retención teórico (t_{nom} , $t_{Q_{prom}}$ y t_{ET}), a cambios en el porcentaje de ET (% con respecto al caudal del entrada). Para verlo más claramente, el eje y se encuentra normalizado respecto al tiempo t_{nom} .

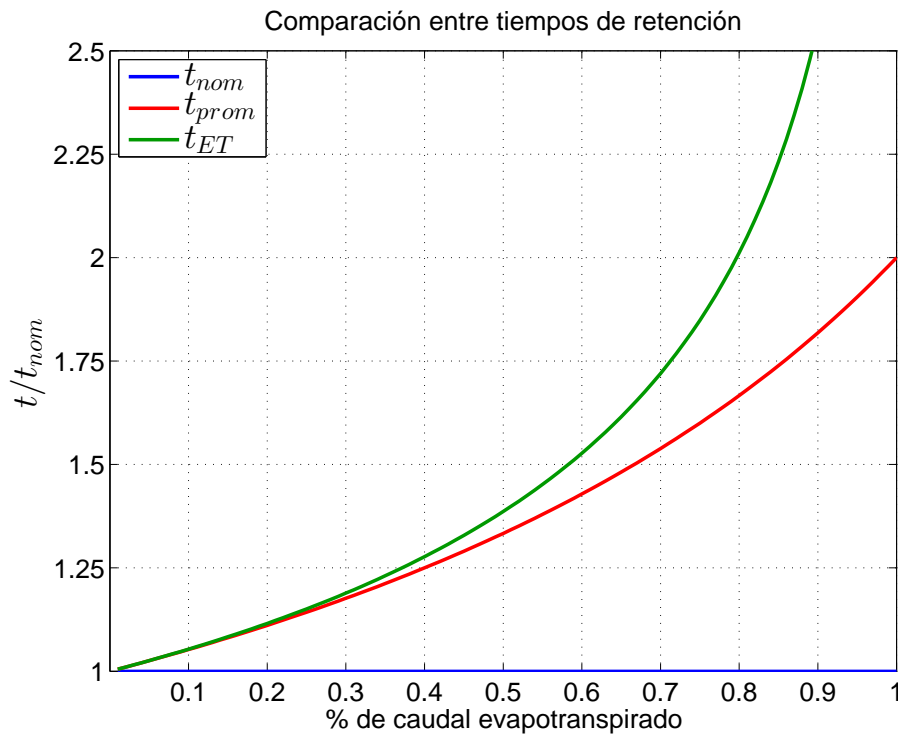


Figura 4.27: Sensibilidad de los tiempos de retención a cambios en la ET

Se aprecia que al no considerar la ET (t_{nom}), se está subestimando el tiempo de retención, por ejemplo, para una pérdida de un 30% , el tiempo es cerca de 20% mayor que el estimado

por t_{nom} . Esta diferencia es más importante mientras mayor sea la tasa de ET. La elección del tiempo $t_{Q_{prom}}$ o t_{ET} es poco relevante para pérdidas pequeñas, sin embargo, mientras mayor sea el volumen de agua pérdida, más relevancia toma el considerar el balance de volumen completo (t_{ET}), debido al efecto del logaritmo en la razón $\frac{Q_o}{Q_s}$ (Ecuación 3.22).

Durante invierno, cuando la evaporación es baja (en promedio $3mm/d$), ésta representa una pérdida del 15 % al usar una carga superficial de $20 mm/d$ y del 4 % al usar una carga de $80 mm/d$. En el periodo de primavera, si se considera una evaporación promedio de $12 mm/d$ representa una pérdida del 60 % al usar una carga superficial de $20 mm/d$ y del 15% al usar una carga de $80 mm/d$. Por lo tanto, se debe tener en consideración la tasa de evaporación al escoger la carga con la que se opera el sistema.

Capítulo 5

Conclusiones y recomendaciones

En este trabajo se analizaron las diferencias que generan la presencia de vegetación y el uso de distintas cargas superficiales, en la distribución de tiempos de retención y la remoción de As , mediante el análisis de parámetros físico químicos obtenidos de la operación de una instalación experimental, hallándose importantes diferencias en los tiempos de retención y variaciones menores en la remoción de contaminantes.

5.1 Medición de tiempos de retención y diferencias encontradas

Se demostró que es posible hacer una prueba de trazador con un conductímetro en un medio reactivo, con resultados satisfactorios. Esto es relevante ya que este tipo de instrumentos es mucho más económico y de fácil manipulación en comparación a analizar en laboratorio un gran número de muestras o medir concentraciones con una sonda ión selectiva.

El comportamiento general de las celdas, en 5 de 6 experiencias, muestra tiempos de retención medidos mayores a los nominales de ET, lo que indica que hay una recirculación del agua dentro del humedal, con un flujo de trayectorias muy tortuosas, lo que se traduce en una sobre utilización del volumen. Por lo tanto, se puede decir que el diseño es poco eficiente en términos hidráulicos, ya que son deseables condiciones similares a un reactor de flujo pistón para minimizar el uso de espacio y recursos. Este fenómeno se puede atribuir al diseño de la configuración experimental (relación de aspecto de las celdas, granulometría del medio, pendiente del lecho, etc.) y/o a errores aleatorios. Por ejemplo, mediciones imprecisas de caudales, altura de agua, parámetros físicos del suelo, entre otros (τ es muy sensible a estos parámetros (Chazarenc *et al.*, 2003)). A pesar de esto, en todos los casos se observa que los procesos predominantes son los de advección-dispersión ($D < 0, 2$), que es lo que se espera en estos sistemas.

Se detectaron diferencias importantes en el comportamiento del flujo ante la presencia de vegetación. Se observa que en las celdas con plantas el agua avanza más rápido, es decir, tienen un tiempo de retención menor. En los casos con vegetación hay una diferencia promedio¹ entre tiempos de un 3% y sin vegetación de un 35%. Esto se puede explicar porque la raíces irrumpen en el medio, generando verdaderas canalizaciones, y por lo tanto,

¹Promedio entre las distintas cargas superficiales

trayectorias con menor resistencia y tortuosidad, por donde el agua avanza más rápido. Al analizar los coeficientes de dispersión se observa que el efecto del aumento en la velocidad genera un aumento en la dispersión hidrodinámica, resultando en que éste parámetro es mayor en los casos con vegetación.

También se observó que usando las cargas superficiales más grandes ($q = 50$ y $q = 80$), existe una mayor diferencia promedio² entre los tiempos, respecto a la carga $q = 20$. Sin embargo, no se puede mencionar que exista una tendencia clara, pues las diferencias entre la carga $q = 50$ y $q = 80$ son bastante similares. Además, se observó que en las celdas con vegetación no hay tendencia alguna. Por lo tanto, el efecto de la carga superficial sobre los tiempos de retención no es concluyente. Respecto de la dispersión, se observa que aumentos en la velocidad (aumento de carga) son compensados con aumentos en la dispersión hidrodinámica, lo que queda reflejado en que los números de dispersión (D) son similares.

5.2 Pruebas de remoción de arsénico y hierro

De las pruebas de remoción de *As* y *Fe* de un efluente de agua ácida, no se puede verificar, con los datos existentes, que exista influencia de la vegetación en la variación de parámetros in situ o en la remoción de contaminantes. Esto podría ser verificado con mayores tiempos de adaptación previa y también de operación, en los cuales las raíces generen las condiciones típicas de humedal HSSF, por ejemplo, condiciones reductoras y proliferación de bacterias, que favorezcan la remoción de contaminantes.

El efecto de la carga superficial sí es relevante, ya que se observa que mientras más pequeñas son las cargas, se tienen menores concentraciones efluentes corregidas. Esto se debe a que con menor carga, más relevante es el efecto de la evapotranspiración, y por lo tanto, al hacer la corrección por ET, se observan menores concentraciones efluentes. Sin embargo, se debe enfatizar el que tener menores concentraciones corregidas no implica un tratamiento más efectivo ya que la corrección sólo sirve para independizar las concentraciones del efecto de la ET, es decir, se puede verificar que en ausencia de evapotranspiración, una menor carga superficial genera una menor concentración efluente, pero esto no implica una remoción más efectiva, ya que lo relevante para los sistemas de tratamiento es la concentración efluente y no la masa removida.

Teniendo en cuenta esto, se considera que en general todas las celdas fueron efectivas en la remoción de *As* y *Fe*, teniendo en la mayoría de los casos concentraciones bajo los límites de detección (0,001 y 0,01 *mg/l*, respectivamente).

²Promedio entre casos con y sin plantas.

Según lo analizado, y tomando en cuenta estudios anteriores (Henry, 2014; Lizama *et al.*, 2014), se puede concluir que los principales mecanismos de remoción de *As* corresponden a precipitación, coprecipitación y sorción, siendo este último el más relevante dadas las características de intercambio iónico de la zeolita y el aumento en el pH, que hace que las especies predominantes de arsénico sean aquellas con carga eléctrica. En cuanto al *Fe* se corrobora que la remoción es por precipitación de especies oxidadas, debido al aumento de pH.

5.3 Efecto de la evapotranspiración

Queda demostrado que el considerar y cuantificar las pérdidas (o ganancias) de agua que se tengan en un sistema de humedales es fundamental para la estimación de parámetros y la cuantificación de la remoción de contaminantes.

Es muy importante el considerar la ET en el cálculo de los tiempos de retención, siendo esto más relevante a mayores pérdidas respecto del caudal de entrada, incluso se podrían tener mayores diferencias si se consideran modelos más complejos. El no tener esto en cuenta podría generar interpretaciones de resultados erróneas y diseños deficientes.

En el caso de las concentraciones de contaminantes y de parámetros in situ, las diferencias detectadas al usar distintas cargas superficiales sólo fueron posibles de encontrar haciendo las correcciones por pérdidas, de otro modo, no se aprecian diferencias, como se puede ver en las curvas sin corrección del anexo.

5.4 Comentarios y recomendaciones

Uno de los aportes de este trabajo es el establecimiento de metodologías que permitirán medir y comparar parámetros hidrodinámicos de manera relativamente sencilla y poco costosa. Se insta a usar las herramientas generadas en futuros trabajos. Queda al debe la validación experimental de la propuesta, mediante la realización de pruebas que midan directamente la concentración de trazador.

Si bien no se encontraba en los alcances de este trabajo, es deseable contar con mayor información que permita determinar los mecanismos de remoción que operan en el sistema, por ejemplo, una caracterización completa del agua efluente considerando una mayor cantidad de especies o un análisis del medio y las plantas luego de que el humedal deje de funcionar. También sería útil mediciones de parámetros in situ y concentraciones en distintas secciones del humedal y no sólo en la salida. Esto podría ser de gran ayuda para mejorar diseños futuros.

Uno de los objetivos de esta memoria era construir una instalación experimental funcional, en la cual se puede simular un sistema de humedales HSSF. Sin embargo, éste puede ser perfeccionado, por ejemplo, se podría usar otro material en lugar de acrílico, el cual es de alto costo y poco resistente en sus uniones, éstas presentaron problemas de filtración en repetidas ocasiones, siendo difíciles de reparar. También se recomienda agregar un piezómetro en cada humedal para medir correctamente la altura de agua, en lugar de introducir una regla dentro de las celdas, lo cual fue poco preciso. Se insta también a explorar nuevas combinaciones de diseño: relación de aspecto, pendientes, alturas de agua, grado de compactación del material, nuevas estructuras de entrada y salida del agua, con el objetivo de mejorar la eficiencia hidráulica del sistema.

Dada la importancia de la evapotranspiración, se propone que futuras instalaciones experimentales tengan una celda de control con piezómetros, que no esté integrada al flujo de agua contaminada, y que sirva con el único propósito de medir la ET de forma precisa, constante en el tiempo y por un periodo que abarque todas las condiciones climáticas posibles (al menos un año). También se podrían explorar formas más precisas para la corrección de concentraciones.

Los resultados de esta memoria quedan a disposición para que en el futuro se desarrollen modelos analíticos y numéricos de transporte de contaminantes, partiendo por los más simples: *gamma fitting*, *plug flow with dispersion*, *stirred tank in series model*, *parallel paths model* (Kadlec & Wallace, 2008) hasta llegar a un modelo más acabado que resuelva la ecuación que gobierna estos sistemas (ecuación de advección-dispersión-reacción), también se pueden usar paquetes computacionales como RMA4, MIKE-21, HYDRA3, y HYDRUS2D (Kadlec & Wallace, 2008). Los modelos son herramientas muy útiles ya que permiten generar prácticamente infinitas combinaciones de diseño y operación de forma más sencilla que la experimental.

Bibliografía

- AKRATOS, C. S. & TSIHRINTZIS, V. A. (2007). Effect of temperature, hrt, vegetation and porous media on removal efficiency of pilot-scale horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Ecological engineering* **29**(2), 173–191.
- ASTM (a). 2434-68 (1994) standard test method for permeability of granular soils (constant-head). *Annual book of ASTM standards. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pennsylvania* **4**, 191–195.
- ASTM (b). 2487, standard practice for classification of soils for engineering purposes (unified soil classification system). *Annual Book of ASTM Standards* , 249–260.
- ASTM (c). 854-10 (2010) standard test methods for specific gravity of soil solids by water pycnometer. *The American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, United States* .
- ASTM (2000). 4254: Standard test methods for minimum index density and unit weight of soils and calculation of relative density. *American Society of Testing and Materials, USA* .
- BUDDHAWONG, S., KUSCHK, P., MATTUSCH, J., WIESSNER, A. & STOTTMEISTER, U. (2005). Removal of arsenic and zinc using different laboratory model wetland systems. *Engineering in Life Sciences* **5**(3), 247–252.
- BYRNE, P., WOOD, P. & REID, I. (2012). The impairment of river systems by metal mine contamination: a review including remediation options. *Critical reviews in environmental science and technology* **42**(19), 2017–2077.
- CHAZARENC, F., MERLIN, G. & GONTHIER, Y. (2003). Hydrodynamics of horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Ecological Engineering* **21**(2), 165–173.
- CLEVELAND, W. S. & LOADER, C. (1996). Smoothing by local regression: Principles and methods. In: *Statistical theory and computational aspects of smoothing*. Springer, pp. 10–49.
- DÁVILA-JIMÉNEZ, M., ELIZALDE-GONZÁLEZ, M., MATTUSCH, J., MORGENSTERN, P., PÉREZ-CRUZ, M., REYES-ORTEGA, Y., WENNRICH, R. & YEE-MADEIRA, H. (2008).

- In situ and ex situ study of the enhanced modification with iron of clinoptilolite-rich zeolitic tuff for arsenic sorption from aqueous solutions. *Journal of colloid and interface science* **322**(2), 527–536.
- DGA (2008). *Evaluación Preliminar de Alternativas de Mitigación de Contaminantes en el Río Lluta a Partir de una Caracterización de las Fuentes de Contaminación*. Ministerio de Obras Públicas. Dirección General de Aguas.
- EPA, U. (1993). *Subsurface Flow Constructed Wetlands For Waste Water Treatment*. United States Environmental Protection Agency.
- EPA, U. (2000). *Constructed Wetlands Treatment of Municipal Wastewaters*. United States Environmental Protection Agency, 3 ed.
- GARCÍA, J., AGUIRRE, P., BARRAGÁN, J., MUJERIEGO, R., MATAMOROS, V. & BAYONA, J. M. (2005). Effect of key design parameters on the efficiency of horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Ecological Engineering* **25**(4), 405–418.
- GRISMER, M. E., TAUSENDSCHOEN, M. & SHEPHERD, H. L. (2001). Hydraulic characteristics of a subsurface flow constructed wetland for winery effluent treatment. *Water environment research* **73**(4), 466–477.
- GROBICKI, A., CHALMERS, C., JENNINGS, E., JONES, T. & PECK, D. (2016). *An Introduction to the Convention on Wetlands*. Ramsar Convention Secretariat.
- GUERRA, P., GONZALEZ, C., ESCAURIAZA, C., PIZARRO, G. & PASTEN, P. (2016). Incomplete mixing in the fate and transport of arsenic at a river affected by acid drainage. *Water, Air, & Soil Pollution* **227**(3), 1–20.
- HENKE, K. (2009). *Arsenic: environmental chemistry, health threats and waste treatment*. John Wiley & Sons.
- HENRY, D. (2014). Remoción de arsénico de agua contaminada utilizando zeolita y piedra caliza: Evaluación experimental de la capacidad de remoción y su potencial aplicación como medios de soporte en humedales construidos. Memoria para optar al título de ingeniera civil. Universidad de Chile.
- INGLEZAKIS, V. J. (2005). The concept of capacity in zeolite ion-exchange systems. *Journal of colloid and interface science* **281**(1), 68–79.
- JAQUE, I. (2017). Cuantificación de la capacidad de remoción de arsénico y otros contaminantes utilizando humedales construidos de flujo subsuperficial horizontal. Memoria para optar al título de ingeniera civil. Universidad de Chile.
- KADLEC, R. H. & WALLACE, S. (2008). *Treatment wetlands*. CRC press.

- LEIVA, E. D., DP RÁMILA, C., VARGAS, I. T., ESCAURIAZA, C. R., BONILLA, C. A., PIZARRO, G. E., REGAN, J. M. & PASTEN, P. A. (2014). Natural attenuation process via microbial oxidation of arsenic in a high andean watershed. *Science of the Total Environment* **466**, 490–502.
- LEVENSPIEL, O. (1999). Chemical reaction engineering. *Industrial & engineering chemistry research* **38**(11), 4140–4143.
- LITTER, M. I., MORGADA, M. E. & BUNDSCHUH, J. (2010). Possible treatments for arsenic removal in latin american waters for human consumption. *Environmental Pollution* **158**(5), 1105–1118.
- LIZAMA, K., FLETCHER, T. D. & SUN, G. (2011). Removal processes for arsenic in constructed wetlands. *Chemosphere* **84**(8), 1032–1043.
- LIZAMA, K., MCCARTHY, D. & FLETCHER, T. (2014). The influence of media type on removal of arsenic, iron and boron from acidic wastewater in horizontal flow wetland microcosms planted with phragmites australis. *Chemical Engineering Journal* **246**, 217–228.
- MARSHALL, G., FERRECCIO, C., YUAN, Y., BATES, M. N., STEINMAUS, C., SELVIN, S., LIAW, J. & SMITH, A. H. (2007). Fifty-year study of lung and bladder cancer mortality in chile related to arsenic in drinking water. *Journal of the national cancer institute* **99**(12), 920–928.
- MCCAULEY, C. (2011). Assessment of passive treatment and biogeochemical reactors for ameliorating acid mine drainage at stockton coal mine.
- MCINTYRE, B. D. & RIHA, S. J. (1991). Hydraulic conductivity and nitrogen removal in an artificial wetland system. *Journal of environmental quality* **20**(1), 259–263.
- MOHAN, D. & PITTMAN, C. U. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—a critical review. *Journal of hazardous materials* **142**(1), 1–53.
- MUZOLA, A. (2007). *Grey water treatment using natural wetlands*. Master's thesis, Nkrumah University of Science and Technology.
- OMS (2001). Environmental health criteria 224. arsenic and arsenic compounds. Tech. rep., World Health Organization.
- PARKHURST, D. L. & APPELO, C. (2013). Description of input and examples for phreeqc version 3—a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *US geological survey techniques and methods, book 6*, 497.

- PIGNA, M., COZZOLINO, V., GIANDONATO CAPORALE, A., MORA, M., DI MEO, V., JARA, A. & VIOLANTE, A. (2010). Effects of phosphorus fertilization on arsenic uptake by wheat grown in polluted soils. *Journal of soil science and plant nutrition* **10**(4), 428–442.
- RAHMAN, K. Z., WIESSNER, A., KUSCHK, P., VAN AFFERDEN, M., MATTUSCH, J. & MÜLLER, R. A. (2011). Fate and distribution of arsenic in laboratory-scale subsurface horizontal-flow constructed wetlands treating an artificial wastewater. *Ecological Engineering* **37**(8), 1214–1224.
- ROMERO, L., ALONSO, H., CAMPANO, P., FANFANI, L., CIDU, R., DADEA, C., KEEGAN, T., THORNTON, I. & FARAGO, M. (2003). Arsenic enrichment in waters and sediments of the rio loa (second region, chile). *Applied Geochemistry* **18**(9), 1399–1416.
- SHOOK, G. M., ANSLEY, S. L. & WYLIE, A. (2004). *Tracers and Tracer Testing: Design, Implementation, and Interpretation Methods*. Idaho National Engineering and Environmental Laboratory Applied Geosciences Department.
- ŠILJEG, M., FOGLAR, L. & GUDELJ, I. (2012). The removal of arsenic from water with natural and modified clinoptilolite. *Chemistry and Ecology* **28**(1), 75–87.
- SOTO, D. (2016). *Modelación Numérica en 3D de la interacción entre flujo y partícula en medios permeables*. Departamento de Ingeniería Civil. Universidad de Chile.
- STAIRS, D. B. (1993). Flow characteristics of constructed wetlands: tracer studies of the hydraulic regime .
- STANDARD METHODS (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater. *Water Environmental and American Public Health Association. American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA* .
- TCHOBANOGLOUS, G. & SCHROEDER, E. D. (2000). *Water quality*. Pearson Custom Pub.
- WANG, S. & PENG, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* **156**(1), 11–24.
- YE, Z., LIN, Z.-Q., WHITING, S., DE SOUZA, M. & TERRY, N. (2003). Possible use of constructed wetland to remove selenocyanate, arsenic, and boron from electric utility wastewater. *Chemosphere* **52**(9), 1571–1579.

Anexo

Anexo A

Pruebas de trazador

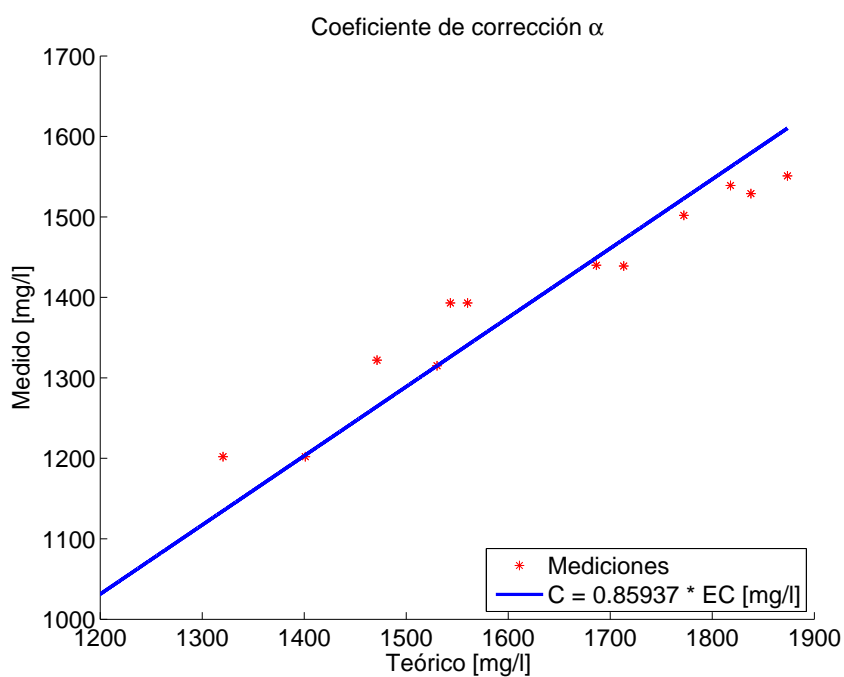


Figura A.1: Determinación del factor de corrección de la relación entre conductividad y concentración del bromuro.

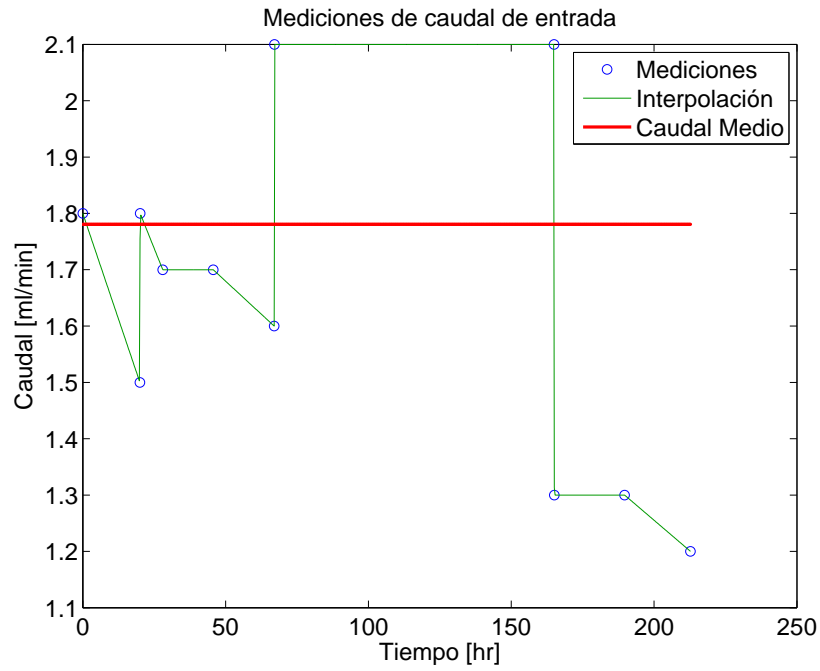


Figura A.2: Caudales medidos e interpolación lineal usada. Experiencia 1

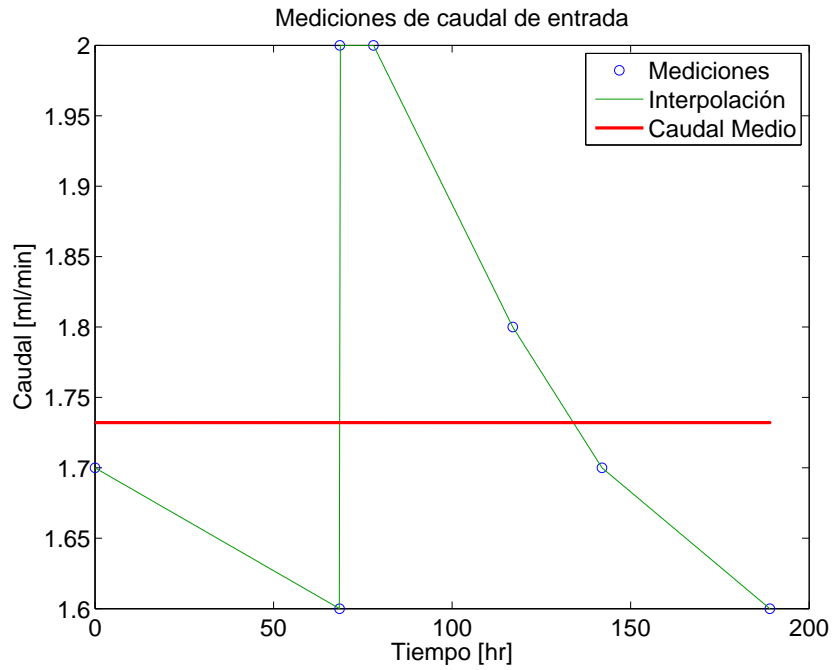


Figura A.3: Caudales medidos e interpolación lineal usada. Experiencia 2

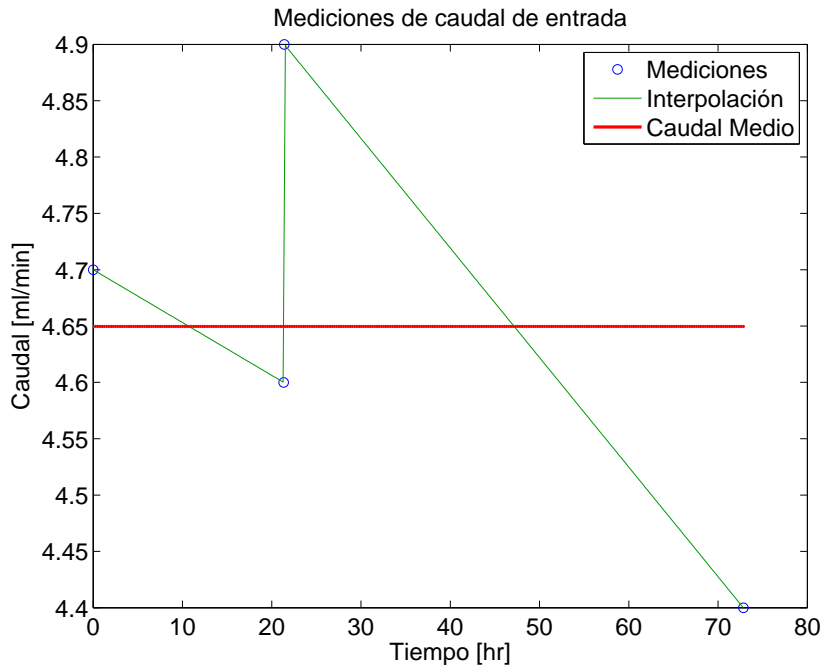


Figura A.4: Caudales medidos e interpolación lineal usada. Experiencia 3

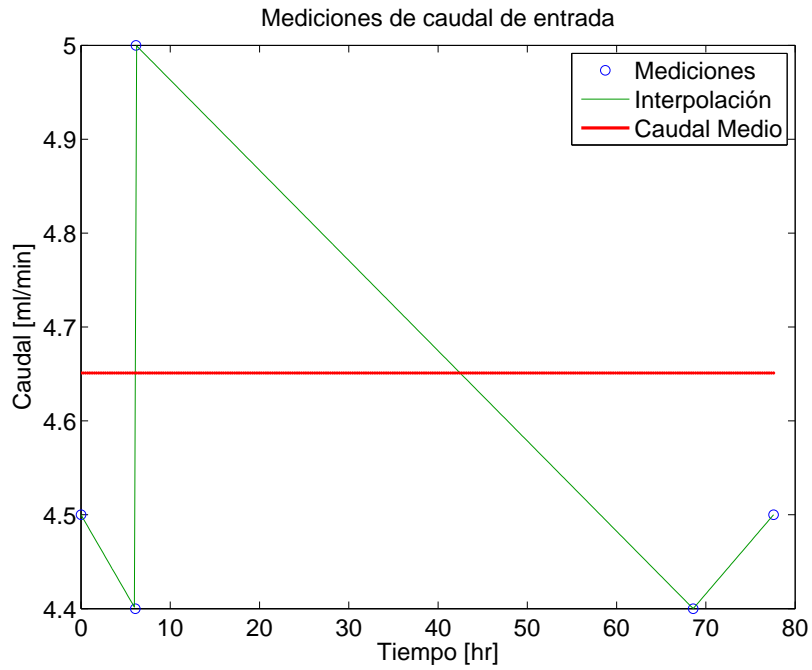


Figura A.5: Caudales medidos e interpolación lineal usada. Experiencia 4

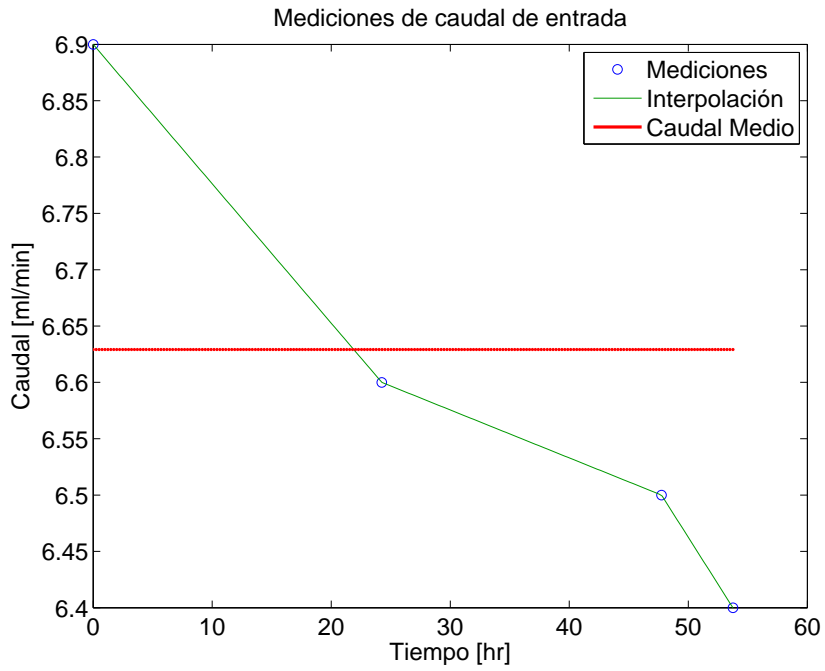


Figura A.6: Caudales medidos e interpolación lineal usada. Experiencia 5

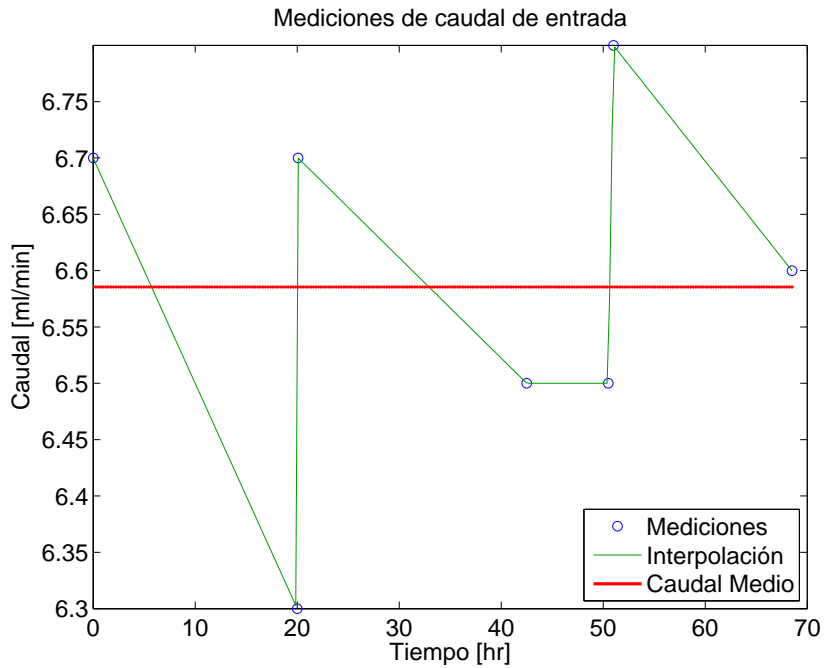


Figura A.7: Caudales medidos e interpolación lineal usada. Experiencia 6

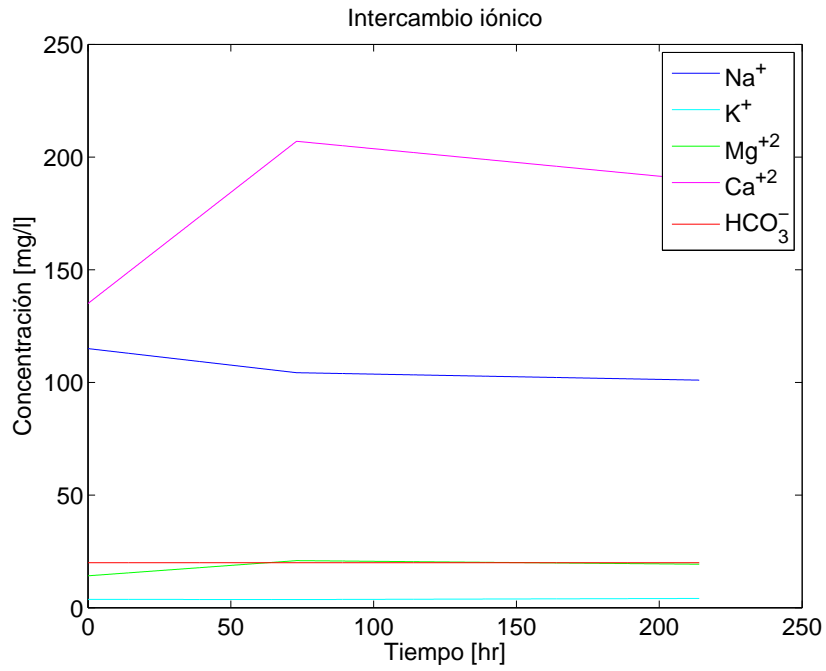


Figura A.8: Mediciones de concentración de cationes e interpolación lineal usada. Experiencia 1

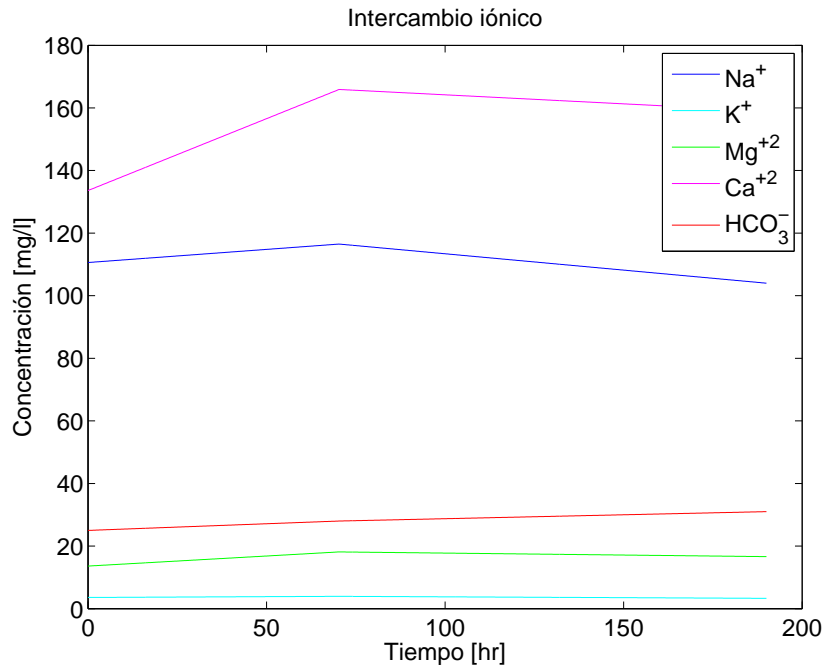


Figura A.9: Mediciones de concentración de cationes e interpolación lineal usada. Experiencia 2

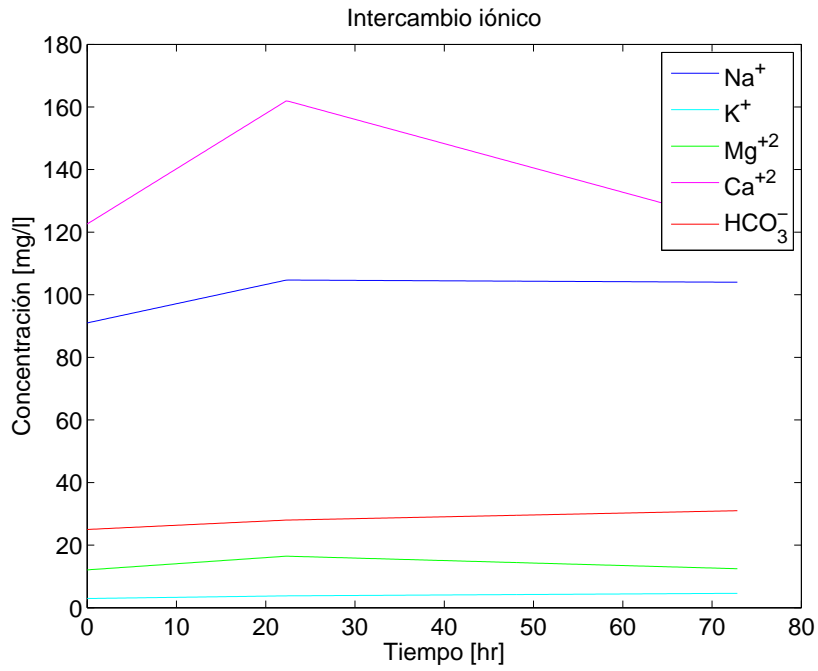


Figura A.10: Mediciones de concentración de cationes e interpolación lineal usada. Experiencia 3

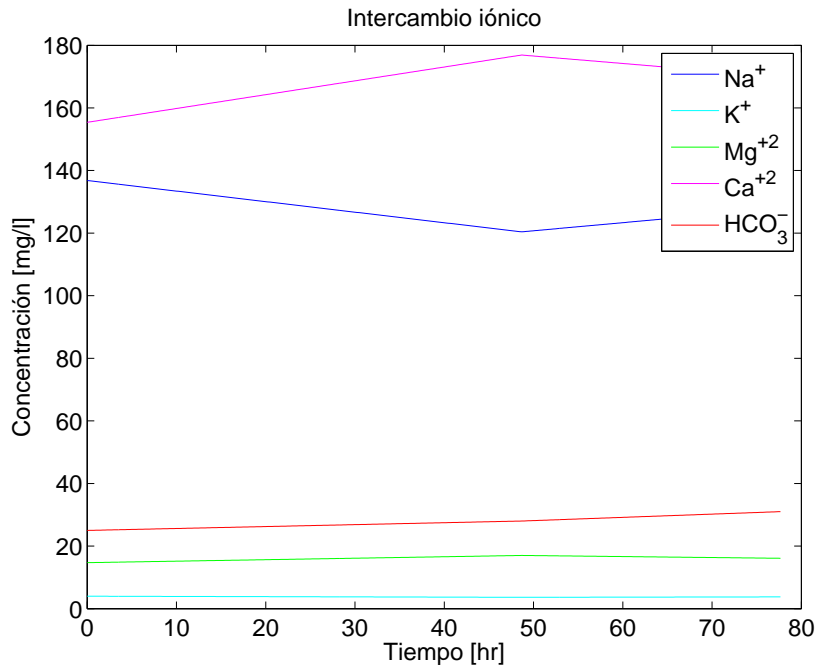


Figura A.11: Mediciones de concentración de cationes e interpolación lineal usada. Experiencia 4

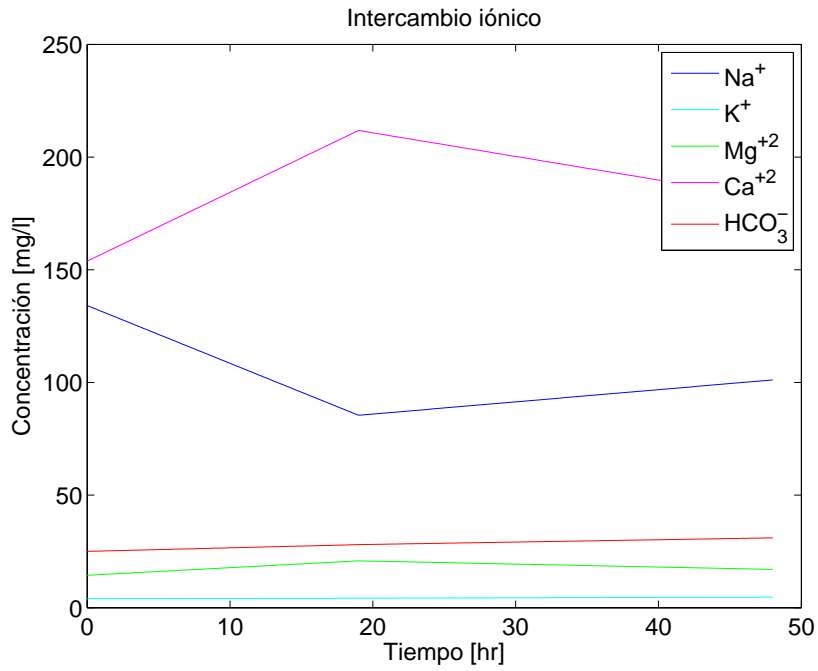


Figura A.12: Mediciones de concentración de cationes e interpolación lineal usada. Experiencia 5

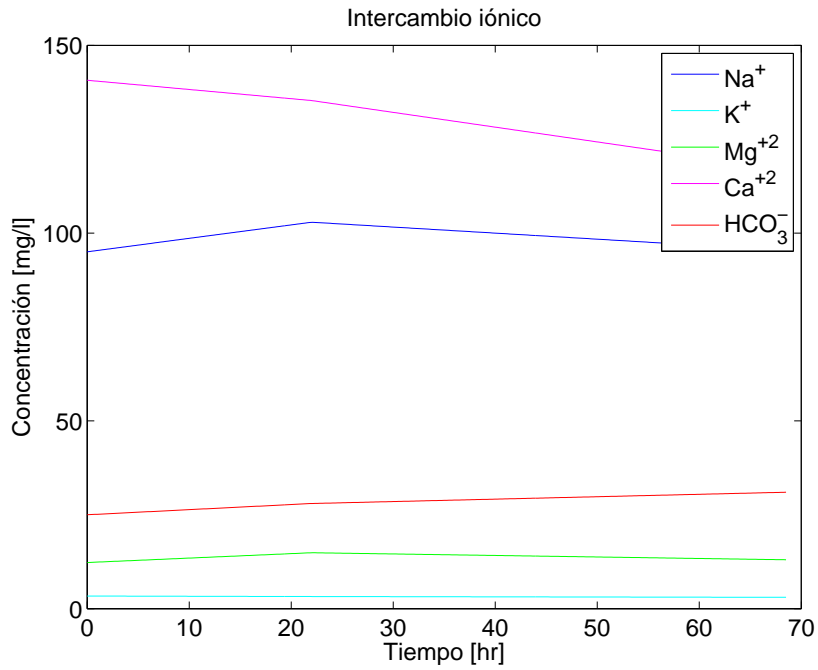


Figura A.13: Mediciones de concentración de cationes e interpolación lineal usada. Experiencia 6

Anexo B

Pruebas de remoción

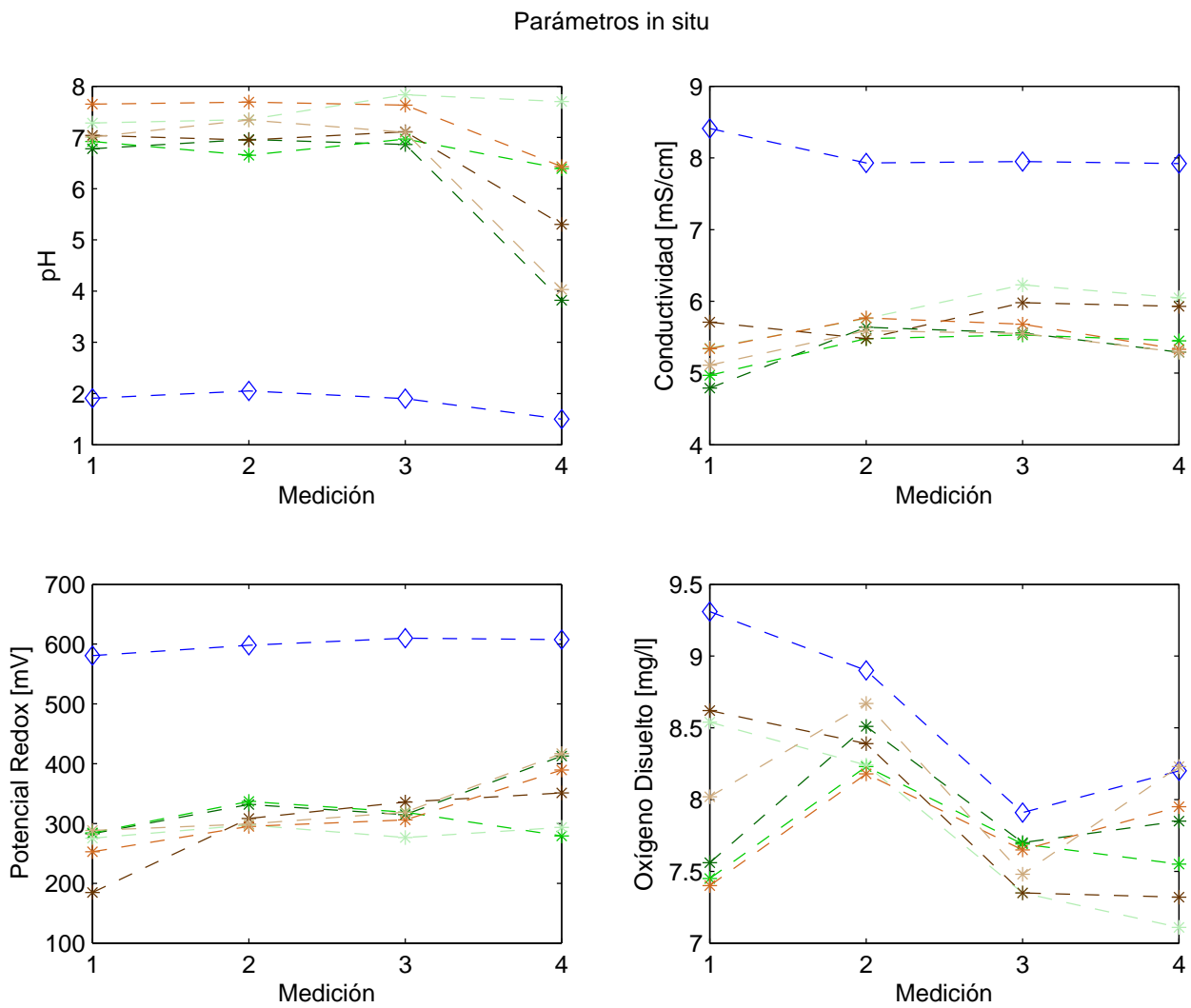


Figura B.1: Parámetros in situ en pruebas con agua ácida.

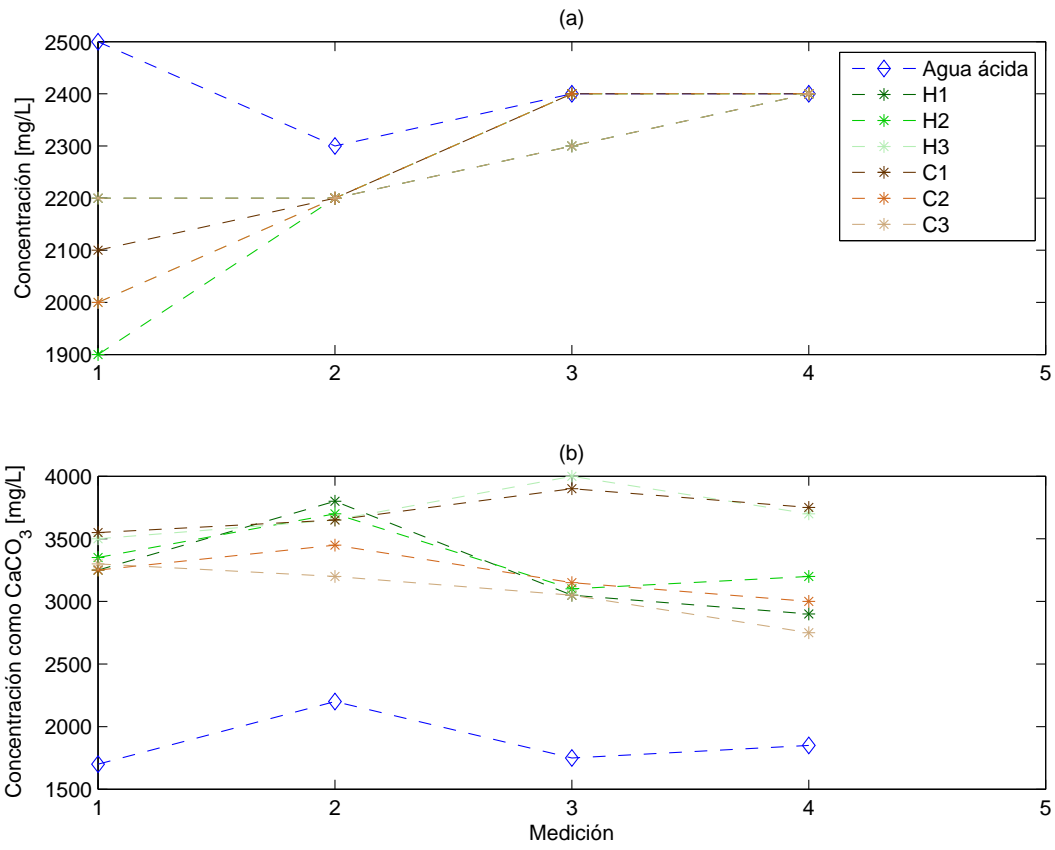


Figura B.2: Mediciones de concentración de (a) Sulfato y (b) Dureza en pruebas con agua ácida.

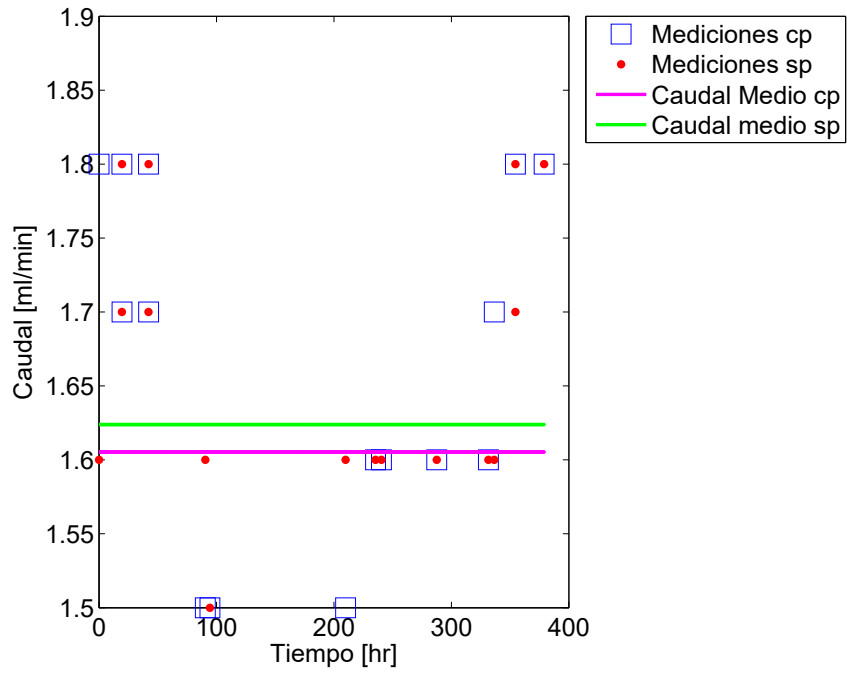


Figura B.3: Caudales medidos de forma continuada desde el inicio de la prueba. Celdas con carga 20

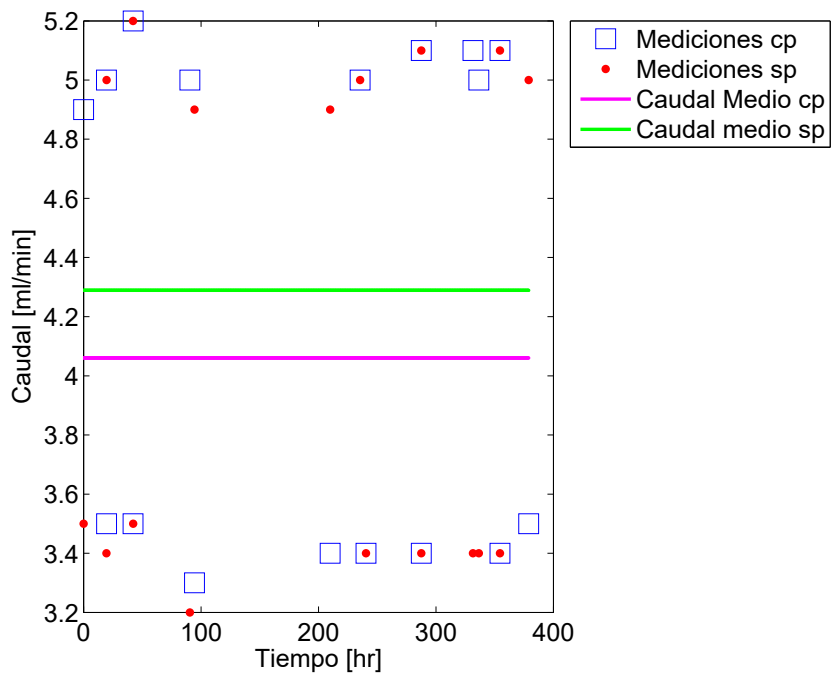


Figura B.4: Caudales medidos de forma continuada desde el inicio de la prueba. Celdas con carga 50

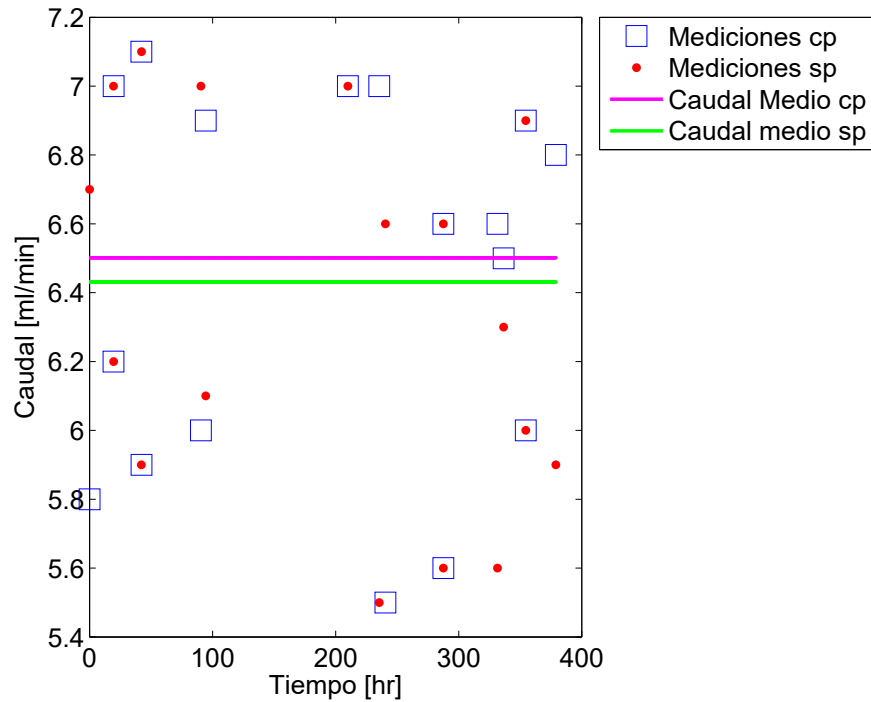


Figura B.5: Caudales medidos de forma continuada desde el inicio de la prueba. Celdas con carga 80

Tabla B.1: Concentraciones de As disuelto sin corregir de las muestras recolectadas en los humedales con carga $q=20$ mm/d

Concentración [mg/l]	N° de muestreo			
	1	2	3	4
Afluente	1,353	1,263	0,733	1,143
Con plantas	0,003	0,050	<0,001	<0,001
Sin plantas	0,002	0,002	<0,001	<0,001

Tabla B.2: Concentraciones de Fe disuelto sin corregir de las muestras recolectadas en los humedales con carga $q=20$ mm/d

Concentración [mg/l]	N° de muestreo			
	1	2	3	4
Afluente	56,35	42,87	54,52	49,95
Con plantas	0.28	0,05	<0,01	<0,01
Sin plantas	<0,01	<0,01	<0,01	0,05

Tabla B.3: Concentraciones de As disuelto sin corregir de las muestras recolectadas en los humedales con carga $q=50$ mm/d

Concentración [mg/l]	N° de muestreo			
	1	2	3	4
Afluente	1,353	1,263	0,733	1,143
Con plantas	<0,001	<0,001	0,001	<0,001
Sin plantas	<0,001	0,002	<0,001	<0,001

Tabla B.4: Concentraciones de Fe disuelto sin corregir de las muestras recolectadas en los humedales con carga $q=50$ mm/d

Concentración [mg/l]	N° de muestreo			
	1	2	3	4
Afluente	56,35	42,87	54,52	49,95
Con plantas	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Sin plantas	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

Tabla B.5: Concentraciones de As disuelto sin corregir de las muestras recolectadas en los humedales con carga $q=80$ mm/d

Concentración [mg/l]	N° de muestreo			
	1	2	3	4
Afluente	1,353	1,263	0,733	1,143
Con plantas	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Sin plantas	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001

Tabla B.6: Concentraciones de Fe disuelto sin corregir de las muestras recolectadas en los humedales con carga $q=80$ mm/d

Concentración [mg/l]	N° de muestreo			
	1	2	3	4
Afluente	56,35	42,87	54,52	49,95
Con plantas	0,11	<0,01	<0,01	<0,01
Sin plantas	<0,01	<0,01	<0,01	0,07