



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

HUMEDALES CONSTRUIDOS DE FLUJO SUBSUPERFICIAL HORIZONTAL:
EFECTO DE LA CARGA SUPERFICIAL Y LA PRESENCIA DE VEGETACIÓN EN
LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO Y HIERRO Y EN LA DETERMINACIÓN DEL
TIEMPO DE RETENCIÓN HIDRÁULICO REAL

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERA CIVIL

MELISSA PAZ VARGAS PÉREZ

PROFESOR GUÍA:
KATHERINE LIZAMA ALLENDE

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
FELIPE ORELLANA MARTÍNEZ
ANA LUCÍA PRIETO SANTA

SANTIAGO DE CHILE
2018

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR
AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL
POR: MELISSA PAZ VARGAS PÉREZ
FECHA: 2018
PROF. GUÍA: KATHERINE LIZAMA ALLENDE

HUMEDALES CONSTRUIDOS DE FLUJO SUBSUPERFICIAL HORIZONTAL:
EFECTO DE LA CARGA SUPERFICIAL Y LA PRESENCIA DE VEGETACIÓN EN
LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO Y HIERRO Y EN LA DETERMINACIÓN DEL
TIEMPO DE RETENCIÓN HIDRÁULICO REAL

El arsénico (As) es un metaloide altamente tóxico y que en ambientes naturales suele encontrarse junto con el hierro (Fe), un metal esencial para la salud humana y que no genera efectos nocivos en concentraciones menores a 2 mg/l. Una alternativa de sistema de tratamiento para cursos de agua superficiales, económicamente viable, factible de instalar y operar en localidades aisladas, son los humedales construidos. La efectividad de estos sistemas para remover As ha sido verificada empleando piedra caliza/turba de coco y zeolita (Lizama, 2013). Dicha efectividad depende principalmente del tipo de flujo y medio de soporte, del tipo de vegetación y de parámetros hidráulicos, tales como la carga superficial y el tiempo de retención del sistema.

El presente trabajo representó las concentraciones del río Azufre, ubicado en la cuenca del río Lluta, que se caracteriza por presentar altas concentraciones de metales y metaloides en fase disuelta, en un sistema de humedales compuesto de seis celdas de acrílico independientes de flujo sub-superficial horizontal para la remoción de As y Fe, construido a escala de laboratorio, usando zeolita como medio de soporte y *Phragmites australis* en tres de las celdas para analizar el efecto de la vegetación. Además, cada celda operó bajo distintas cargas superficiales (20, 50 y 80 mm/d para la primera etapa y 20, 100 y 200 mm/d para la segunda etapa) para analizar el efecto en la remoción de As y Fe; y mediante pruebas de trazador estimar el tiempo de retención hidráulico real.

La eficiencia promedio en la remoción de As en todas las celdas fue $>97,5\%$ y para el Fe $>63,3\%$. Los resultados de la remoción de As indican que esta aumenta para las cargas superficiales menores, lo mismo ocurre para la remoción de Fe, donde la carga superficial y la eficiencia en la remoción están relacionados mediante el pH, dado que a mayor carga superficial disminuye el pH y por ende reduce la remoción de Fe mediante precipitación de óxidos de Fe. La remoción de sulfato (SO_4^{-2}) también está relacionada con la carga superficial, siendo mayor para las cargas superficiales menores. La presencia de vegetación aumentó la remoción de As para las cargas superficiales menores (20 y 100 mm/d), de igual forma para el Fe, para la carga menor (20 mm/d). En cuanto al efecto de la carga superficial en los tiempos de retención hidráulicos reales, éstos fueron menores al tiempo de retención hidráulico nominal para las cargas menores (20 y 100 mm/d). Al analizar el rol de la vegetación, se concluye que los tiempos de retención hidráulicos reales fueron menores en los humedales, al comparar con respecto a las celdas de control, esto, debido a que la presencia de raíces que mejora los patrones de contacto.

A mi madre

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a mi familia por todo el apoyo, comprensión y amor brindado, quiero destacar a mi mamá, porque sin ella no estaría donde estoy y no sería quien soy, y a mi hermana, por acompañarme siempre. A mi tía Kena, por ser una segunda mamá en Santiago, por la acogida y cariño entregado en estos últimos años de universidad y prácticas universitarias.

Agradezco también a mi profesora guía, por la confianza entregada desde que empezamos a trabajar juntas, por incentivar a realizar labores adicionales que aportan a mi formación, por su preocupación y seguimiento con respecto a mi trabajo realizado y buena disposición para recibirme en su oficina cada vez que fuese necesario. A mi co-guía, Felipe, por involucrarse en el trabajo y por sus acertadas acotaciones. A la profesora Ana Lucía por aceptar ser parte de la comisión, por las correcciones y sugerencias realizadas.

De hidráulica, agradezco a los profesores por su vocación y enseñanzas. A cada una de las personas que trabaja para el departamento y que hacen de éste un lugar acogedor, a la Jacque por su simpatía, cariño y preocupación cada día, a la Vivi por sus consejos y conversaciones que hacían del laboratorio un mejor lugar. A Juan, Manuel y Giovanni por la disposición a ayudar en más de una oportunidad. A la tía Carmen por sus sonrisas y palabras de ánimo al comenzar el día. Al tío Pato por su carisma y preocupación cada vez que tuve que ir a dejar muestras al laboratorio.

Quiero agradecer a cada una de las personas que me han acompañado haciendo que cada día sea distinto y especial, a mis amigas del colegio, Carola, Carlis, Marce y Cote por seguir apañando y mantener en el tiempo nuestra amistad, por cada palabra de ánimo y salida en Pichilemu. A mis amigas de la u que fui conociendo en distintos momentos, en plan común a la Javi, a la Ale, a la Nati y a la Cote, por cada maratón de estudio y por las onces y juntas realizadas los días viernes en nuestro semestre en geología. Gracias por seguir presentes y estar en momentos importantes. En civil, a la Javi y a la Feña por hacer que el estrés de universidad fuera más ameno con su amistad y compañía y a Mauro, por hacer que la última etapa en la universidad como memorista fuera de las mejores, por su constante compañía, preocupación, apoyo y amor.

Agradezco al Proyecto Fondecyt 11150401 por el financiamiento para la realización de este trabajo. También al Centro de Excelencia en Geotermia de los Andes (CEGA) de la Universidad de Chile por los análisis químicos. Finalmente, agradezco al Departamento de Ingeniería Civil por facilitar la terraza para operar el sistema.

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 del informe	3
2. Revisión bibliográfica	4
2.1. Metales y metaloides en las aguas	4
2.2. Arsénico	4
2.2.1. Descripción del arsénico	4
2.2.2. Especiación y toxicidad	5
2.3. Descripción del hierro	7
2.4. Interacción arsénico y hierro	8
2.5. Sistemas de tratamiento de aguas	8
2.5.1. Sistemas convencionales para la remoción de arsénico y hierro en agua	9
2.5.2. Sistemas de tratamiento naturales	9
2.6. Humedales construidos	10
2.6.1. Componentes de un humedal construido	11
2.6.2. Humedales construidos para remoción de arsénico y hierro	12
2.7. Hidráulica en humedales construidos	14
2.8. Parámetros de diseño en humedales construidos	16
2.8.1. Tiempo de retención hidráulico	17
2.8.2. Distribución de los tiempos de retención	19
2.8.3. Pruebas de trazador	22
2.9. Caso de estudio: Río Azufre	22
3. Materiales y métodos	24
3.1. Descripción del sistema	24
3.1.1. Medio de soporte	25
3.1.2. Vegetación	26
3.2. Operación	26
3.2.1. Agua sintética	26
3.2.2. Muestreo	27
3.2.3. Análisis	28
3.3. Pruebas de remoción de As y Fe	29

3.4. Pruebas de trazador	30
4. Resultados y discusión	35
4.1. Cambios en parámetros ambientales de calidad del agua	35
4.1.1. Efecto de la vegetación y carga superficial en los parámetros de calidad del agua	37
4.1.2. Efecto de la vegetación y carga superficial en la remoción de contaminantes	48
4.2. Relación entre la concentración de hierro y pH	55
4.3. Otros cambios observados	56
4.4. Pruebas de trazador	57
4.4.1. Efecto de la vegetación	63
4.4.2. Efecto de la carga superficial	65
4.5. Comparación con otros estudios	67
5. Conclusiones y recomendaciones	69
5.1. Efecto de la vegetación y de la carga superficial en remoción de As y Fe	69
5.2. Medición de tiempos de retención mediante pruebas de trazador	71
5.3. Recomendaciones	71
Bibliografía	72
A. Pruebas de remoción	78
A.1. Datos corregidos para la primera etapa	78
A.2. Datos en bruto para la primera etapa y segunda etapa	79
B. Pruebas de trazador	92

Índice de Tablas

2.1. Parámetros de calidad del río Azufre.	23
3.1. Composición química. Zeolitas del Maule.	25
3.2. 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) (Fuentealba, 2017).	27
3.3. Cargas superficiales y tiempo de muestreo en pruebas de remoción. Fuentealba (2017) estimó el tiempo para las cargas 20, 50 y 80 mm/d; los tiempos para las cargas 100 y 200 mm/d fueron determinados calculando el tiempo de retención nominal (Ecuación 2.4).	28
3.4. Equipo, metodología y límite de detección para la etapa 1 según parámetro.	28
3.5. Equipo, metodología y límite de detección para la etapa 2 según parámetro.	29
3.6. Duración total de cada prueba de trazador y discretización según carga superficial.	30
3.7. Valores teóricos de temperatura v/s pendiente. Adaptado de Scientific (2008).	32
3.8. Interferencias del electrodo ion selectivo de bromuro. Adaptado de Scientific (2008).	33
3.9. Cálculo de máxima concentración del Cl ⁻ para que no exista interferencia con Br ⁻ . La c. Br ⁻ máxima se estimó para los 50 g/l a agregar en cada prueba de trazador. Adaptado de Scientific (2008).	33
3.10. Metales que forman complejos con Br ⁻ . Adaptado de Scientific (2008). . . .	33
4.1. Valores promedio de los parámetros medidos en el afluente y efluente de cada celda para la primera etapa	35
4.2. Valores promedio de los parámetros medidos en el afluente y efluente de cada celda para la segunda etapa	36
4.3. Principales parámetros obtenidos de las pruebas de trazador. H hace referencia al humedal y CC a la celda de control con su carga superficial, 20, 100 y 200 mm/día, respectivamente.	62
4.4. Tabla comparativa de experiencias previas que utilizaron humedales construidos para la remoción de As y Fe desde agua ácida.	67
4.5. Tabla comparativa de los resultados obtenidos por Fuentealba (2017) y los presentados en este trabajo para la etapa 2.	68

A.1. Concentraciones de arsénico disuelto (mg/l) en el effluente del humedal y la celda de control, para la carga superficial de 20 mm/d. (*) indica que ese muestreo no tiene medición.	78
A.2. Concentraciones de arsénico disuelto (mg/l) en el effluente del humedal y la celda de control, para la carga superficial de 50 mm/d.	78
A.3. Concentraciones de arsénico disuelto (mg/l) en el effluente del humedal y la celda de control, para la carga superficial de 80 mm/d.	79
A.4. Datos en bruto del humedal con carga superficial 80 mm/d. Muestréos realizados en el año 2016. Primera etapa.	80
A.5. Datos en bruto de la celda de control con carga superficial 80 mm/d. Muestréos realizados en el año 2016. Primera etapa.	81
A.6. Datos en bruto del humedal con carga superficial 50 mm/d. Muestréos realizados en el año 2016. Primera etapa.	82
A.7. Datos en bruto de la celda de control con carga superficial 50 mm/d. Muestréos realizados en el año 2016. Primera etapa.	83
A.8. Datos en bruto del humedal con carga superficial 20 mm/d. Muestréos realizados en el año 2016. Primera etapa.	84
A.9. Datos en bruto de la celda de control con carga superficial 20 mm/d. Muestréos realizados en el año 2016. Primera etapa.	85
A.10. Datos en bruto del humedal con carga superficial 200 mm/d. Muestréos realizados en el año 2017. Segunda etapa.	86
A.11. Datos en bruto de la celda de control con carga superficial 200 mm/d. Muestréos realizados en el año 2017. Segunda etapa.	87
A.12. Datos en bruto del humedal con carga superficial 100 mm/d. Muestréos realizados en el año 2017. Segunda etapa.	88
A.13. Datos en bruto de la celda de control con carga superficial 100 mm/d. Muestréos realizados en el año 2017. Segunda etapa.	89
A.14. Datos en bruto del humedal con carga superficial 20 mm/d. Muestréos realizados en el año 2017. Segunda etapa.	90
A.15. Datos en bruto de la celda de control con carga superficial 20 mm/d. Muestréos realizados en el año 2017. Segunda etapa.	91
B.1. Cálculo de diseño de masa a agregar en pruebas.	92
B.2. Curva de calibración para obtener mediciones de la Tabla B.3, humedal con carga superficial 200 mm/d.	93
B.3. Prueba de trazador del humedal con carga superficial 200 mm/d.	94
B.4. Curva de calibración para obtener mediciones de la Tabla B.5, celda de control con carga superficial 200 mm/d.	95
B.5. Prueba de trazador de la celda de control con carga superficial 200 mm/d.	96
B.6. Curva de calibración para obtener mediciones de la Tabla B.7, humedal con carga superficial 100 mm/d.	97
B.7. Prueba de trazador del humedal con carga superficial 100 mm/d.	98
B.8. Curva de calibración para obtener mediciones de la Tabla B.9, celda de control con carga superficial 100 mm/d.	99
B.9. Prueba de trazador de la celda de control con carga superficial 100 mm/d.	100
B.10. Curva de calibración para obtener mediciones de la Tabla B.11, humedal con carga superficial 20 mm/d.	101

B.11.Prueba de trazador del humedal con carga superficial 20 mm/d.	102
B.12.Curva de calibración para obtener mediciones de las Tablas B.11 y B.13, celda de control con carga superficial 20 mm/d.	103
B.13.Prueba de trazador de la celda de control con carga superficial 20 mm/d. . .	104
B.14.Prueba de trazador de la celda de control con carga superficial 20 mm/d. Continuación Tabla B.13.	105

Índice de Figuras

2.1. Distribución mundial de As, sus fuentes y el número de personas expuestas a riesgo crónico (Garelick & Jones, 2008).	5
2.2. Especiación del As en función del pH	6
2.3. Diagrama pE-pH para el sistema $As-O_2-H_2O$ a 25 °C y para $As-S-O_2-H_2O$ a 25 °C	6
2.4. Diagrama pE-pH para el sistema $As-Fe-H_2O$ a 25 °C	8
2.5. Humedal de flujo subsuperficial horizontal (HSSF) (Kadlec & Wallace, 2008).	10
2.6. Humedal de flujo subsuperficial vertical (Kadlec & Wallace, 2008).	10
2.7. Patrón de movimiento de un contaminante del agua a través de una capa de difusión y en un reactivo biofilm (Kadlec <i>et al.</i> , 2000).	12
2.8. Principales rutas de remoción de arsénico en humedales construidos (Lizama <i>et al.</i> , 2011).	12
2.9. Esquema de reactores ideales	15
2.10. Sensibilidad de los tiempos de retención a cambios en la ET (Fuentealba, 2017).	18
2.11. Distribución del tiempo de retención del sistema medido agregando un trazador conservativo (Holland, 2004).	20
2.12. Área de estudio (Jaque, 2017).	23
3.1. Sistema experimental de humedales construidos. A la izquierda se encuentran las tres celdas con vegetación, al medio la bomba peristáltica y el estanque de distribución con el agua sintética, a la derecha se encuentran las tres celdas de control.	24
3.2. Dimensiones de las celdas de acrílico.	25
3.3. <i>Phragmites australis</i> usada en las celdas. Fotografía tomada en marzo 2017. .	26
3.4. Curva de calibración directa típica. Scientific (2008).	32
4.1. Mediciones de pH para la primera etapa según carga superficial, 20 mm/d (a), 50 mm/d (b) y 80 mm/d (c).	37
4.2. Mediciones de pH para la primera etapa, celdas vegetadas (a) y celdas de control (b).	37
4.3. Mediciones de pH para la segunda etapa según carga superficial, 20 mm/d (a), 100 mm/d (b) y 200 mm/d (c).	38
4.4. Mediciones de pH para la segunda etapa, celdas vegetadas (a) y celdas de control (b).	39
4.5. Mediciones de conductividad eléctrica para la primera etapa según carga superficial, 20 mm/d (a), 50 mm/d (b) y 80 mm/d (c).	39

4.6. Mediciones de conductividad eléctrica para la primera etapa, celdas vegetadas (a) y celdas de control (b).	40
4.7. Mediciones de conductividad eléctrica para la segunda etapa según carga superficial, 20 mm/d (a), 100 mm/d (b) y 200 mm/d (c).	40
4.8. Mediciones de conductividad eléctrica para la segunda etapa, celdas vegetadas (a) y celdas de control (b).	41
4.9. Mediciones del potencial redox para la primera etapa según carga superficial, 20 mm/d (a), 50 mm/d (b) y 80 mm/d (c).	41
4.10. Mediciones del potencial redox para la primera etapa, celdas vegetadas (a) y celdas de control (b).	42
4.11. Mediciones de potencial redox para la segunda etapa según carga superficial, 20 mm/d (a), 100 mm/d (b) y 200 mm/d (c).	42
4.12. Mediciones del potencial redox para la segunda etapa, celdas vegetadas (a) y celdas de control (b).	43
4.13. Mediciones de la dureza para la primera etapa según carga superficial, 20 mm/d (a), 50 mm/d (b) y 80 mm/d (c).	43
4.14. Mediciones de la dureza para la primera etapa, celdas vegetadas (a) y celdas de control (b).	44
4.15. Mediciones de la dureza para la segunda etapa según carga superficial, 20 mm/d (a), 100 mm/d (b) y 200 mm/d (c).	44
4.16. Valores de la dureza para la segunda etapa, celdas vegetadas (a) y celdas de control (b).	45
4.17. Mediciones del oxígeno disuelto para la primera etapa según carga superficial, 20 mm/d (a), 50 mm/d (b) y 80 mm/d (c).	46
4.18. Mediciones del oxígeno disuelto para la primera etapa, celdas vegetadas (a) y celdas de control (b).	46
4.19. Mediciones del oxígeno disuelto para la segunda etapa según carga superficial, 20 mm/d (a), 100 mm/d (b) y 200 mm/d (c).	47
4.20. Mediciones del oxígeno disuelto para la segunda etapa, celdas vegetadas (a) y celdas de control (b).	47
4.21. Mediciones del arsénico disuelto para la segunda etapa según carga superficial, 20 mm/d (a), 100 mm/d (b) y 200 mm/d (c).	49
4.22. Mediciones del arsénico disuelto para la segunda etapa, celdas vegetadas (a) y celdas de control (b).	50
4.23. Mediciones de la concentración de hierro disuelto para la primera etapa según carga superficial, 20 mm/d (a), 50 mm/d (b) y 80 mm/d (c).	51
4.24. Mediciones de la concentración de hierro disuelto para la primera etapa, celdas vegetadas (a) y celdas de control (b).	51
4.25. Mediciones del hierro disuelto para la segunda etapa según carga superficial, 20 mm/d (a), 100 mm/d (b) y 200 mm/d (c).	52
4.26. Valores del hierro disuelto para la segunda etapa, celdas vegetadas (a) y celdas de control (b).	52
4.27. Mediciones de la concentración de sulfato para la primera etapa según carga superficial, 20 mm/d (a), 50 mm/d (b) y 80 mm/d (c).	53
4.28. Mediciones de la concentración de sulfato para la primera etapa, celdas vegetadas (a) y celdas de control (b).	53

4.29. Mediciones de la concentración de sulfato para la segunda etapa según carga superficial, 20 mm/d (a), 100 mm/d (b) y 200 mm/d (c).	54
4.30. Mediciones de la concentración de sulfato para la segunda etapa, celdas vegetadas (a) y celdas de control (b).	54
4.31. Relación entre el pH y la concentración de hierro disuelto, según carga superficial. En (a) los resultados de la etapa 1, en (b) los resultados de la etapa 2.	55
4.32. Sólidos formados en la superficie de las celdas de carga superficial 20 mm/d, humedal (a) y celda de control (b).	56
4.33. Sólidos formados en la superficie de las celdas de carga superficial 100 mm/d, humedal (a) y celda de control (b).	56
4.34. Sólidos formados en la superficie de las celdas de carga superficial 200 mm/d, humedal (a) y celda de control (b).	57
4.35. Prueba de trazador para celdas con carga superficial de 20 mm/d, humedal donde $\tau_{nom} = 87, 88$ h y $\tau_{real} = 83, 52$ h (a) y celda de control donde $\tau_{nom} = 82, 71$ h y $\tau_{real} = 92, 22$ h (b).	58
4.36. Masa acumulada para celdas con carga superficial de 20 mm/d, humedal (a) y celda de control (b).	58
4.37. Prueba de trazador para celdas con carga superficial de 100 mm/d, humedal donde $\tau_{nom} = 16, 35$ h y $\tau_{real} = 15, 98$ h (a) y celda de control donde $\tau_{nom} = 16, 54$ h y $\tau_{real} = 25, 22$ h (b).	59
4.38. Masa acumulada para celdas con carga superficial de 100 mm/d, humedal (a) y celda de control (b).	59
4.39. Prueba de trazador para celdas con carga superficial de 200 mm/d, humedal donde $\tau_{nom} = 8, 47$ h y $\tau_{real} = 23, 74$ h (a) y celda de control donde $\tau_{nom} = 9, 37$ h y $\tau_{real} = 23, 48$ h (b).	60
4.40. Masa acumulada para celdas con carga superficial de 200 mm/d, humedal (a) y celda de control (b).	61
4.41. Mediciones para la carga superficial de 20 mm/d, curva de <i>breakthrough</i> (a) y la curva de masa acumulada (b).	63
4.42. Mediciones para la carga superficial de 100 mm/d, curva de <i>breakthrough</i> (a) y la curva de masa acumulada (b).	64
4.43. Mediciones para la carga superficial de 200 mm/d, curva de <i>breakthrough</i> (a) y la curva de masa acumulada (b).	65
4.44. Mediciones para las celdas vegetadas, curva de <i>breakthrough</i> (a) y la curva de masa acumulada (b).	66
4.45. Mediciones para las celdas de control, curva de <i>breakthrough</i> (a) y la curva de masa acumulada (b).	67
B.1. Curva de calibración con los puntos presentados en la Tabla B.2 para los datos del humedal con carga superficial 200 mm/d.	93
B.2. Curva de calibración con los puntos presentados en la Tabla B.4 para los datos de la celda de control con carga superficial 200 mm/d.	95
B.3. Curva de calibración con los puntos presentados en la Tabla B.6 para los datos del humedal con carga superficial 100 mm/d.	97
B.4. Curva de calibración con los puntos presentados en la Tabla B.8 para los datos de la celda de control con carga superficial 100 mm/d.	99

B.5. Curva de calibración con los puntos presentados en la Tabla B.10 para los datos del humedal con carga superficial 20 mm/d.	101
B.6. Curva de calibración con los puntos presentados en la Tabla B.12 para los datos de la celda de control con carga superficial 20 mm/d.	103

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación

El arsénico (As) es un metaloide que se encuentra en forma natural en la corteza terrestre (Henke, 2009). Suele encontrarse con otros metales, como el hierro (Fe), en forma de óxidos de hierro en ambientes aeróbicos, debido a que sus ciclos biogeoquímicos se encuentran acoplados (Lizama *et al.*, 2011). Se han reportado altas concentraciones de As en fuentes de agua en países como Bangladesh, USA, China, India y Chile (Romero *et al.*, 2003; DGA, 2008). Particularmente en el Norte de Chile, el río Loa y el río Lluta, presentan concentraciones de As en torno a 1400 y 240 $\mu\text{g}/\text{l}$, respectivamente (Romero *et al.*, 2003; DGA, 2008). Los efectos que ocasiona la ingesta directa de agua con concentraciones de As mayores a 50 $\mu\text{g}/\text{l}$ se ha asociado en un aumento del riesgo de cáncer en la vejiga y pulmones, mientras que bajo los 50 $\mu\text{g}/\text{l}$ se ha asociado con cáncer de piel (Wijesekara & Marambe, 2011). En cuanto al Fe, destaca su alta concentración en el río Azufre ($\approx 60 \text{ mg}/\text{l}$), río tributario al río Lluta que presenta concentraciones de Fe del orden de 10 mg/l (DGA, 2008). Ambos contaminantes se encuentran regulados en las normas de agua potable y riego internacionales y chilenas, por lo que es necesario removerlos de las aguas. Se han investigado tecnologías de tratamiento emergentes adicionales a las tecnologías convencionales, para implementarlas en localidades aisladas, y que dentro de sus características destaque su fácil operación, mantención, y sean de bajo costo energético; siendo una alternativa los humedales construidos (Kivaisi, 2001).

Estudios previos han verificado la efectividad de remover As y Fe mediante humedales construidos. Buddhawong *et al.* (2005) obtuvo remociones de As mayores al 95 % usando *Juncus effusus* como vegetación. Lizama (2013) demostró la eficacia de estos humedales para la condición de flujo subsuperficial (donde el agua fluye a través del medio de soporte). Henry (2014) analizó la eficiencia de remoción de As y Fe a escala de laboratorio, empleando piedra caliza como medio de soporte y obtuvo remociones cercana al 100 % para ambos contaminantes. Jaque (2017) diseñó un sistema para cuantificar la remoción de As y otros metales usando como medios de soporte zeolita y piedra caliza, y la *Phragmites australis* como vegetación, las remociones para As y Fe fueron superiores al 96 %.

La remoción de As y Fe en humedales construidos depende del tipo de flujo y medio de soporte, del tipo de vegetación y de parámetros hidráulicos, tales como la carga superficial, la profundidad del agua y el tiempo de retención del sistema. Particularmente, el tiempo de retención real puede llegar a diferir hasta un 80 % del tiempo de retención nominal (EPA, 2000). Por ello, se propone determinar el tiempo de retención hidráulico real de humedales construidos, analizar el efecto que tienen la carga superficial y la vegetación, empleando la *Phragmites australis*, una planta típica de humedales, debido a su alta disponibilidad y resistencia a condiciones de sequía y agua ácida, para un medio de soporte de zeolita que tiene como propiedad su alta capacidad de intercambio iónico.

La línea de investigación en la cual se inserta el presente trabajo busca dar continuidad al realizado por Fuentealba (2017), incorporando de manera adicional pruebas de remoción de As y Fe; y relacionando el efecto del tiempo de retención hidráulico real (estimado mediante otra metodología) con la carga superficial y vegetación.

1.2. Objetivos

1.2.1. General

Determinar el efecto de la carga superficial y la presencia de la vegetación *Phragmites australis* en la remoción de arsénico y hierro y en la distribución de los tiempos de retención hidráulicos reales en humedales construidos de flujo subsuperficial horizontal.

1.2.2. Específicos

1. Cuantificar la remoción de arsénico y hierro de agua contaminada sintética, representativa del río Azufre ubicado en la zona norte de Chile mediante la realización de pruebas de remoción.
2. Diseñar e implementar pruebas de trazador para determinar la distribución de los tiempos de retención reales de las celdas.
3. Determinar el efecto de la vegetación y la carga superficial en la distribución de los tiempos de retención reales del sistema y comparar con los tiempos de retención hidráulicos nominales.

1.3. Estructura del informe

Los contenidos de este trabajo de título se organizan en 5 capítulos, que se describen a continuación.

1. **Capítulo 1 “Introducción”**: Se presenta la motivación para realizar este trabajo y sus objetivos.
2. **Capítulo 2 “Revisión Bibliográfica”**: Corresponde a la revisión de antecedentes sobre el tema. En primer lugar se contextualiza sobre el arsénico y hierro como contaminantes, sistemas de tratamiento convencionales y no convencionales para su remoción, los humedales construidos, sus aplicabilidades para tratar metales y metaloides y las investigaciones que se han realizado, tales como sus principales rutas de remoción. Continúa con un análisis de los parámetros hidráulicos en humedales construidos, sus parámetros de diseño y finaliza con los métodos que se emplean para estimar los distintos tiempos de retención del sistema, tales como el tiempo de retención hidráulico nominal y pruebas de trazador para determinar el tiempo de retención hidráulico real.
3. **Capítulo 3 “Metodología”**: Se presenta la instalación experimental utilizada, sus componentes, dimensiones y características. Además, se describe la metodología que se empleó para realizar cada uno de los experimentos y la manera en que se operó la instalación.
4. **Capítulo 4 “Resultados y Análisis”**: Se muestran y analizan los resultados principales obtenidos en las experiencias realizadas.
5. **Capítulo 5 “Conclusiones y Recomendaciones”**: Se presentan las conclusiones del trabajo.

Capítulo 2

Revisión bibliográfica

2.1. Metales y metaloides en las aguas

Las aguas contaminadas con metales y metaloides poseen un riesgo para la salud humana, la fauna, vegetación y microorganismos, dependiendo de su especiación química y de su biodisponibilidad. El origen de estos contaminantes puede ser tanto de fuentes naturales como antrópicas (Kadlec *et al.*, 2000). Dentro de estos, un metaloide que está siendo ampliamente estudiado a nivel mundial debido a su presencia y riesgo para la salud, es el arsénico, que en ambientes naturales es común encontrarlo con otros metales, como el hierro (Lizama, 2013).

2.2. Arsénico

A continuación se realiza una descripción del arsénico y se menciona su especiación, toxicidad y normativa nacional e internacional.

2.2.1. Descripción del arsénico

El arsénico es un elemento altamente reactivo que se encuentra en forma natural en la corteza terrestre y en el agua (Henke, 2009). Está clasificado como un metaloide dado que posee tanto propiedades de los metales como de los no metales. Puede encontrarse como compuestos orgánicos, inorgánicos o como gas arsina (Well, 2015).

El As en el agua resulta de la movilización bajo condiciones naturales tales como la actividad volcánica y la volatilización a baja temperatura, no obstante, actividades antropogénicas también pueden movilizarlo, siendo principalmente la explotación de depósitos con metales la causa principal de drenaje superficial y subterráneo de As en muchos países, junto a la descarga directa de metales hacia ríos (OMS, 2001). Además, el uso de fosfato como fertilizante juega un rol en la movilidad del As en el suelo, al ser similar químicamente el fosfato

al arsenato y por ende, existir competencia por ser removido (Lizama *et al.*, 2014).

El As es un problema a nivel mundial, como se aprecia en la Figura 2.1 que presenta la distribución geográfica de las fuentes de As y la estimación del número de personas expuestas a riesgo crónico. Particularmente en Bangladesh más de 100 millones de personas beben agua con niveles sobre 1 mg/l de As, es decir, 100 veces más que el valor recomendado por la OMS (Lizama *et al.*, 2014).

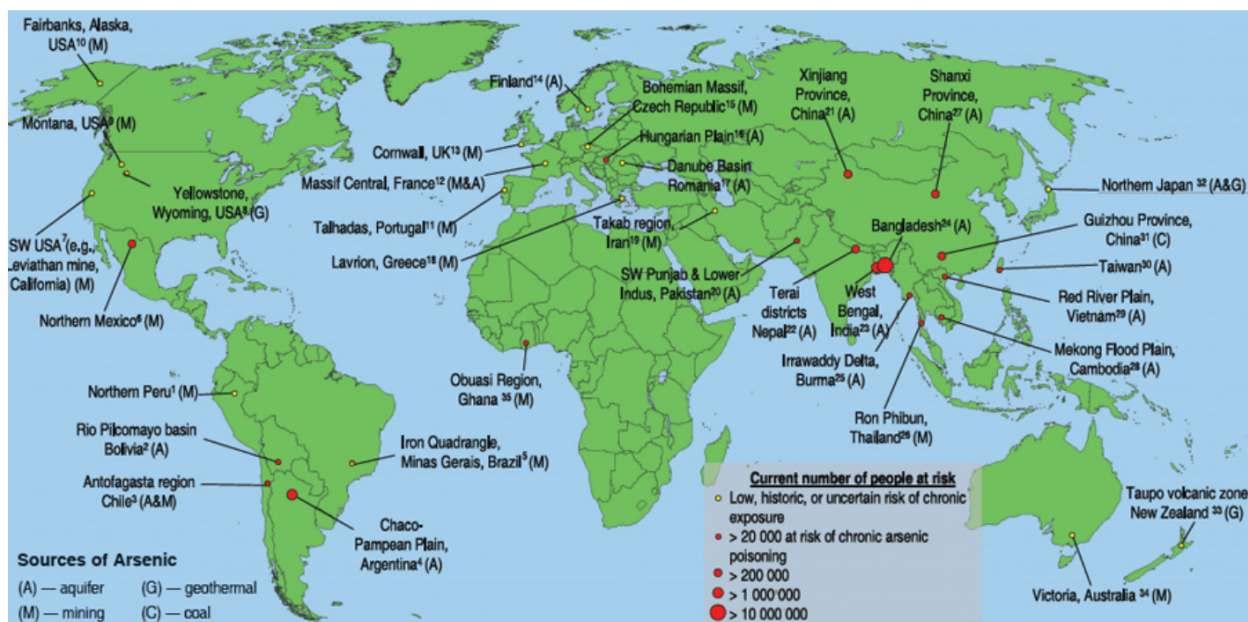


Figura 2.1: Distribución mundial de As, sus fuentes y el número de personas expuestas a riesgo crónico (Garelick & Jones, 2008).

2.2.2. Especiación y toxicidad

Los estados de oxidación del As son: As^{-3} , As , As^{+3} y As^{+5} . De estos, los dos últimos (+3, +5) se encuentran presentes en las aguas naturales de forma inorgánica, como arsenito (AsO_3^{-3}) y arseniato (AsO_4^{-3}), respectivamente. El As^{-3} (As(III)) se encuentra mayormente en aguas subterráneas reductoras y fuentes termales como AsO_3^{-3} , H_3AsO_3 , $H_2AsO_3^-$ y $HAsO_3^{-2}$, mientras que el As^{+5} (As(V)) está presente usualmente en aguas superficiales y aguas subterráneas oxidantes en forma de arseniato tales como AsO_4^{-3} , H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$ y $HAsO_4^{-2}$ (Henke, 2009; Lizama, 2013).

La toxicidad depende de la especiación del As, siendo el As(III) el estado de oxidación más tóxico y a la vez, más difícil de remover debido a que se encuentra en su forma más estable, mientras que el arseniato suele encontrarse cargado negativamente (Lizama *et al.*, 2011). A su vez la especiación del arsénico varía según el pH y el potencial redox, como se observa en las Figuras 2.2 y 2.3, respectivamente.

Si el agua contaminada tiene un pH ácido, el arsénico se encuentra disuelto, sin embargo, podría encontrarse disuelto para un amplio rango de pH (1-12) debido a su solubilidad (Williams, 2001).

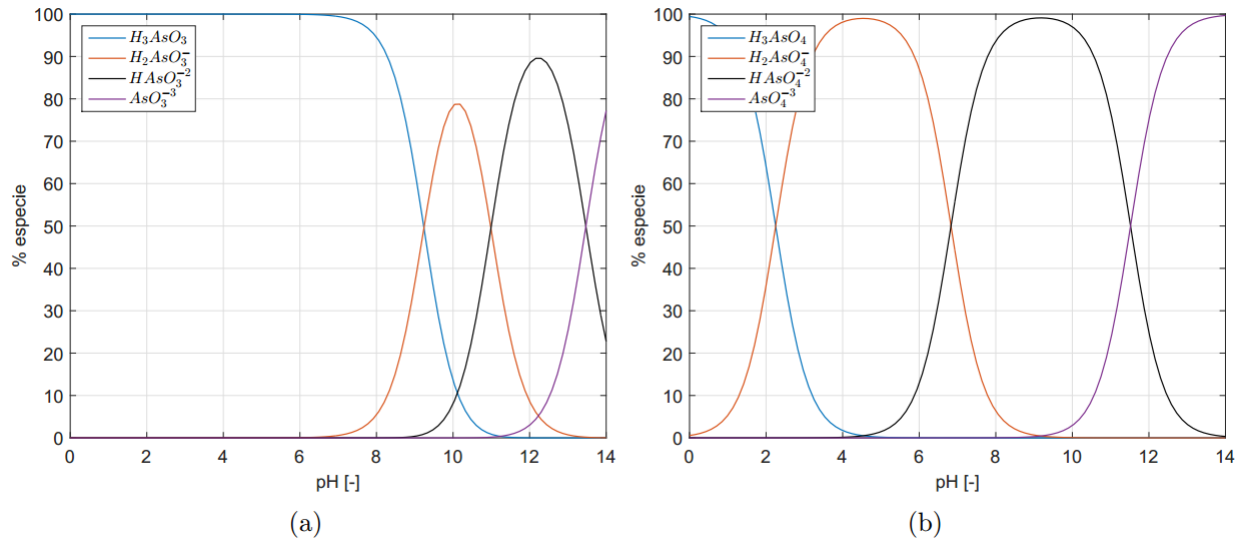


Figura 2.2: Especiación del As en función del pH, para (a) arsenito y (b) arseniato (Jaque, 2017).

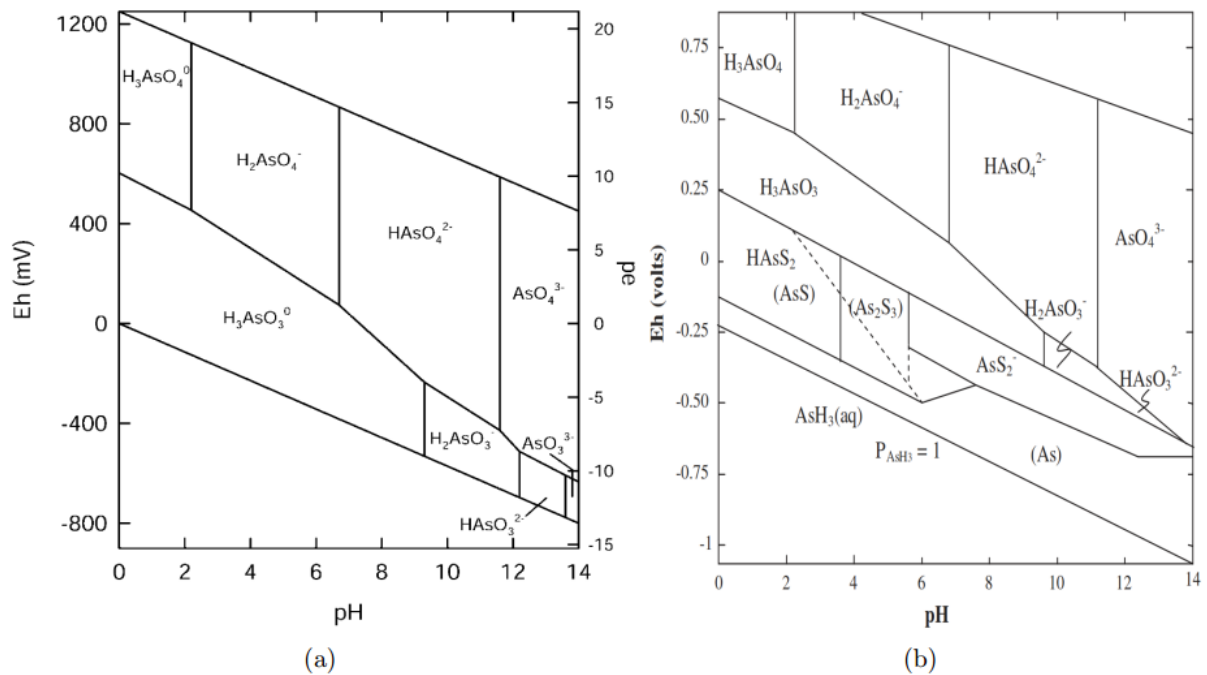


Figura 2.3: Diagrama pE-pH para (a) el sistema $As - O_2 - H_2O$ a 25 °C y 1 bar de presión total y (b) sistema $As - S - O_2 - H_2O$ a 25 °C y 1 bar con arsenito total 10^{-5} M y azufre total 10^{-3} M (Wang & Mulligan, 2006).

El As es un contaminante tóxico dependiendo de su estado de oxidación, tasa de adsor-

ción, forma y solubilidad. Genera efectos negativos en la salud y en el medio ambiente, según el grado de exposición y concentración (Well, 2015). La ingesta directa de agua con concentraciones de As mayor a 0,05 mg/l se ha asociado con un aumento del riesgo de cáncer en la vejiga y pulmones. Para concentraciones bajo los 0,05 mg/l se ha asociado con cáncer de piel, malestares gastrointestinales, entumecimiento muscular y náuseas (Wijesekara & Marambe, 2011).

Dado su carácter tóxico, se encuentra normado internacionalmente por la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU a 0,01 mg/l para agua potable y 0,1 mg/l para riego. La Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura estipula una concentración máxima para riego de 0,1 mg/l. La Organización Mundial de la Salud sugiere como concentración máxima 0,01 mg/l para agua potable (FAO, 1985; US EPA, 2009; OMS, 2011; US EPA, 2012). En Chile, el As está normado siguiendo las recomendaciones internacionales, con 0,01 mg/l en Norma Chilena de Agua Potable y 0,1 mg/l en la Norma Chilena de agua para Riego (NCh1333, 1987; NCh409, 2005).

2.3. Descripción del hierro

El Fe es uno de los metales más abundantes en la corteza terrestre y es esencial para los animales y plantas, además de ser altamente reactivo (Lizama, 2013). Se puede encontrar en niveles trazas como en altas concentraciones en aguas superficiales y sedimentos. Los procesos de oxidación y reducción determinan el contenido de hierro en las aguas, como es el caso de la pirita ($FeS_{2(s)}$) al oxidarse. Tanto a niveles traza como a concentraciones moderadas no es una amenaza para la salud o vida acuática (Kadlec & Wallace, 2008). No obstante, es posible la intoxicación por dosis agudas de Fe entre 300-600 mg/kg de peso corporal, pudiendo ocasionar depresión, respiración agitada, problemas cardíacos, convulsiones y coma (Marín Galvín, 1996).

En cuanto a la especiación del Fe en el medio acuático, puede presentarse en sus dos estados de oxidación, hierro ferroso (+2) y hierro férrico (+3). Fe(II) como las siguientes especies: Fe^{+2} , $Fe(OH)^+$, $Fe(OH)_{2(aq)}$ y $Fe(OH)_3^-$ y además puede estar en equilibrio con una fase sólida, como $Fe(OH)_{2(s)}$. Fe(III) está presente como Fe^{+3} , $Fe(OH)^{+2}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_{3(aq)}$ y $Fe(OH)_4^-$ y además puede estar en equilibrio con una fase sólida, como $Fe(OH)_{3(s)}$ (Bose & Sharma, 2002).

La US EPA (2012) ha recomendado una concentración de 5 mg/l para riego y la US EPA (2009) 0,3 mg/l para agua potable. Particularmente en Chile, el Fe está normado siguiendo las recomendaciones internacionales con 0,3 mg/l en la Norma Chilena de Agua Potable y 5,0 mg/l en la Norma Chilena de agua para Riego (NCh409, 2005; NCh1333, 1987).

2.4. Interacción arsénico y hierro

Las posibles reacciones electroquímicas y especies predominantes de As en un sistema $As - Fe$ son presentadas en el diagrama pE-pH (Figura 2.4) (Bang *et al.*, 2005).

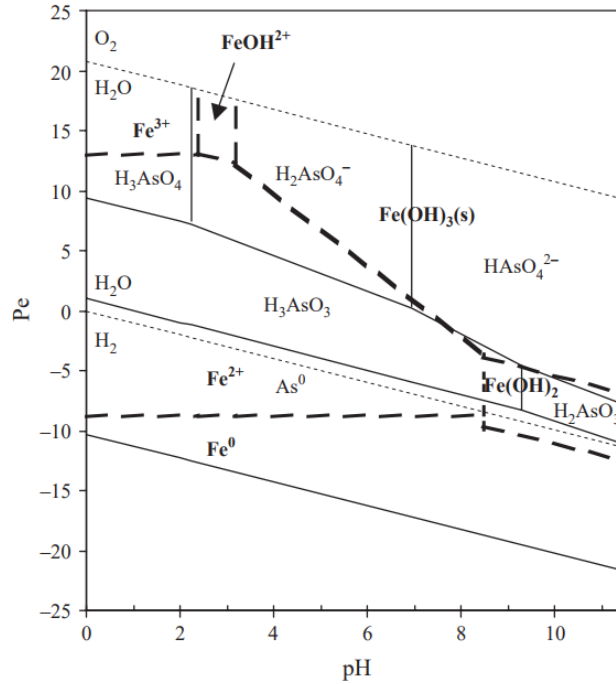


Figura 2.4: Diagrama pE-pH para el sistema $As - Fe - H_2O$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$. $As\text{ Total} = 4 \cdot 10^{-6}\text{ M}$, $Fe\text{ Total} = 10^{-4}\text{ M}$. Las líneas sólidas separan la dominancia de las especies de As y las líneas punteadas, la dominancia de las especies de Fe (Bang *et al.*, 2005).

2.5. Sistemas de tratamiento de aguas

Los sistemas de tratamiento de aguas se pueden clasificar en dos grandes grupos, los sistemas de tratamiento convencionales y los sistemas de tratamiento naturales. Los sistemas de tratamiento convencionales son los más empleados a nivel mundial, para el tratamiento de agua potable, aguas servidas y aguas residuales industriales. Se diferencian de los sistemas de tratamiento naturales principalmente en la alta demanda energética y de reactivos para operar, abastecidos habitualmente por combustibles fósiles o energías no renovables (Kadlec *et al.*, 2000).

2.5.1. Sistemas convencionales para la remoción de arsénico y hierro en agua

Los principales procesos que se emplean para la remoción de As del agua son la precipitación, coagulación y floculación, membranas de filtración, adsorción en medio sorbentes, intercambio iónico y osmosis inversa (Choong *et al.*, 2007). Las variaciones en la especiación de arsénico y las características del agua a tratar, generan que más de uno de estos procesos sea utilizado a la vez (Henke, 2009).

Los procesos para la remoción de hierro son la oxidación complementada con la filtración. Existe el tratamiento químico basado en la aireación y posterior filtración o filtración rápida, sedimentación o intercambio iónico. El tratamiento mediante el uso de químicos se realiza con cloro o permanganato de potasio, donde el primero se complementa con una filtración directa y el segundo con filtración en medios acondicionados (Marín Galvín, 1996).

Además del elevado requerimiento energético, los sistemas de tratamiento convencionales generan un alto costo asociado tanto a la inversión como a la operación, al requerir personal calificado y mantenimiento de la planta (Choong *et al.*, 2007). Es por esto que existe la necesidad de desarrollar sistemas de tratamientos de bajo costo para instalar en localidades pequeñas o aisladas, donde la contaminación en sus fuentes de agua esté presente. Ejemplo de estas localidades se encuentran en el norte de Chile, próximas a los ríos Azufre, Loa y Lluta, contaminadas con As y Fe, principalmente.

2.5.2. Sistemas de tratamiento naturales

Los sistemas de tratamiento naturales son aquellos donde los principales mecanismos de remoción dependen principalmente de sus componentes naturales y se clasifican en 3 categorías: terrestres, acuáticos y humedales (Kadlec & Wallace, 2008). Los humedales naturales son áreas de tierra húmedas, donde el suelo se encuentra saturado y esto permite que crezca vegetación (Crites *et al.*, 2006). La remoción de contaminantes presentes en el agua en estos ecosistemas ha permitido diseñar sistemas que simulen las condiciones necesarias para el tratamiento de distintos tipos de agua, tales como aguas servidas, aguas industriales y aguas de origen natural. Se caracterizan por ser una tecnología de bajo mantenimiento y costos de operación, siendo una posible alternativa para el tratamiento de aguas con altas concentraciones de contaminantes en localidades que se encuentren aisladas (Lizama *et al.*, 2011).

El sistema de tratamiento a emplear va a depender del caudal a tratar, la concentración del contaminante en el afluente, la disponibilidad de recursos para la instalación y costos de mantenimiento (Henke, 2009).

2.6. Humedales construidos

Kadlec & Wallace (2008) definen a los humedales construidos como un sistema de ingeniería que simula a un humedal natural para el tratamiento de agua, empleando sus tres componentes: el medio de soporte, la vegetación y los microorganismos. Son considerados biorreactores complejos debido a la combinación de procesos físicos, químicos y biológicos. Se clasifican según tipo de flujo:

- Flujo superficial (SF por sus siglas en inglés), donde el agua escurre sobre el medio de soporte.
- Flujo subsuperficial (SSF por sus siglas en inglés), donde el agua escurre a través del medio de soporte, ya sea horizontalmente (Figura 2.5) o verticalmente (Figura 2.6).

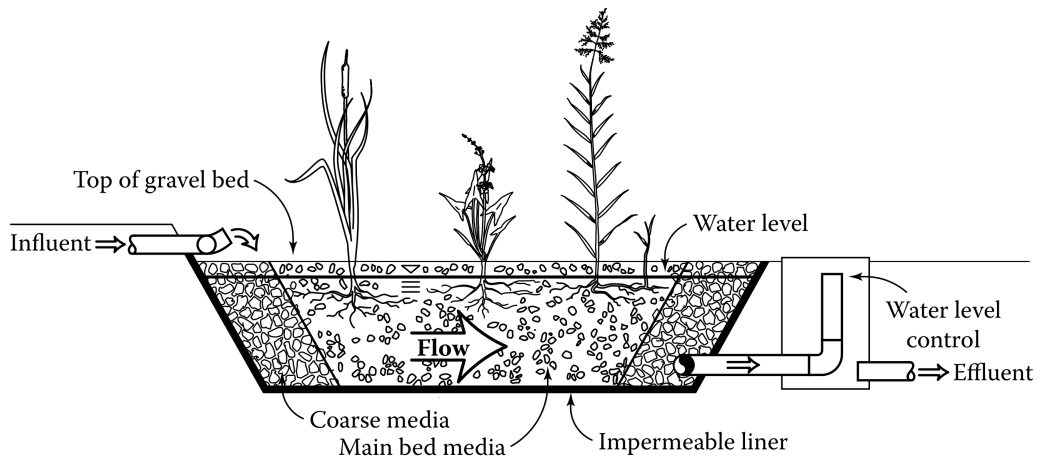


Figura 2.5: Humedal de flujo subsuperficial horizontal (HSSF) (Kadlec & Wallace, 2008).

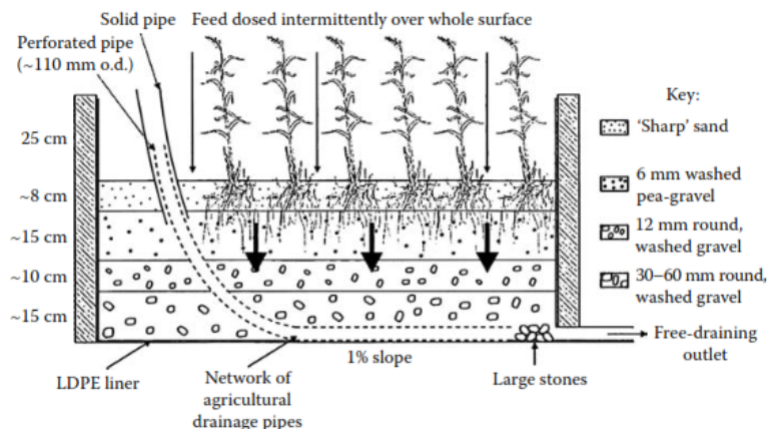


Figura 2.6: Humedal de flujo subsuperficial vertical (Kadlec & Wallace, 2008).

2.6.1. Componentes de un humedal construido

Vegetación

El tipo de vegetación usada en humedales construidos corresponden a plantas macrófitas, muchas de las cuales ocurren naturalmente en humedales naturales (Kadlec & Wallace, 2008). Un tipo de planta que se encuentra en todo el mundo es la *Phragmites australis*, la cual puede resistir condiciones de sequía y su rango de tolerancia de pH es de 3,7 – 9,0 (Wallace & Knight, 2006). En la remoción de metales, el rol de la vegetación puede ser directo (*uptake*) o indirecto, al generar condiciones que favorecen la remoción mediante otros procesos como los de oxidación-reducción (García *et al.*, 2010).

Estudios anteriores muestran que las plantas juegan un rol indirecto pero importante ya que pueden estimular el crecimiento de bacterias metales oxidantes producto de la transferencia de oxígeno en la rizosfera. Además puede proveer en la zona de las raíces una superficie para la formación de las placas de hierro, comúnmente precipitados de óxidos de hierro, los cuales pueden ser altamente reactivos con diferentes metales y metaloides (*e.g.*, As, Mn, Zn, Cu y Pb) (Lizama, 2013).

Medio de soporte

Su principal rol es proveer soporte a la vegetación y microorganismos, junto con generar diferentes condiciones (zonas óxicas y anóxicas) para que ocurran reacciones bioquímicas (Lizama, 2013). La selección del medio de soporte depende del contaminante a tratar, los procesos o condiciones que se quieren generar y los principales mecanismos de remoción. Particularmente, la zeolita es un aluminio silicato que ha sido empleada en humedales para remover diferentes contaminantes incluyendo metales como el Fe y el As. Además, es de bajo costo, alta disponibilidad y se caracteriza por ser afín a los cationes, debido a su alta capacidad de intercambio iónico (Lizama, 2013).

Microorganismos

La actividad microbiana tiene un rol en la remoción de contaminantes. Los procesos metabólicos de los microorganismos juegan un rol importante en la remoción de metales pesados (Lizama, 2013). Kadlec & Wallace (2008) menciona que muchas reacciones en los humedales son mediadas microbianamente, es decir, del resultado de la actividad de microorganismos y bacterias. La mayoría de estos organismos se encuentran unidos a sólidos de superficie que generan revestimientos gruesos en superficies sumergidas. Estas superficies contienen las biopelículas (*biofilms* en inglés), responsables de los procesos realizados por los microorganismos, así como los sitios de unión para el proceso de sorción. En la Figura 2.7 se muestra como contaminantes disueltos se desplazan hacia la superficie sólida, difunde a través de una capa de agua estancada y penetra en los biofilms mientras se somete a transformación química.

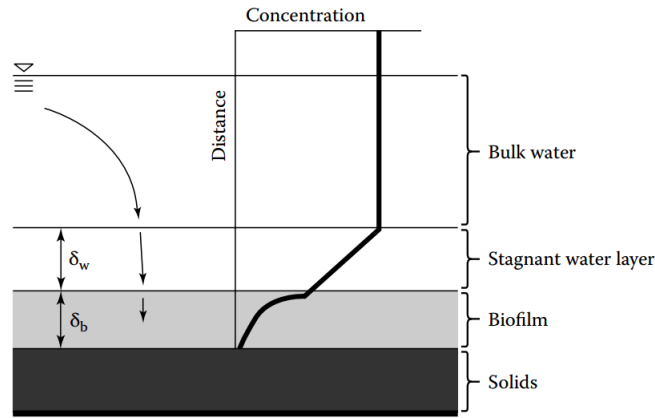


Figura 2.7: Patrón de movimiento de un contaminante del agua a través de una capa de difusión y en un reactivo biofilm (Kadlec *et al.*, 2000).

2.6.2. Humedales construidos para remoción de arsénico y hierro

En esta sección se mencionan los mecanismos de remoción de As y Fe, los principales factores que afectan los mecanismos de remoción y estudios realizados en humedales construidos.

Mecanismos de remoción

Lizama *et al.* (2011) identificaron las principales rutas de remoción de As en humedales construidos (Figura 2.8). Los principales procesos de remoción están marcados en negrita.

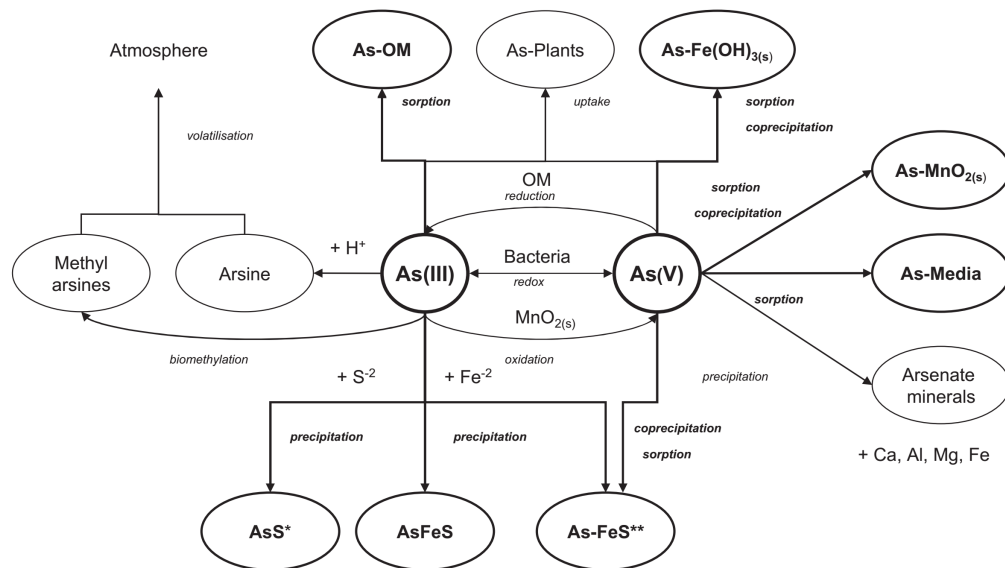


Figura 2.8: Principales rutas de remoción de arsénico en humedales construidos (Lizama *et al.*, 2011).

De la Figura 2.8 se aprecian las interacciones del As con los componentes de un humedal y los procesos que pueden ocurrir. Las reacciones de reducción oxidación (redox) provenientes de la reducción de la materia orgánica, la actividad bacteriana y la oxidación mediante óxidos de manganeso ($MnO_{2(s)}$) pueden transformar el As(III) a As(V) y viceversa. Además, tanto el As(III) como el As(V) pueden ser sorbidos mediante la materia orgánica, incorporación a las plantas, sorción/co-precipitación por hidróxidos de hierro y sorción/co-precipitación por pirita. Además, el As(III) tiene como rutas exclusivas la precipitación de minerales de sulfuro, la reacción con hidrógeno formando gas arsina y la biometilación. A su vez, el As(V) tiene como rutas exclusivas la sorción/co-precipitación a óxidos de manganeso, sorción al medio y precipitación de minerales de arseniato.

Factores que afectan los mecanismos de remoción

Algunos factores que afectan la remoción de arsénico son pH, alcalinidad, temperatura y oxígeno disuelto, tal como son descritos a continuación:

- Cambios de pH afectan la especiación de As. El As(III) se encuentra comúnmente como especie neutra para un amplio rango de pH (0-9) como se observa en la Figura 2.2, mientras que el As(V) es comúnmente encontrado como carga negativa bajo condiciones de pH mayores a 2,3 y menores a pH 11. La disminución del pH provoca la oxidación de As(III) a As(V) y reduce las áreas de precipitación de arsenosulfuros (Lizama, 2013).
- Una alta alcalinidad provee una mayor capacidad de buffer para prevenir la resolubilización de As no disuelto, debido a que cambios abruptos de pH pueden solubilizar el As sorbido o particulado. Por lo tanto, el ajuste de pH en sistemas de humedales se realiza para incrementar la alcalinidad generada por minerales carbonatados y/o actividad bacteriana (Lizama, 2013).
- Los procesos bioquímicos son afectados por la temperatura. Se requiere una alta temperatura para remover As por precipitación de hierro. Para lograr esto, se controla la profundidad del agua, ya que al ser menor, la temperatura del agua aumenta y mejora la actividad bacteriana (Kadlec & Wallace, 2008; Lizama, 2013).
- El oxígeno oxida lentamente al As(III) en agua. En un ambiente oxidante el As puede ser removido por coprecipitación/sorción de oxihidróxidos de hierro, los cuales son especies dominantes de Fe a $pH \leq 6,5$ y $pE \geq 0$ (Lizama, 2013).

Estudios realizados para la remoción de As y Fe en humedales construidos

Algunos estudios han investigado la aplicación de los humedales construidos para tratar aguas contaminadas con As y metales. Buddhawong *et al.* (2005) concluyeron que los humedales con flujo subsuperficial eran más efectivos que los de flujo superficial para la remoción de As, siendo los principales mecanismos de remoción la sorción en el medio de soporte, la co/precipitación con hierro y la acumulación en las plantas.

Lizama *et al.* (2014) sostienen que la mejor alternativa para remover arsénico en humedales construidos corresponden a HSSF, al ser mayor el tiempo de contacto entre el medio de soporte y el agua. Las condiciones reductoras generadas al tener una limitada transferencia de oxígeno propician la precipitación con sulfuros o hierro. Estos sistemas han demostrado ser efectivos bajo condiciones ácidas. Además, se empleó medios de soporte alternativos: como la zeolita y piedra caliza/turba de coco debido a su alta capacidad de adsorción e intercambio iónico. En aquel estudio se alcanzó una remoción de As y Fe de 99,9 % y 96,1 % para aquellos humedales que usaron como medio de soporte la zeolita; mientras que para los humedales con piedra caliza/turba de coco, las remociones fueron de 99,8 % para el As y 87,3 % para Fe. La contribución de la vegetación (acumulación en las plantas) en la remoción de As fue despreciable (<3 % en todos los casos).

Jaque (2017) obtuvo remociones promedio para el As y Fe Total > 96 % en humedales con zeolita y piedra caliza y *Phragmites australis*, para una carga superficial de 20 mm/día en 16 semanas de operación. Fuentealba (2017) alcanzó remociones promedio para As y Fe > 99,8 % para humedales con carga superficial distintas (20, 50 y 80 mm/d) durante 4 semanas de operación del sistema.

2.7. Hidráulica en humedales construidos

Los humedales construidos se comportan como reactores químicos. Existen 2 componentes de interés siendo el primero la cinética de las reacciones y el segundo los patrones de contacto entre los elementos que constituyen el humedal.

Tradicionalmente, los humedales se han diseñado asumiendo que el flujo es ideal (Kadlec & Wallace, 2008). Los modelos usados de flujo ideal son los que se presentan en la Figura 2.9, y corresponden a flujo pistón (Figura 2.9 (a) y (b)) y mezcla completa (Figura 2.9 (c) y (d)). En un flujo ideal el agua avanza uniformemente sin dispersión desde la entrada del humedal a la salida. Mientras que en los humedales construidos, el flujo comprende diversas longitudes de trayectoria, velocidades y mecanismos de difusión y mezcla, provocando una distribución de los tiempos de retención.

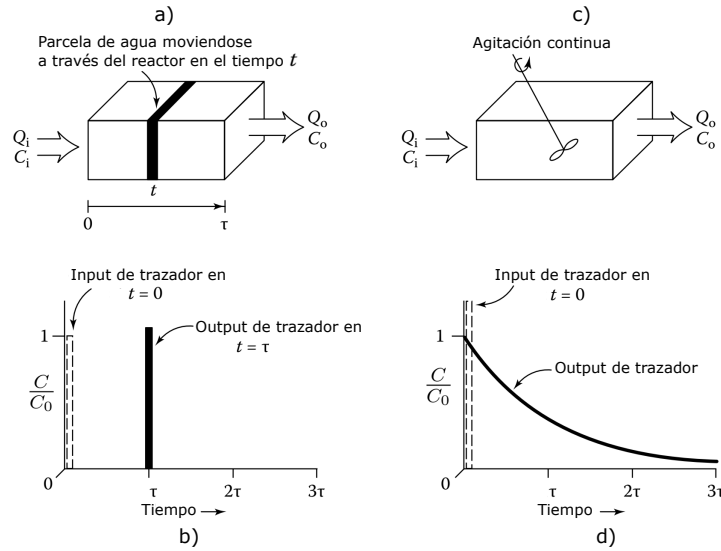


Figura 2.9: Esquema de reactores ideales ($\tau = \tau_{real}$ es el tiempo de retención del reactor, definido en la Ecuación 2.4). a) Contaminante moviéndose en un reactor de flujo pistón. b) Gráfico de concentración v/s tiempo en reactor de flujo pistón. c) Esquema de reactor de mezcla completa. d) Gráfico de concentración v/s tiempo en reactor de mezcla completa (Fuentealba, 2017).

Para definir la cinética del proceso, Kadlec & Wallace (2008) presenta tres modelos de cinética de decaimiento para diseñar humedales que remuevan metales.

- Modelo de orden cero: Expresa la remoción como la velocidad por unidad de área del humedal, asumiendo que la concentración decae a velocidad constante hasta la concentración final de salida. El decaimiento es proporcional a la carga superficial (parámetro de diseño Q/A) del humedal.

$$R_A = \frac{Q}{A} (C_i - C_f) \quad (2.1)$$

Donde A es el área del humedal m^2 , C_i es la concentración de entrada g/l , C_f es la concentración de salida, g/l ; Q es el caudal l/d y R_A es la tasa de remoción del contaminante ajustada por el área g/m^2d .

Kadlec & Wallace (2008) ha reportado varios valores de R_A de varios estudios. No obstante, el modelo no puede ser ampliamente extrapolado sin un detalle de calibración del sitio específico. Este modelo de orden cero no representa adecuadamente los procesos de remoción de metales en humedales.

- Modelo de primer orden: Asume flujo pistón y que la concentración del contaminante decae exponencialmente hasta la concentración de salida. El decaimiento es proporcional a la carga superficial (parámetro de diseño Q/A) del humedal.

$$K = \frac{Q}{A} (\ln C_i - \ln C_f) + C' \quad (2.2)$$

Donde K es una constante en m/d y C' es la concentración de equilibrio.

Este modelo sólo considera el tiempo de retención hidráulico nominal, no considera otras variables como las biológicas, las condiciones hidrológicas, o las pérdidas de agua (Kadlec & Wallace, 2008).

Para aumentar la eficiencia en la remoción, es importante maximizar el tiempo de contacto entre el agua contaminada y los elementos del sistema, y minimizar las zonas muertas donde no ocurre flujo. El tiempo de retención nominal es un cálculo volumétrico, ignora obstrucciones, regiones estancadas, gradientes de velocidad y principalmente no considera el efecto de la evapotranspiración (Fuentealba, 2017). Por lo que al diseñar estos sistemas considerando el régimen hidráulico, la eficiencia del sistema puede aumentar sustancialmente (Stairs, 1993).

2.8. Parámetros de diseño en humedales construidos

Dentro de algunos parámetros de diseño se encuentran:

- Relación de aspecto Largo/Ancho (L/W): La mínima relación para que se cumpla flujo subsuperficial horizontal en un humedal es de $L/W = 1 : 3$ (Kadlec & Wallace, 2008). Thackston *et al.* (1987a) demostraron la influencia de la relación de aspecto L/W en la eficiencia hidráulica (τ_{real}/τ_{nom}) (Ecuación 2.3).

$$\frac{\tau_{real}}{\tau_{nom}} = 0,84(1 - \exp(-0,59 \frac{L}{W})) \quad (2.3)$$

Donde τ_{real} es el tiempo de retención hidráulico real y τ_{nom} es el tiempo de retención hidráulico nominal.

- Características físicas del medio de soporte: La conductividad hidráulica y porosidad del medio de soporte del sistema afectan el tiempo de retención. La conductividad hidráulica varía en el tiempo por efecto de la colmatación (*clogging* en inglés) afectada por precipitación de minerales, crecimiento de raíces y presencia de biofilms (Kadlec & Wallace, 2008; Ranieri *et al.*, 2013). La velocidad y expansión de la colmatación depende del contenido, distribución y tamaño de los sólidos suspendidos, especialmente de la fracción no biodegradable. La colmatación se puede atribuir a una combinación de carga hidráulica alta, carga superficial y formación de biomasa filamentosa, disminuyendo la conductividad. Como consecuencia de la heterogeneidad del sustrato y las modificaciones en el tiempo, es fundamental considerar la colmatación en el diseño de

humedales construidos para evitar inconvenientes asociados con reducciones en el tiempo de retención promedio debido a desarrollo de patrones de flujos preferenciales que pueden ocurrir (Ranieri *et al.*, 2013).

- Carga superficial ($q = Q_i/A$ caudal por unidad de área): Determina el tiempo de retención del sistema. Se ha documentado que aumentos en este tiempo mejoran la eficiencia en la remoción de metales (Lizama *et al.*, 2014).

Es necesario encontrar los factores claves para el diseño óptimo de humedales construidos con la finalidad de maximizar la eficiencia en la remoción y minimizar el área superficial del humedal.

De acuerdo a Kuschik *et al.* (2003), las principales características que afectan la eficiencia de los humedales construidos para la remoción de metales son el tiempo de retención hidráulico y la temperatura. Mientras que el efecto del tamaño de poros utilizado como sustrato y el tipo de vegetación no ha sido estudiado adecuadamente (Akratos & Tsihrintzis, 2007). Estos factores fueron estudiados por Akratos & Tsihrintzis (2007) en un diseño a escala laboratorio con flujo subsuperficial horizontal y demostraron que el principal factor para mejorar la eficiencia del sistema corresponde al tiempo de retención hidráulico.

2.8.1. Tiempo de retención hidráulico

El tiempo de retención hidráulico es uno de los principales parámetros que controlan la eficiencia de remoción de contaminantes y nutrientes en humedales construidos (Danckwerts, 1953; Walker, 1998; Conn & Fiedler, 2006). Para estimarlo, se ha puesto principal esfuerzo en encontrar un método, siendo el más simple el cálculo del tiempo de retención hidráulico nominal definido por Kadlec & Wallace (2008), el cual se basa en el supuesto de que los humedales construidos se comportan como reactores de flujo pistón. Sin embargo, no todo el volumen del humedal está involucrado en los patrones de flujo.

Zahraeifard & Deng (2011) han encontrado la presencia de 3 diferentes volúmenes hidráulicos o zonas en los humedales. La primera es la zona principal de flujo activo, la segunda es una zona de almacenamiento temporal donde el agua y los constituyentes son intercambiados con el principal canal de flujo; y la tercera zona corresponde a la zona muerta, donde no hay agua.

El tiempo de retención hidráulico nominal del sistema se define asumiendo un reactor en régimen permanente:

$$\tau_{nom} = \frac{\eta \cdot V}{Q} \quad (2.4)$$

Donde η es la porosidad del medio [-], V es el volumen total de la fracción saturada del medio [l], Q es el caudal [l/s] bajo el supuesto que $Q = Q_i = Q_s$.

En los humedales construidos, la evapotranspiración (ET) juega un rol importante al aumentar las concentraciones de los contaminantes en el efluente y las pérdidas por infiltración en menor grado, ocasionan que $Q_i \neq Q_s$, siendo $Q_i > Q_s$.

Fuentealba (2017) estimó las pérdidas por ET en humedales construidos a escala de laboratorio y demostró que al no considerar la ET, se subestima el tiempo de retención (Figura 2.10).

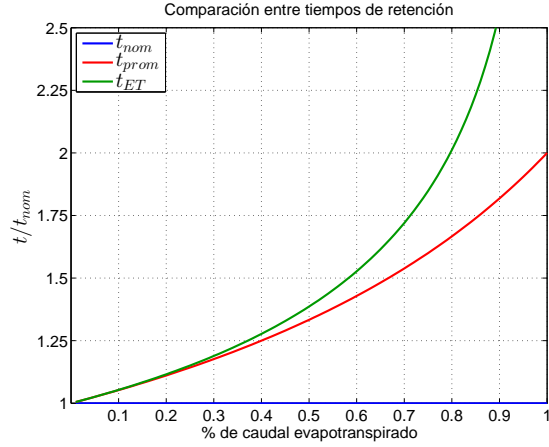


Figura 2.10: Sensibilidad de los tiempos de retención a cambios en la ET (Fuentealba, 2017).

Una expresión que considera el efecto de la ET en un sistema como los humedales es la presentada en la Ecuación 2.5:

$$Q_i = Q_s + ET \cdot Wx \quad (2.5)$$

Donde W corresponde al ancho y x al largo.

Expresándolo en su forma diferencial:

$$d\tau = \frac{dV}{Q} = \frac{\eta \cdot Wh(x)dx}{Q} \quad (2.6)$$

Donde $h(x)$ corresponde a la altura de agua y η a la porosidad.

Se obtiene el tiempo de retención que considera el efecto de la evapotranspiración (τ_{ET}), al integrar a lo largo del humedal y reemplazar la Ecuación 2.5 en la Ecuación 2.7, definida por Chazarenc *et al.* (2003).

$$t_{ET} = \int_0^L \frac{\eta \cdot Wh(x) dx}{Q_s + ET \cdot Wx} = \frac{\eta \cdot V}{Q_i - Q_s} \cdot \ln \frac{Q_i}{Q_s} \quad (2.7)$$

Pruebas de trazador son comúnmente utilizadas para estimar el tiempo de retención hidráulico promedio y la distribución de los tiempos de retención reales del sistema (Whitmer *et al.*, 2000; Zahraeifard & Deng, 2011).

2.8.2. Distribución de los tiempos de retención

La distribución de los tiempos de retención es una herramienta que ha mejorado el diseño de humedales construidos. Al medir la concentración de trazador a la salida en el tiempo se obtiene la curva de *breakthrough* y al medir el caudal afluente, se puede obtener la distribución de los tiempos de retención. Esto se realiza empleando el método de los momentos, calculando el momento de orden n (M_n) (Ecuación 2.8), el momento centrado y normalizado de orden n (μ_n) (Ecuación 2.9), el momento normalizado de orden n (μ_n) (Ecuación 2.10) (Shook *et al.*, 2004).

$$M_n = \int_0^\infty t^n C dt \quad (2.8)$$

$$m_n = \frac{1}{M_0} \int_0^\infty (t - \mu_1)^n C dt \quad (2.9)$$

$$\mu_n = \frac{M_n}{M_0} \quad (2.10)$$

Thackston *et al.* (1987b) introduce el concepto de eficiencia hidráulica en humedales cuantificando la posición relativa del centroide de la distribución de los tiempos de retención, que corresponde a una medida del promedio del tiempo de retención, representando el tiempo real de retención del sistema (Figura 2.11).

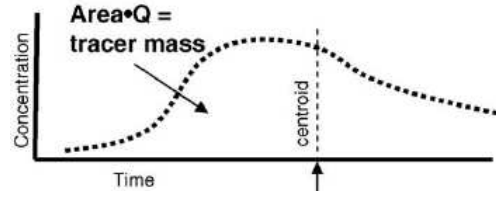


Figura 2.11: Distribución del tiempo de retención del sistema medido agregando un trazador conservativo (Holland, 2004).

El tiempo de retención real τ_{real} corresponde a μ_1 , que indica el tiempo de viaje medio entre el punto de descarga del trazador y el de observación, que además se puede expresar en términos de la distribución de tiempos de retención.

$$\mu_1 = \tau_{real} = \int_0^{\infty} tE(t)dt \quad (2.11)$$

Donde E corresponde a la distribución de tiempos de retención y se define en la Ecuación 2.12.

La expresión que representa este tiempo es la siguiente:

$$E(t) = \frac{Q(t)C(t)}{\int_0^{\infty} Q(t)C(t)dt} \quad (2.12)$$

Donde Q es el caudal en el humedal [L^3/T] y C es la concentración efluente del trazador [M/L^3].

Adicionalmente, si se asume flujo unidimensional, se puede estimar la velocidad media del flujo, u (Ecuación 2.13), relacionando μ_1 con la distancia, L, entre la descarga y la medición. La velocidad efectiva en los poros del medio (u') se obtiene de considerar la porosidad (ε) y queda expresada como se indica en la Ecuación 2.14.

$$u = \frac{L}{\mu_1} \quad (2.13)$$

$$u' = \frac{u}{\varepsilon} \quad (2.14)$$

La curva de distribución de los tiempos de retención se ajusta con el flujo pistón considerando la dispersión del modelo de reactor. En la Ecuación 2.15 se presenta la ecuación de advección-difusión en 1D.

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \left(\frac{D_d}{v_x L} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\partial C}{\partial z} \quad (2.15)$$

Donde C es la concentración del trazador, τ es el tiempo adimensional, z es posición adimensional, D_d es el coeficiente de dispersión (L^2/T), v_x la velocidad lineal (L/T), donde L es el largo del patrón de flujo.

El número de dispersión (D)(el inverso del número de Péclet), es la forma más común de cuantificar el grado de dispersión y mezcla en humedales construidos de flujo subsuperficial horizontal:

$$D = \frac{D_d}{v_x L} = \frac{1}{P_e} \quad (2.16)$$

Se puede estimar el coeficiente de difusión/dispersión característico del sistema mediante la Ecuación 2.17 con m_2 que corresponde al momento centralizado y normalizado de orden 2, dado que representa los fenómenos dispersivos, donde en humedales, corresponde a la dispersión hidrodinámica.

$$m_2 = \frac{2LD}{u^3} \quad (2.17)$$

Adicionalmente, se puede estimar la eficiencia volumétrica (e_v), que relaciona el volumen activo del sistema con el volumen nominal, como se expresa en la Ecuación 2.18 y representa la eficiencia volumétrica del humedal con respecto a las condiciones nominales:

$$e_v = \frac{V_{activo}}{(LWh)_n} = \frac{\tau_{real}}{\tau_{nom}} \quad (2.18)$$

Donde V_{activo} corresponde al volumen del humedal activo, $(LWh)_{nom}$ al volumen del humedal nominal, τ_{real} al tiempo de retención hidráulico real (Ecuación 2.11) y τ_{nom} al tiempo de retención nominal (Ecuación 2.4).

2.8.3. Pruebas de trazador

Para determinar el tiempo de retención hidráulico real, comúnmente se realizan pruebas de trazador. Un trazador es una sustancia química que al incorporarse al flujo, permite obtener propiedades de éste y del medio, por lo tanto debe ser conservativa. Estas pruebas permiten además determinar la velocidad y el coeficiente de dispersión (Fuentealba, 2017). El trazador se agrega a la entrada como un pulso y a la salida del humedal se mide la concentración del trazador.

Los trazadores más comunes usados en humedales construidos son: litio, bromuro, cloruro, fluoruro, rodamina WT, fluoresceína, etc. El bromuro ha sido frecuentemente usado como un trazador conservativo porque no es tóxico y presenta baja capacidad de sorción en suelos con baja capacidad de intercambio aniónico (Fuentealba, 2017).

Para medir la concentración de bromuro comúnmente se emplea cromatografía iónica, técnica con un alto costo de implementación (Sobotkova & Snehota, 2014). Por otro lado, existen los electrodos de ion selectivos (ISE por sus siglas en inglés), electrodos que poseen una membrana sensible selectiva a un ion en particular, existiendo para amoníaco, bromuro, cadmio, calcio, cloruro, sulfato, entre otros. Dentro de sus ventajas, es que son equipos sencillos de usar, prácticos y de bajo costo (Sobotkova & Snehota, 2014).

2.9. Caso de estudio: Río Azufre

El río Azufre, como se observa en la Figura 2.12, está ubicado en la cuenca del río Lluta, zona norte de Chile, XV Región de Arica y Parinacota. Es un tributario al río Lluta y nace a los pies del volcán Tacora. Este cauce ha sido escogido como caso de estudio, debido a que sus aguas presentan altas concentraciones metales y metaloides en fase disuelta (Tabla 2.1), se destaca la concentración de As 2 mg/l y la de Fe Total en 59 mg/l. Se caracteriza además por presentar pH ácido en torno a 2 y un caudal medio de 89 l/s. Leiva *et al.* (2014) atribuyen esta composición química del agua a las condiciones climáticas extremas en la zona que provocan una tasa de evaporación significativa sumado a la proximidad del río con el volcán Tacora, dado que nace al pie de éste.

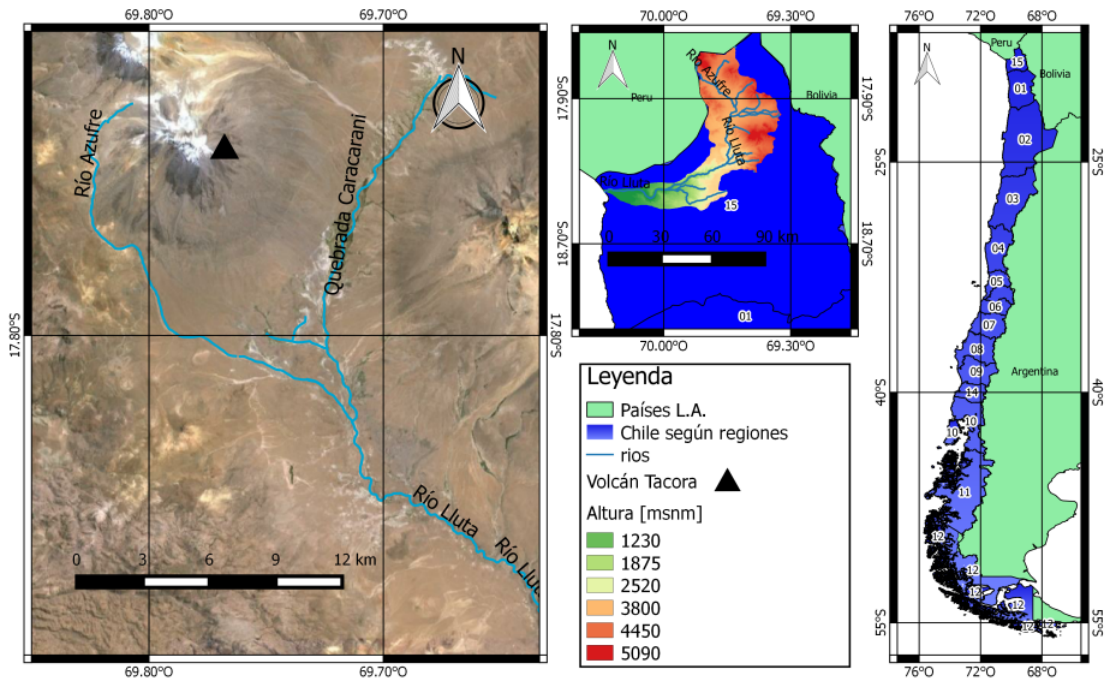


Figura 2.12: Área de estudio (Jaqué, 2017).

Tabla 2.1: Parámetros de calidad del río Azufre. Se muestran los valores promedio de mediciones efectuadas entre los años 2007 y 2012. Adaptado de Guerra *et al.* (2016).

Parámetro	Concentración [mg/l]
Mg^{+2}	174
Na^{+}	360
Ca^{+2}	263
K^{+}	92
Al Total	145,2
As Total	2
B Total	18,2
Fe Total	59,1
Zn Total	9,8
Cl^{-}	1320
SO_4^{-2}	3104

Capítulo 3

Materiales y métodos

3.1. Descripción del sistema

La instalación experimental se presenta en la Figura 3.1 y consiste en 6 celdas de acrílico, 3 de ellas con vegetación (humedales) y 3 celdas sin vegetación (control), sus dimensiones son $60 \times 20 \times 15 \text{ cm}$ (largo, ancho, altura del medio). El caudal de entrada a las celdas es regulado con una bomba peristáltica. Se cuenta con un vertedero de PVC a la salida de cada unidad, para regular la altura de agua y con bidones de 20 litros que acumulan el agua efluente.

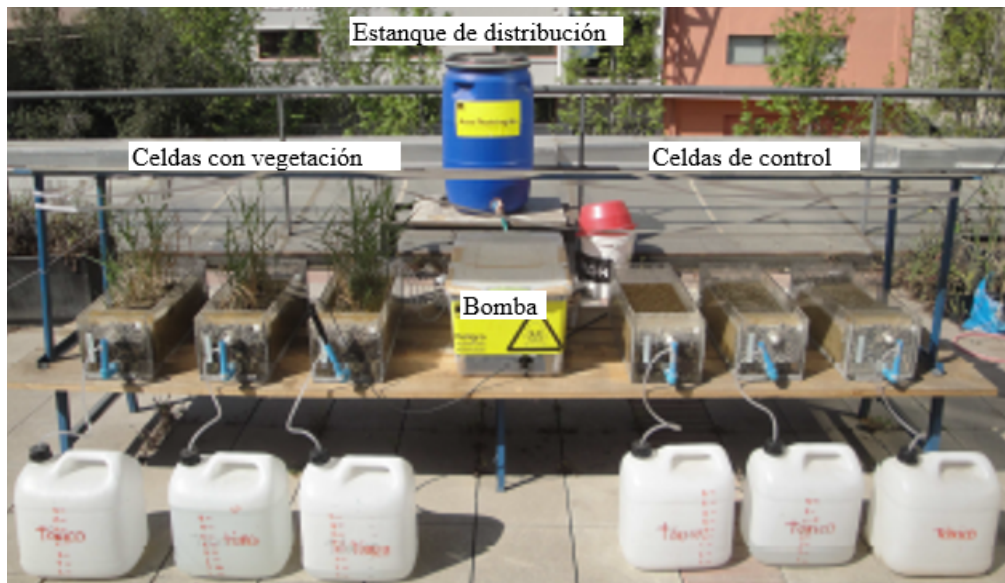


Figura 3.1: Sistema experimental de humedales construidos. A la izquierda se encuentran las tres celdas con vegetación, al medio la bomba peristáltica y el estanque de distribución con el agua sintética, a la derecha se encuentran las tres celdas de control.

En la Figura 3.2 se presentan las dimensiones de las celdas, junto con sus dos secciones. Una sección corresponde a grava fluvial (10-20 mm) con espesor de 50 mm y 200 mm de ancho

para homogeneizar el flujo a la entrada y salida de cada unidad. La segunda sección de 500 mm de largo corresponde al medio de soporte (zeolita). La razón de aspecto Largo/Ancho (L:W) de diseño es 3:1, razón mínima recomendada para que exista flujo sub-superficial horizontal (Kadlec & Wallace, 2008). El área superficial de cada celda es de 1200 cm^2 .

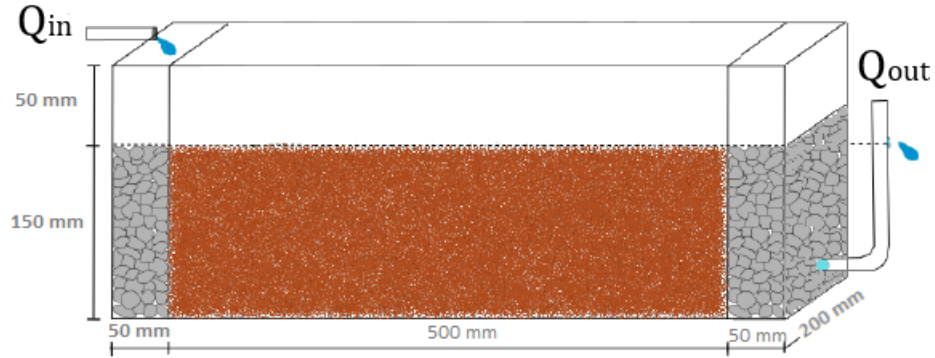


Figura 3.2: Dimensiones de las celdas de acrílico.

3.1.1. Medio de soporte

La selección del medio de soporte en un humedal construido depende del contaminante objetivo, sus principales mecanismos de remoción y las condiciones que se quieren generar de acuerdo a éstos. Se utilizó zeolita Clinoptilolita-Mordenita compactada al 70 % DR (un aluminosilicato) debido a que ha sido empleada para remover diferentes contaminantes incluyendo metales como el Fe y metaloides como el As. Se caracteriza por su alta capacidad de intercambio catiónico, su bajo costo y alta disponibilidad (Lizama, 2013). Su composición se presenta en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Composición química. Zeolitas del Maule.

Parámetro	Composición [%]
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
PxC	14,64

3.1.2. Vegetación

El tipo de vegetación empleada en 3 de las 6 celdas es *Phragmites australis* (Figura 3.3), más comúnmente conocida como carrizo, una planta macrófita de la familia de las Poaceae que crece en ambientes húmedos y juega un rol fundamental en muchos ecosistemas de humedales. Esta planta se caracteriza por soportar la presencia de contaminantes tóxicos como metales pesados (Bonanno & Giudice, 2010), su resistencia a condiciones de sequía (Lizama, 2013), además de que es posible encontrarla en Chile.



Figura 3.3: *Phragmites australis* usada en las celdas. Fotografía tomada en marzo 2017.

3.2. Operación

En esta sección se describe la preparación del agua sintética para operar el sistema, el posterior muestreo realizado y el análisis de las muestras.

3.2.1. Agua sintética

El agua sintética es representativa de la calidad del agua del río Azufre, es decir, simula el pH (≈ 2) y las concentraciones de las especies químicas más importantes presentes en el río (Tabla 2.1). Para obtener las masas requeridas de los reactivos, se empleó el PHREEQC v3.3.11. Se utilizó agua potable y reactivos químicos para alcanzar las concentraciones deseadas presentada en la Tabla 3.2. Existieron interrupciones pequeñas en los momentos en que se preparaba una nueva partida de agua ácida, lo que en total corresponden a 16 preparaciones.

Tabla 3.2: 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) (Fuentealba, 2017).

Parámetro	Conc. en agua potable [mg/l]	Reactivo	mg _{reactivo} /l _{aguapotable}
Mg ⁺²	1	MgSO ₄ · 7H ₂ O	1121
Na ⁺	117	NaCl	596
Ca ⁺²	138	CaCl ₂ · 2H ₂ O	464
K ⁺	3,84	KCl	127
Al Total	0,005	Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O	743
As Total	0,0011	As ₂ O ₅	3,1
B Total	0,282	H ₃ BO ₃	21,3
Fe Total	0,011	FeCl ₃ · 6H ₂ O	291
Mn Total	0,0001	MnSO ₄ · H ₂ O	37
Pb Total	Bajo límite de detección	PbSO ₄	1,47
Zn Total	0,0035	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	44
Cl ⁻	197		
SO ₄ ⁻²	291	H ₂ SO ₄	817
pH [-]	7,22		

3.2.2. Muestreo

Se establecieron tres cargas superficiales distintas para analizar el efecto en la remoción de As y Fe. Las cargas superficiales fueron 20 mm/d (carga superficial típica de diseño) y 50 y 80 mm/d.

El sistema de humedales operó 9 semanas en su primera etapa, desde el 24 de octubre del 2016 hasta el 16 de diciembre del 2016, para las cargas superficiales 20, 50 y 80 mm/d. Esta etapa no arrojó resultados concluyentes con respecto a la remoción de As, por lo que se realizó una segunda etapa de 7 semanas desde el 15 de mayo hasta el 08 de julio del 2017 con una nueva configuración de cargas superficiales de 20, 100 y 200 mm/d.

Las muestras fueron tomadas para los tiempos presentados en la Tabla 3.3, donde para la carga de 20, 50 y 80 mm/d corresponde a los tiempos de retención reales estimados por Fuentealba (2017). Para las cargas 100 y 200 mm/d, como se realizaron las pruebas de remoción, el tiempo de muestreo correspondió al tiempo de retención nominal.

Tabla 3.3: Cargas superficiales y tiempo de muestreo en pruebas de remoción. Fuentealba (2017) estimó el tiempo para las cargas 20, 50 y 80 mm/d; los tiempos para las cargas 100 y 200 mm/d fueron determinados calculando el tiempo de retención nominal (Ecuación 2.4).

Carga superficial [mm/d]	Tiempo de muestreo [h]
20	90
50	35
80	25
100	15
200	9

3.2.3. Análisis

Los instrumentos y equipos utilizados en el laboratorio de Calidad Del Agua Gabriela Castillo, del Depto. de Ingeniería Civil, Universidad de Chile, dependen de los parámetros:

Parámetros *in situ*

- Meter Hach HQ40d, utilizado para medir pH, temperatura, oxígeno disuelto, potencial redox y conductividad eléctrica.

Dureza y sulfato

- Para la medición de sulfato se empleó el Espectrofotómetro Hach DR5000, metodología SulfaVer 4, correspondiente al método 375,4 de la US EPA.
- La dureza fue medida mediante la titulación con EDTA, metodología 2340C EDTA Titrimetric Method disponible en el ASTM (2005).

Arsénico y hierro

Las muestras fueron filtradas con membrana MCE de tamaño de poros de 0,45 μm . Para preservarlas fueron acidificadas con ácido nítrico (65 %) y refrigeradas a 5 ° C. Posteriormente fueron llevadas a laboratorios externos para obtener la concentración de As y Fe disuelto. En la Tabla 3.4 se presentan los equipos, metodología y límites de detección (LD) empleados para la etapa 1 y en la Tabla 3.5 para la etapa 2.

Tabla 3.4: Equipo, metodología y límite de detección para la etapa 1 según parámetro.

Parámetros	Metodología	LD [mg/l]
Arsénico	Absorción atómica con generación de hidruros Metodología SM 3114 B Ed. 22, 2012 (ASTM, 2005)	0,001
Hierro	Absorción atómica con llama de aire-acetileno Metodología SM 3111 Bed. 22, 2012 (ASTM, 2005)	0,01

Tabla 3.5: Equipo, metodología y límite de detección para la etapa 2 según parámetro.

Parámetros	Metodología	LD [mg/l]
Arsénico	Espectrometría de masas cuadrupolo con fuente de plasma de acoplamiento inductivo y celda de colisión Thermo Scientific ICP-MS Q Icap Q	0,00002
Hierro	Espectrometría de emisión óptica con fuente de plasma de acoplamiento inductivo ICP-OES, Perkin Elmer Precisely óptima 7300 V.	0,004

3.3. Pruebas de remoción de As y Fe

Los valores de las concentraciones de As, Fe y los otros parámetros medidos relacionados a una concentración (sulfato y parámetros *in situ* - pH, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto) fueron corregidos por el efecto de la evapotranspiración (ET) mediante la Ecuación 3.1.

$$C_{corr} = C \cdot \frac{Q_s}{Q_i} \quad (3.1)$$

Donde C_{corr} es la concentración corregida [mg/l], C [mg/l] corresponde a la concentración medida a corregir, Q_s [mm³/s] el caudal de salida y el caudal de entrada a cada humedal Q_i [mm³/s] se expresa como:

$$Q_i = Q_s + ET \cdot A_s \quad (3.2)$$

Donde A_s [mm²] corresponde al área superficial del humedal y ET a la evapotranspiración, estimada como se indica en la Ecuación 3.3:

$$ET = \frac{Q(t)\Delta t - V_{est}}{A_s} \quad (3.3)$$

Donde $Q(t)$ [mm³/s] corresponde al caudal medio de entrada en el intervalo de tiempo Δt [s] y V_{est} [mm³] corresponde al volumen de agua acumulado en el estanque de salida.

3.4. Pruebas de trazador

El trazador a usar es el bromuro, dado que Fuentealba (2017) demostró que el bromuro es conservativo en la zeolita al realizar ensayos en reactores tipo batch y obtener una baja absorción promedio de 2,4% en 8 días. El bromuro además es conservativo en las plantas, particularmente en la *Phragmites australis*, lo que quedó demostrado al recuperar la masa de las pruebas de trazador realizadas en Fuentealba (2017).

La concentración de Br^- agregada fue determinada siguiendo las recomendaciones de (Kadlec & Wallace, 2008) (Anexo Tabla B.1):

- La diferencia de densidades entre la solución inyectada como trazador y el agua que circula en la celda, debe ser como máximo 1%, con la finalidad de evitar estratificación del flujo.
- El peak de concentración efluente del trazador debe ser entre 20 y 50 veces la concentración en el solvente y al menos 50 veces el límite de detección instrumental.

Las pruebas de trazador se realizaron según carga superficial, comenzando con la carga mayor (200 mm/día) que presenta menor tiempo de salida del bromuro para el humedal y la celda de control de manera simultánea. Esto se hizo con la finalidad de tener las mismas condiciones climáticas y evaluar el rol de la vegetación. Posteriormente se realizó la prueba de trazador con la carga 100 mm/día y 20 mm/día, de manera simultánea para el humedal y la celda de control.

Al momento de realizar la prueba de trazador, en $t=0$ se agregó a la entrada de cada celda un pulso (con una jeringa) de 30 ml con una concentración de 50 g/l de NaBr. La duración de cada prueba se presenta en la Tabla 3.6 y fue al menos 2-3 veces el tiempo de retención nominal según correspondiera. La cantidad de muestras tomadas en cada prueba dependió de la duración total de la prueba de trazador, donde al menos se tomaron 30 muestras, número normalmente adecuado para definir la curva de dilución (Headley & Kadlec, 2007). Las muestras se almacenaron a temperatura ambiente en envase de PVC como se sugiere en ASTM (2005).

Tabla 3.6: Duración total de cada prueba de trazador y discretización según carga superficial.

Carga superficial [mm/d]	Duración prueba [h]	Tiempo entre muestreo [h]	τ_n [h]
20	190	1-2	90
100	110	0,5	15
200	50	0,25	9

El equipo usado para medir la concentración efluente de bromuro, fue el ion de electrodo selectivo *Thermo Scientific No. 9635BNWP*, conectado a un *Meter portable Orion Star A324 pH/ISE*. La reproducibilidad de las mediciones es de $\pm 2\%$ y el rango de medición está entre 0,2 ppm y 79900 ppm.

La teoría de operación de los electrodos de ion selectivos funciona con un elemento sensible que al entrar en contacto con una solución que contenga ion bromuro, se desarrolla un potencial de electrodo a lo largo del elemento sensible. Este potencial, depende de la concentración de bromuro en la solución y es medido con respecto a un potencial de referencia constante con un meter conectado a un electrodo de ion selectivo (ISE por sus siglas en inglés). El potencial medido (E) corresponde a la concentración de bromuro en la solución y es descrito por la ecuación de Nernst (Ecuación 3.4).

$$E = E_0 + S \cdot \log(A) \quad (3.4)$$

Donde E_0 [mV] es el potencial de referencia (constante), A [-] es la actividad del ion bromuro en solución, es decir, corresponde a la concentración efectiva de bromuro en solución. Se define como se expresa en la Ecuación 3.5.

$$A = y \cdot C_f \quad (3.5)$$

Donde y es el coeficiente de actividad y C_f [mg/l] la concentración libre de bromuro en solución.

De la Ecuación 3.4, S corresponde a la pendiente del electrodo (cercana a -57 mV por década) y queda definida como se expresa en la Ecuación 3.6.

$$S = \frac{2,3RT}{nF} \quad (3.6)$$

Donde R y F son constantes, T es la temperatura en grados Kelvin, y n la carga iónica.

Las muestras fueron medidas a temperatura del laboratorio (22 °C), debido a que el potencial del electrodo se ve afectado con cambios en la temperatura (Ecuación 3.4 y ecuación de equilibrio), se recomienda que la diferencia entre las soluciones estándar con las que se calibró el electrodo, y las muestras a medir difieran ± 1 °C, ya que al medir concentraciones bajas ($<10^{-3}$ M), la diferencia del ± 1 °C en la temperatura se traduce en errores mayores que 2% (Scientific, 2008). En la Tabla 3.7 se presenta la dependencia teórica de la temperatura con la pendiente.

Tabla 3.7: Valores teóricos de temperatura v/s pendiente. Adaptado de Scientific (2008).

Temperatura [°C]	Pendiente [mV]
0	-54,2
10	-56,2
20	-58,2
25	-59,2
30	-60,1
40	-62,1
50	-64,1

En la Figura 3.4 se presenta una curva de calibración típica para el bromuro, donde el valor de la pendiente que puede estar entre -54 y -60 mV cuando las soluciones estándar están entre 20 y 25 °C.

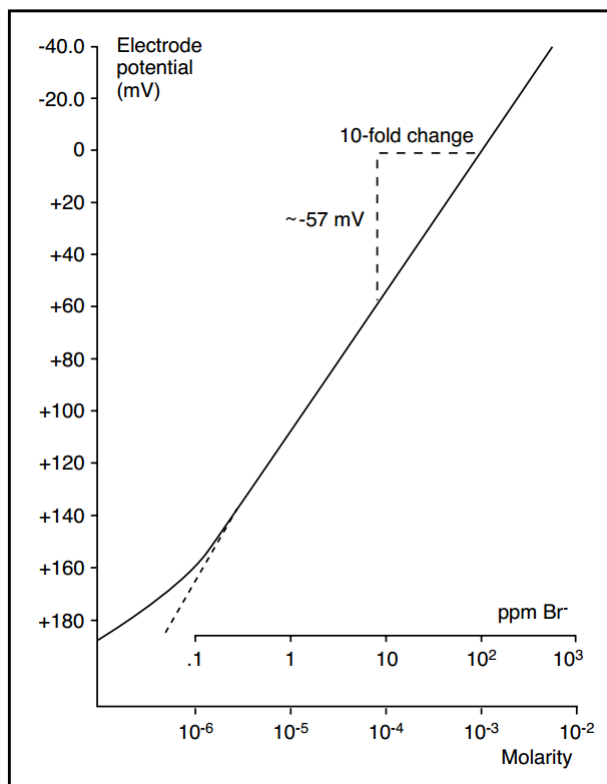


Figura 3.4: Curva de calibración directa típica. Scientific (2008).

Además, el electrodo puede tener problemas en su funcionamiento por interferencia o complejación con otros iones.

En cuanto a la interferencia, la presencia de ciertos iones en solución forma sales insolubles con el ion bromuro, estos iones son los que se presentan en la Tabla 3.8, junto con la concentración máxima para que no genere interferencias.

Tabla 3.8: Interferencias del electrodo ion selectivo de bromuro. Adaptado de Scientific (2008).

Interferencias	Concentración máxima [mg/l]
OH ⁻	$6,4 \cdot 10^{+3}$
Cl ⁻	$1,8 \cdot 10^{+2}$
I ⁻	$3,2 \cdot 10^{-4}$
S ⁻²	$4,0 \cdot 10^{-8}$
CN ⁻	$2,6 \cdot 10^{-6}$
NH ₃	$4,3 \cdot 10^{-4}$
S ₂ O ₃ ⁻²	$2,8 \cdot 10^{+0}$

Dado que las pruebas de trazador se realizaron con agua ácida, la cual tiene una concentración de cloruro máxima de 1130 mg/l (Jaque, 2017), se verificó que no hubiera interferencia (Tabla 3.9), donde se observa que la concentración afluente de Cl⁻ es 4 órdenes de magnitud menor a la máxima concentración de Cl⁻ para que haya interferencia.

Tabla 3.9: Cálculo de máxima concentración del Cl⁻ para que no exista interferencia con Br⁻. La c. Br⁻ máxima se estimó para los 50 g/l a agregar en cada prueba de trazador. Adaptado de Scientific (2008).

Parámetro	Valor [mg/l]
Concentración de Br ⁻	50000
Máxima razón	180
Máxima concentración de Cl ⁻	9000000
Concentración afluente de Cl ⁻	1130

Con respecto a la complexación, el ion bromuro forma complejos con algunos iones metálicos, por lo que la presencia de cualquiera de estos agentes complexantes disminuye la concentración de bromuro medida, pues mide los iones de bromuro libre en solución. En la Tabla 3.10 se presentan los metales con su nivel máximo en la solución para que no se formen complejos al entrar en contacto con el ion Br⁻. De los metales presentados en la Tabla 3.10, el agua sintética preparada contiene Pb⁺² en concentraciones bajas (< 2 mg/l) (Jaque, 2017).

Tabla 3.10: Metales que forman complejos con Br⁻. Adaptado de Scientific (2008).

Agentes complexantes	Nivel máximo [mg/l]
Bi ⁺³	80
Cd ⁺²	200
Pb ⁺²	1600
Sn ⁺²	2400
Tl ⁺³	4

Antes de usar el electrodo, el equipo fue calibrado con 2 puntos: 7,99 mg/l y 79,99 mg/l.

Cada muestra fue medida en agitación continua, usando un agitador mecánico; además antes de cada medición fue agregada una solución ajustadora de la fuerza iónica (ISA por sus siglas en inglés) en la proporción 50:1 (volumen de muestra: ISA), que iguala la fuerza iónica de patrones y de la muestra, sin interferirla. El ISA recomendado para medir bromuro es de 5 M $NaNO_3$.

Para medir concentraciones menores a 7,99 mg/l se usó el método de adición conocida, el cual consiste en medir la concentración de una muestra, agregando un volumen y concentración de un estándar. Scientific (2008) recomienda agregar 10 ml con una concentración del estándar 10 veces la concentración de la muestra. El procedimiento fue agregar un volumen de la muestra más ISA, medir en agitación continua el valor de mV, posteriormente, agregar el volumen de la solución estándar y registrar el valor en mV.

La concentración de la muestra se determina según indica la Ecuación 3.7:

$$C_{muestra} = Q \cdot C_{estandar} \quad (3.7)$$

Donde $C_{muestra}$ corresponde a la concentración de la muestra, $C_{estandar}$ a la concentración del estándar y Q queda definido por la expresión 3.8:

$$Q = \frac{(p \cdot r)}{((1 + p) \cdot 10^{\frac{\Delta E}{S}}) - 1} \quad (3.8)$$

Donde $\Delta E = E_2 - E_1$, S la pendiente del electrodo, p = volumen del estándar / volumen de la muestra e ISA y r = volumen de la muestra más ISA / volumen de la muestra.

Con las concentraciones de Br^- para cada una de las cargas superficiales, se puede obtener la masa de trazador recuperada en la experiencia (M_{salida}) como se expresa en la Ecuación 3.9, para verificar que la masa de Br^- sea conservativa en el medio.

$$M_{salida} = \int_0^{t_i} QCdt \quad (3.9)$$

Se calcula la curva de masa acumulada, que queda expresada en la Ecuación 3.10, válida para una condición de borde cerrada (*closed-closed vessels*) (Fuentealba, 2017):

$$m(t = t_i) = \int_0^{t_i} Edt \quad (3.10)$$

El tiempo de retención real de las celdas fue determinado usando la Ecuación 2.11 definida en el Capítulo 2.

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1. Cambios en parámetros ambientales de calidad del agua

En la Tabla 4.1 se presentan los valores promedio de los parámetros medidos en el afluente y efluente de cada celda para la etapa 1 y en la Tabla 4.2 para la etapa 2. El promedio y la desviación estándar fueron calculados para cada celda según su carga correspondiente considerando todos los muestreos realizados a excepción de los valores bajo el límite de detección para el Fe y As.

Tabla 4.1: Valores promedio y desviación estándar de la muestra de los parámetros medidos en el afluente y efluente de cada celda y remociones promedio de Fe, As y SO_4^{-2} para la primera etapa, donde H corresponde al humedal y CC a la celda de control. El valor entre paréntesis representa el número de mediciones utilizado para realizar el cálculo, mayores al límite de detección para el As y Fe.

Parámetro	Unidad	Afluente	H=20 mm/d	CC=20 mm/d	H=50 mm/d	CC=50 mm/d	H=80 mm/d	CC=80 mm/d
Fe Disuelto	mg/l	48,11±5,13(9)	0,26±0,33(6)	0,03±0,02(5)	1,18±0,98(5)	0,73±0,56(5)	8,74±6,24(6)	10,17±8,62(6)
As Disuelto	mg/l	1,298±0,260(9)	0,012±0,009(3)	0,001±0,001(5)	0,001±0,000(2)	0,001±0,001(5)	0,001±0,000(3)	0,002±0,001(4)
SO_4^{-2}	mg/l	2389±60(9)	1165±323(9)	1088±407(9)	1775±111(9)	1624±177(9)	1977±164(9)	1958±65(9)
pH ⁽¹⁾	-	1,99±0,21(9)	7,06±1,16(9)	6,13±1,30(9)	5,04±1,73(9)	5,41±1,98(9)	4,42±1,91(9)	4,61±2,00(9)
Temperatura	°	23,9±3,2(9)	24,2±2,8(9)	24,8±3,2(9)	25,4±1,6(9)	25,5±1,4(9)	25,4±3,6(9)	25,1±3,5(9)
Cond. Eléctrica	mS/cm	7,67±0,65(9)	2,89±0,95(9)	2,88±0,98(9)	4,06±0,24(9)	4,07±0,38(9)	4,65±0,37(9)	4,50±0,22(9)
Pot. Redox	mV	610,7±28,9(9)	249,5±61,7(9)	330,8±72,7(9)	381,5±75,6(9)	391,4±85,8(9)	443,3±108,5(9)	429,6±105,6(9)
Oxígeno Disuelto	mg/l	8,3±0,7(9)	3,2±1,5(9)	4,0±1,5(9)	5,8±0,6(9)	6,1±0,4(9)	6,2±0,9(9)	7,2±0,9(9)
Dureza Total	mg/l como CaCO_3	1807±232(9)	1717±725(9)	1764±695(9)	2266±530(9)	2143±577(9)	2349±561(9)	2184±621(9)
Remoción prom Fe	%		99,5	99,9	97,5	98,5	81,8	78,9
Remoción prom As	%		99,0	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9
Remoción prom SO_4^{-2}	%		51,2	54,4	25,7	32,0	17,3	18,0

(1) El promedio y la desviación estándar del pH se calculó de la misma manera que para los otros parámetros.

Tabla 4.2: Valores promedio y desviación estándar de la muestra de los parámetros medidos en el afluente y efluente de cada celda y remociones promedio de Fe, As y SO_4^{-2} para la segunda etapa, donde H corresponde al humedal y CC a la celda de control. El valor entre paréntesis representa el número de mediciones utilizado para realizar el cálculo, mayores al límite de detección para el As.

Parámetro	Unidad	Afluente	H=20 mm/d	CC=20 mm/d	H=100 mm/d	CC=100 mm/d	H=200 mm/d	CC=200 mm/d
Fe Disuelto	mg/l	53,69±14,83(7)	0,49±0,61(7)	3,42±2,12(7)	19,70±14,08(7)	19,38±6,81(7)	57,10±(7)	57,40±15,85(7)
As Disuelto	mg/l	1,413±0,392(7)	0,002±0,001(6)	0,002±0,002(7)	0,003±0,001(6)	0,036±0,021(7)	0,010±0,007(7)	0,013±0,017(7)
SO_4^{-2}	mg/l	2443±133(7)	2442±410(7)	2413±420(7)	2467±621(7)	2571±624(7)	2687±630(7)	2659±653(7)
pH	-	2,09±0,13(7)	3,68±0,24(7)	3,56±0,14(7)	2,95±0,06(7)	2,85±0,26(7)	2,54±0,07(7)	2,54±0,09(7)
Temperatura	°	19,3±0,6(9)	18,6±1,2(9)	18,6±1,3(9)	18,1±1,8(9)	18,1±1,4(9)	18,3±2,0(9)	16,7±4,8(9)
Cond. Eléctrica	mS/cm	7,83±0,20(7)	4,67±0,18(7)	4,65±0,17(7)	5,34±0,30(7)	5,52±0,22(7)	5,96±0,47(7)	5,90±0,54(7)
Pot. Redox	mV	626,0±3,2(7)	488,7±33,0(7)	493,5±11,9(7)	560,0±10,6(7)	556,5±21,1(7)	562,4±14,6(7)	593,3±22,9(7)
Oxígeno Disuelto	mg/l	9,3±0,3(7)	9,3±0,3(7)	9,6±0,4(7)	9,0±0,6(7)	9,7±0,6(7)	8,3±0,4(7)	8,7±0,2(7)
Dureza Total	mg/l como CaCO_3	1757±51(7)	2377±214(7)	2334±256(7)	2152±250(7)	2289±436(7)	2473±489(7)	2545±385(7)
Remoción prom Fe	%		99,1	93,6	63,3	63,9	-6,4	-6,9
Remoción prom As	%		99,9	99,8	99,8	97,5	99,3	99,1
Remoción prom SO_4^{-2}	%		0,0	1,2	-1,0	-5,2	0,0	-8,9

(1) El promedio y la desviación estándar del pH se calculó de la misma manera que para los otros parámetros.

Como se observa en la Tabla 4.1, la remoción de Fe promedio para la celda vegetada de 20 mm/d es de 99,6 % y para la misma carga superficial pero sin vegetación, la remoción es de 99,9 %. Esta remoción disminuye a medida que aumenta la carga, donde la remoción para la carga superficial de 50 mm/d es de 98,3 % para el humedal, y 98,9 % para la celda de control. Para la carga mayor (80 mm/d), la remoción es mayor en la celda con vegetación (85,4 %) con respecto a la celda sin vegetación (82,6 %). En cuanto a la segunda etapa, en la Tabla 4.2 se observa la remoción de Fe disminuye considerablemente, al aumentar el tiempo de operación del sistema, esto, debido a que el pH del agua efluente también disminuye, donde en la primera etapa estaba entre 4-5 y en la segunda está entre 2-3. La mayor eficiencia en la remoción ocurre para la carga superficial menor, donde además, la remoción promedio es mayor en las celdas con vegetación para las cargas menores (20 y 100 mm/d) (mismo comportamiento observado en la etapa 1).

En cuanto al As, para la primera etapa (Tabla 4.1), la remoción promedio en todas las celdas es superior al 99,0 %, siendo mayor para las celdas sin vegetación, esto se debe a que ese 99,0 % corresponde a la celda vegetada de 20 mm/d que presenta 2 datos más bajo el límite de detección al comparar con respecto a la celda de control de 20 mm/d, las remociones de As para todas las otras cargas es en promedio de 99,9 %. Para la segunda etapa (Tabla 4.2), la remoción promedio en todas las celdas es >97,5 %, donde la mayor remoción promedio ocurre para las cargas superficiales menores (20 y 100 mm/d) y además, es mayor para las celdas con vegetación al comparar con respecto a las cargas superficiales.

Para el SO_4^{-2} , la mayor remoción promedio se obtiene para las cargas superficiales menores, donde en la etapa 1 (Tabla 4.1) para la celda con vegetación es de 51,2 % mientras que para la celda de control es mayor, de 54,4 %. Para la etapa 2 (Tabla 4.2) la remoción de sulfato disminuye considerablemente, siendo incluso mayor la concentración efluente que la afluente en las celdas de control para las cargas superficiales de 100 y 200 mm/d.

4.1.1. Efecto de la vegetación y carga superficial en los parámetros de calidad del agua

En la Figura 4.1 y Figura 4.2 se presentan los resultados de pH obtenidos para la primera etapa. En la Figura 4.1 según carga superficial para analizar el efecto de la vegetación, mientras que en la Figura 4.2 para analizar el efecto de la carga superficial.

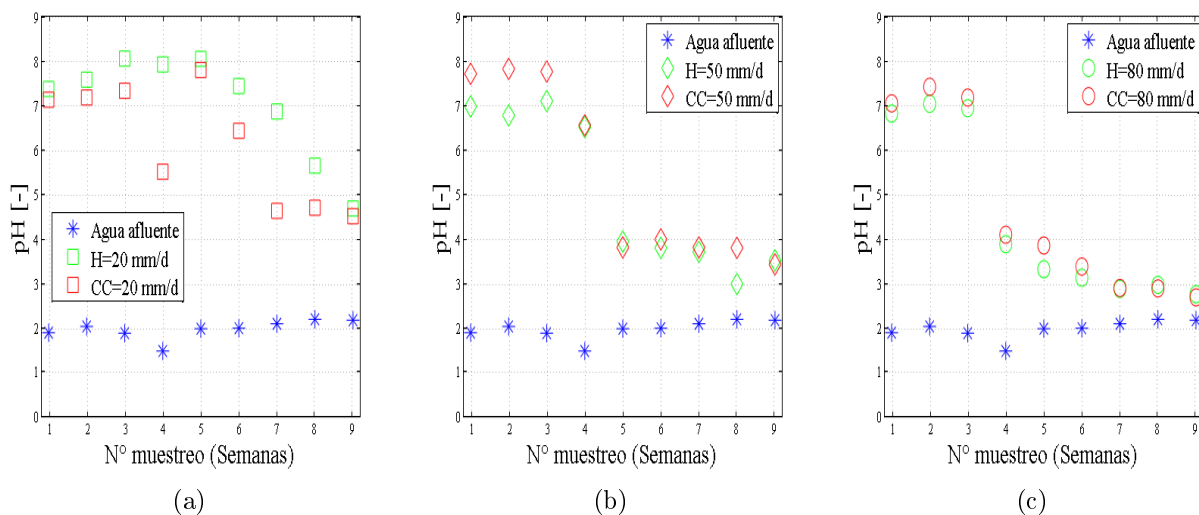


Figura 4.1: Mediciones de pH para la primera etapa según carga superficial, 20 mm/d (a), 50 mm/d (b) y 80 mm/d (c).

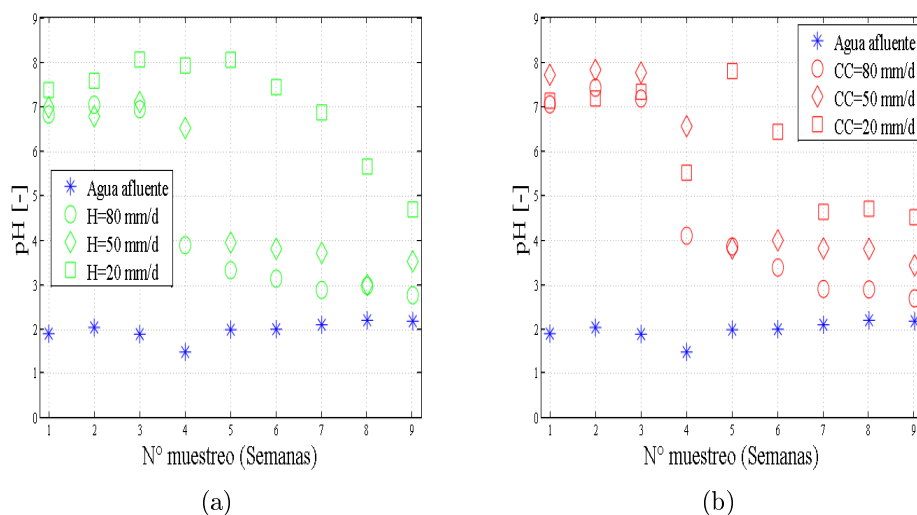


Figura 4.2: Mediciones de pH para la primera etapa, celdas vegetadas (a) y celdas de control (b).

De la Figura 4.1 correspondiente a la etapa 1 se extrae que las celdas aumentaron el pH en el primer mes de operación del sistema dado que aumentó en promedio de pH 2 a 7-8, es decir, de 5-6 unidades de pH tanto para las celdas con y sin vegetación, por lo que se atribuye este efecto a la zeolita. Para esta etapa se observa un aumento de acidez en el efluente a partir de la semana 5. No se observa una tendencia en las celdas vegetadas dado que para la menor carga, la celda de 20 mm/d disminuyó su pH de manera gradual con respecto a la celda de control, no obstante, para las cargas de 50 y 80 mm/d el comportamiento observado es opuesto.

De la Figura 4.2 se observa el mismo comportamiento para las celdas vegetadas que para las celdas de control con respecto a las cargas superficiales, donde en ambas la carga superficial de 20 mm/d es la que presenta menores descensos entre muestreo en cuanto a unidades de pH. En las celdas vegetadas después de la semana 2 se observa una diferencia entre las cargas, ya que la carga superficial de 20 mm/d llega a su máximo aumento de pH posterior a 3 semanas de operación y se mantiene en pH 8 por 3 semanas, posterior a esto empieza a descender gradualmente entre muestreos aproximadamente 1 unidad de pH. Para la carga de 50 mm/d presenta su máximo aumento de pH en la semana 3 semana de operación, de la semana 4 a la semana 5 desciende 2,5 unidades de pH. Por último, para la carga superficial de 80 mm/d, el máximo aumento lo genera luego de una semana de operación y posteriormente desciende 3 unidades de pH en la tercera semana de operación.

En la Figura 4.3 y Figura 4.4 se presentan los valores obtenidos para la segunda etapa.

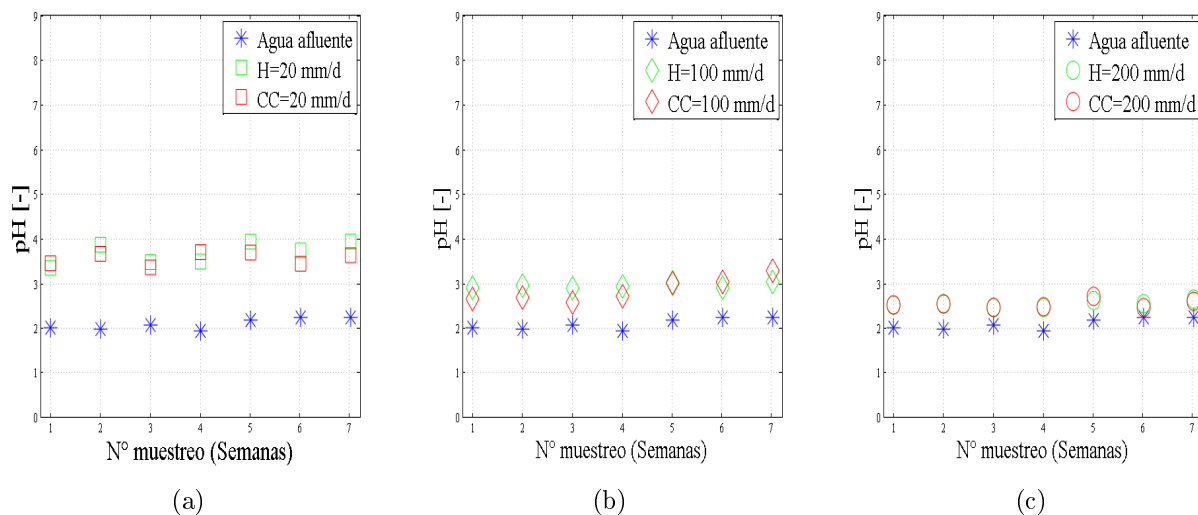
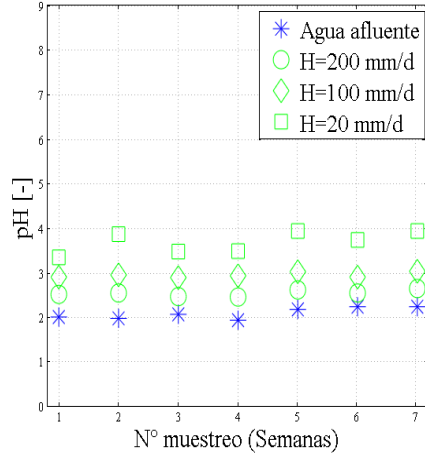
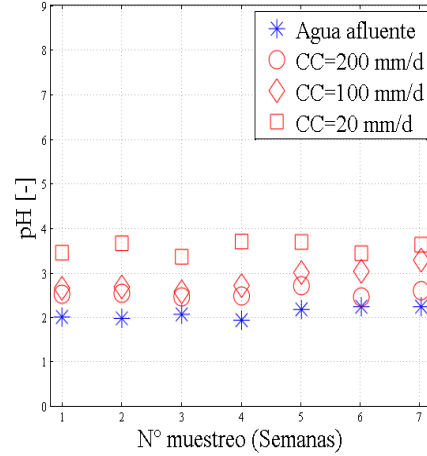


Figura 4.3: Mediciones de pH para la segunda etapa según carga superficial, 20 mm/d (a), 100 mm/d (b) y 200 mm/d (c).



(a)

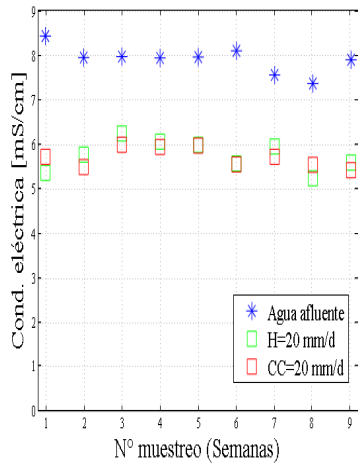


(b)

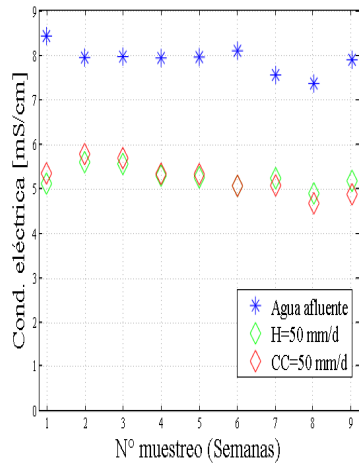
Figura 4.4: Mediciones de pH para la segunda etapa, celdas vegetadas (a) y celdas de control (b).

De la Figura 4.3 se extrae que para la carga superficial de 200 mm/d no existe influencia de la vegetación, para la carga de 100 y 20 mm/d la influencia es mínima, siendo el comportamiento distinto para ambas cargas. En cuanto a la Figura 4.4 se observa que la carga superficial influye en el pH, donde a menor carga superficial, mayor es el pH.

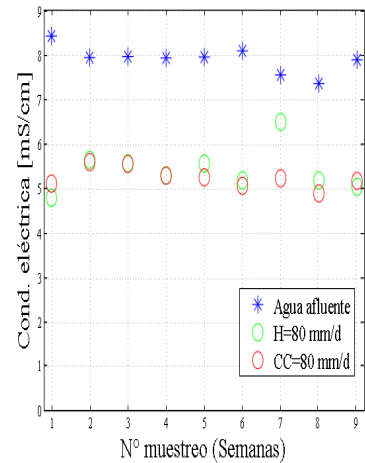
En la Figura 4.5 y Figura 4.6 se presentan los valores de conductividad eléctrica obtenidos para la primera etapa. En la Figura 4.5 según carga superficial para analizar el efecto de la vegetación, mientras que en la Figura 4.6 para analizar el efecto de la carga superficial.



(a)

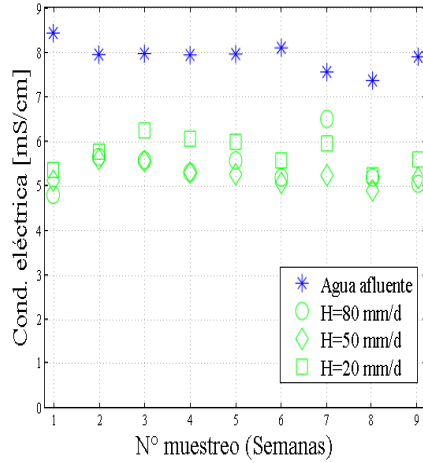


(b)

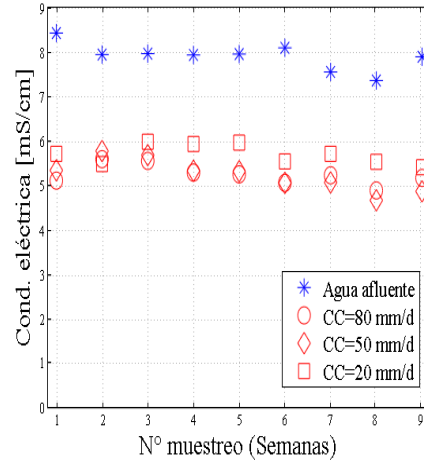


(c)

Figura 4.5: Mediciones de conductividad eléctrica para la primera etapa según carga superficial, 20 mm/d (a), 50 mm/d (b) y 80 mm/d (c).



(a)

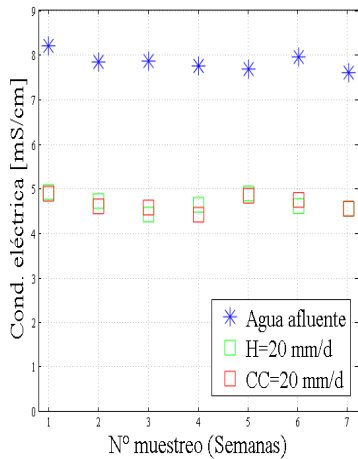


(b)

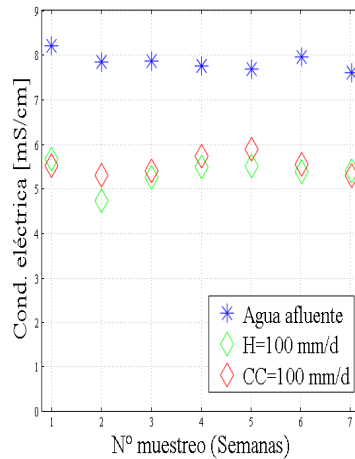
Figura 4.6: Mediciones de conductividad eléctrica para la primera etapa, celdas vegetadas (a) y celdas de control (b).

De la Figura 4.5 correspondiente a la etapa 1 de operación del sistema, se extrae que la vegetación no juega un rol en la conductividad eléctrica, siendo los valores obtenidos similares entre celdas vegetadas y de control. De la Figura 4.6 se observa que la conductividad eléctrica obtenida es menor para la carga superficial 20 mm/d, mientras que los resultados para la carga superficial de 100 y 200 mm/d son análogos.

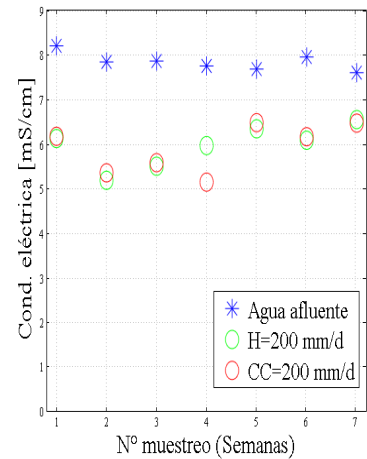
En la Figura 4.7 y Figura 4.8 se presentan los valores de conductividad eléctrica obtenidos para la segunda etapa de operación del sistema.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.7: Mediciones de conductividad eléctrica para la segunda etapa según carga superficial, 20 mm/d (a), 100 mm/d (b) y 200 mm/d (c).

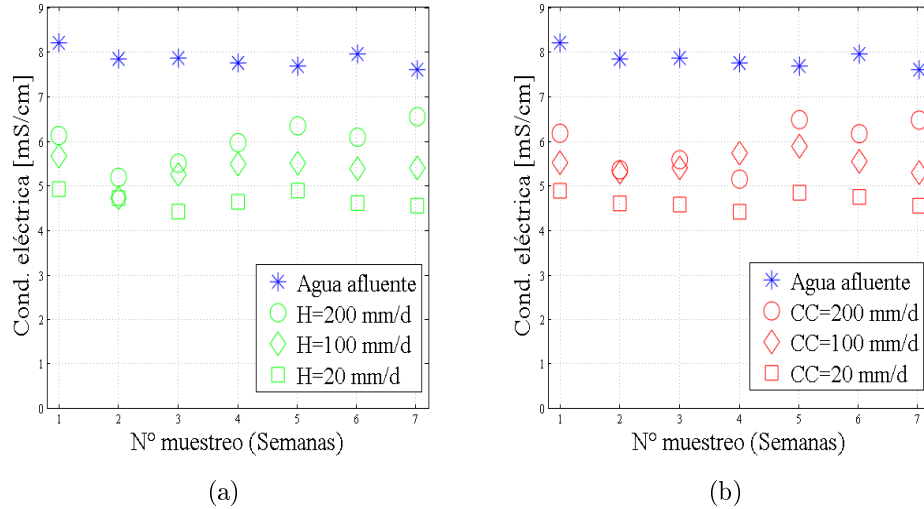


Figura 4.8: Mediciones de conductividad eléctrica para la segunda etapa, celdas vegetadas (a) y celdas de control (b).

De la Figura 4.7 correspondiente a la etapa 2 los valores son análogos a los obtenidos para la etapa 1, donde las celdas vegetadas presentan resultados similares con respecto a las celdas de control. Asimismo, de la Figura 4.8 se observa que la conductividad eléctrica obtenida es menor para la menor carga superficial de 20 mm/d, a diferencia de la etapa 1, en esta etapa 2 se observa diferencia entre las cargas superficiales mayores, siendo la de 200 mm/d la que presenta mayor conductividad eléctrica.

En la Figura 4.9 y Figura 4.10 se presentan los valores del potencial redox obtenidos para la primera etapa. En la Figura 4.9 según carga superficial para analizar el efecto de la vegetación, mientras que en la Figura 4.10 para analizar el efecto de la carga superficial.

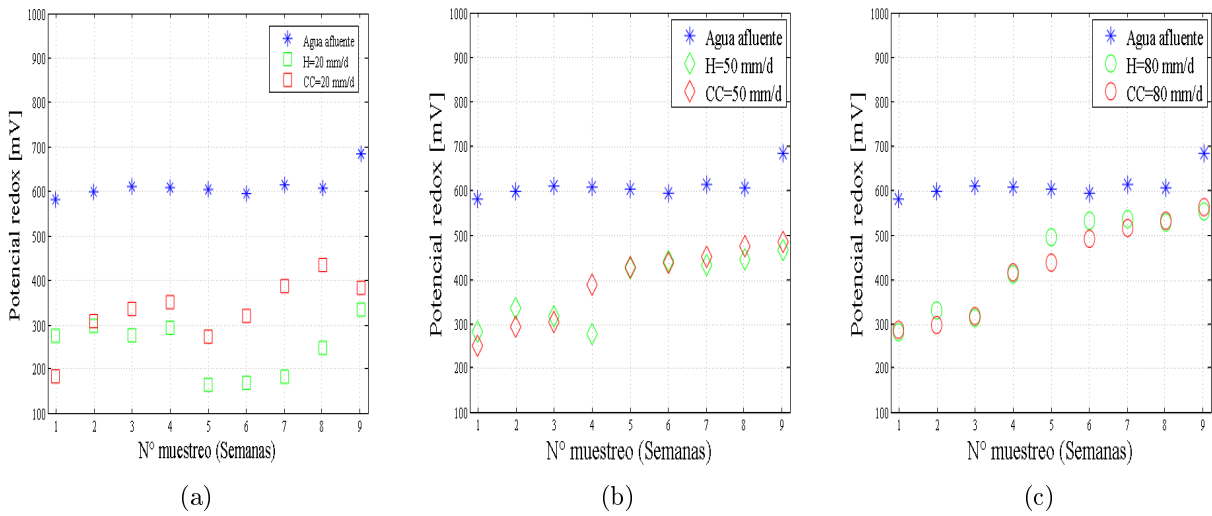
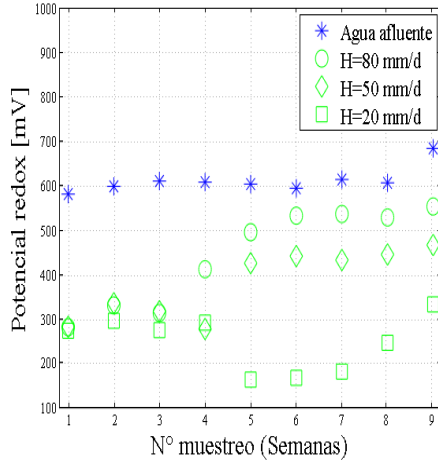
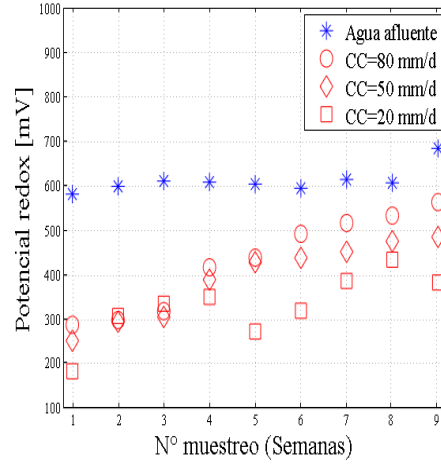


Figura 4.9: Mediciones del potencial redox para la primera etapa según carga superficial, 20 mm/d (a), 50 mm/d (b) y 80 mm/d (c).



(a)

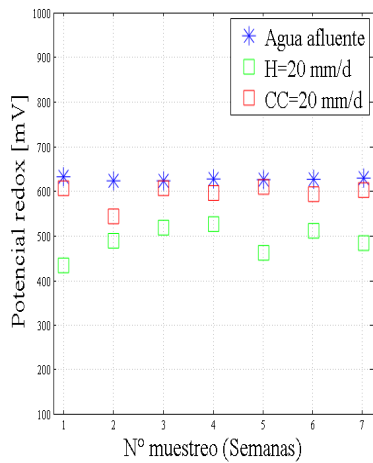


(b)

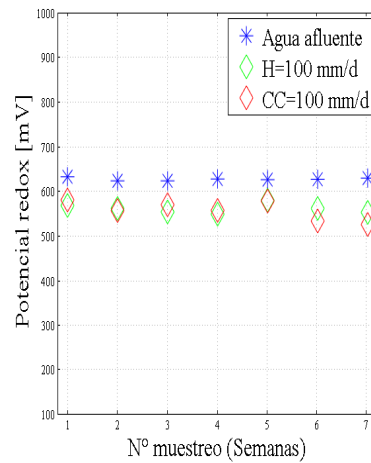
Figura 4.10: Mediciones del potencial redox para la primera etapa, celdas vegetadas (a) y celdas de control (b).

De la Figura 4.9 correspondiente a la etapa 1 se extrae que la vegetación juega un rol para la carga superficial menor de 20 mm/d, al generar un ambiente más reductor con respecto a la celda de control. De la Figura 4.10 se observa que el potencial redox está influenciado por la carga superficial y por el tiempo de operación del sistema, donde a partir de la semana 4 se presentan diferencias entre carga superficial, siendo mayor el potencial para la carga superficial mayor y menor para la carga superficial menor.

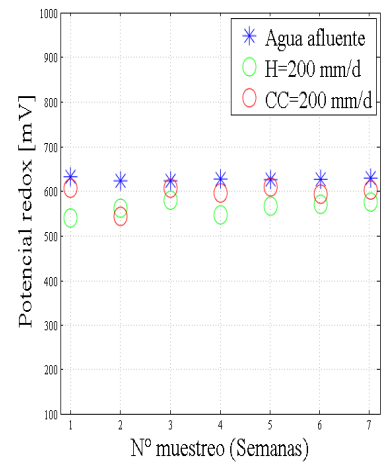
En la Figura 4.11 y Figura 4.12 se presentan los valores del potencial redox obtenidos para la segunda etapa de operación del sistema.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.11: Mediciones de potencial redox para la segunda etapa según carga superficial, 20 mm/d (a), 100 mm/d (b) y 200 mm/d (c).

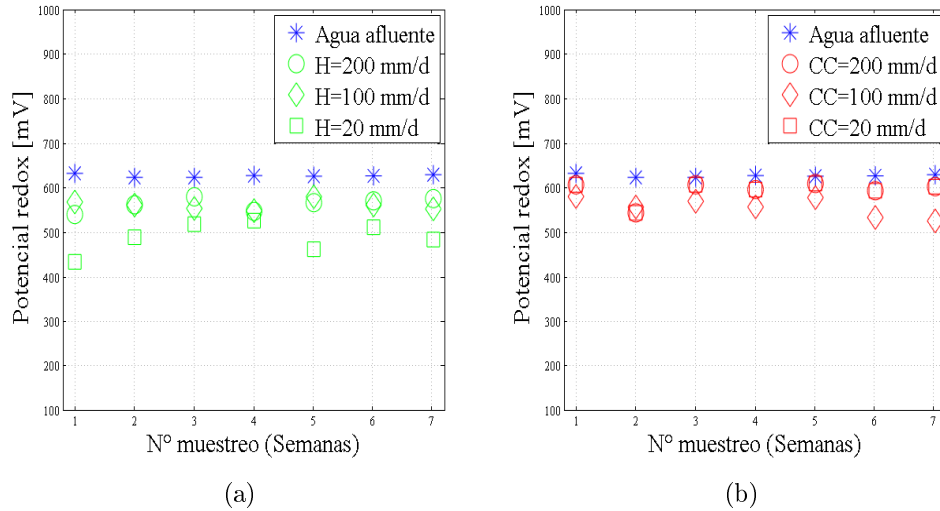


Figura 4.12: Mediciones del potencial redox para la segunda etapa, celdas vegetadas (a) y celdas de control (b).

De la Figura 4.11 correspondiente a la etapa 2 se observa que al igual que en la etapa 1, la vegetación genera condiciones más reductoras para la carga superficial menor de 20 mm/d, se aprecia también para la carga superficial mayor de 200 mm/d, aunque la diferencia en este caso es de 40 mV aproximadamente. De la Figura 4.12 se observa que el potencial redox está influenciado por la carga superficial en las celdas vegetadas, siendo mayor el potencial para la carga superficial mayor y menor para la carga superficial menor.

En la Figura 4.13 y Figura 4.14 se presentan los valores de la dureza obtenidos para la primera etapa. En la Figura 4.13 según carga superficial para analizar el efecto de la vegetación, mientras que en la Figura 4.14 para analizar el efecto de la carga superficial.

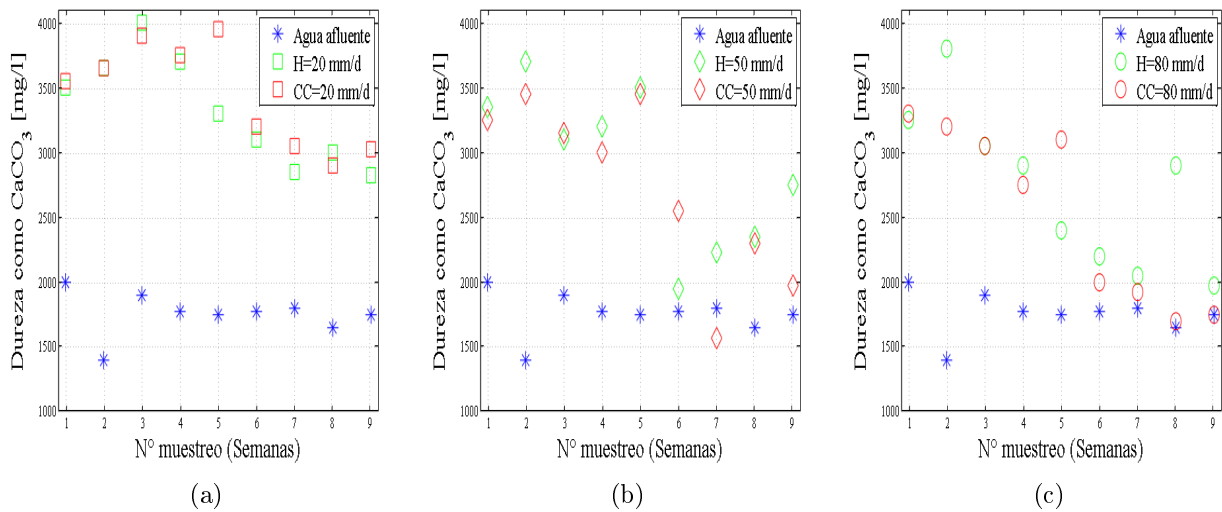
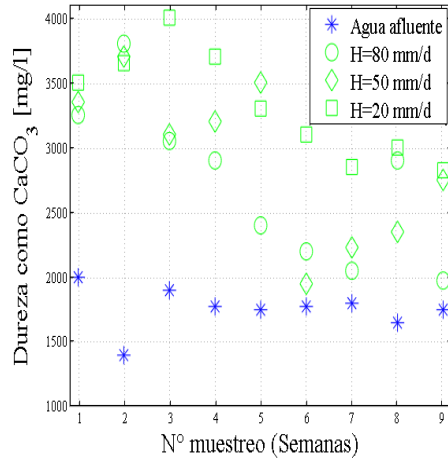
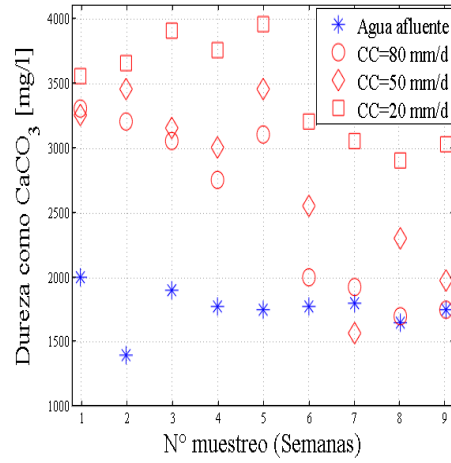


Figura 4.13: Mediciones de la dureza para la primera etapa según carga superficial, 20 mm/d (a), 50 mm/d (b) y 80 mm/d (c).



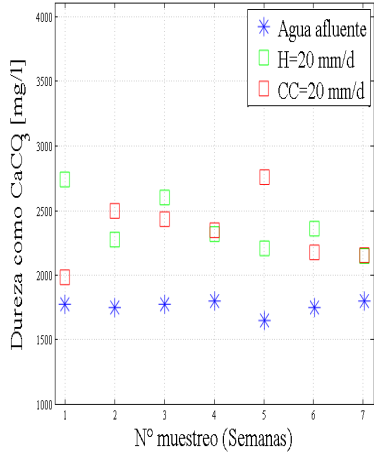
(a)



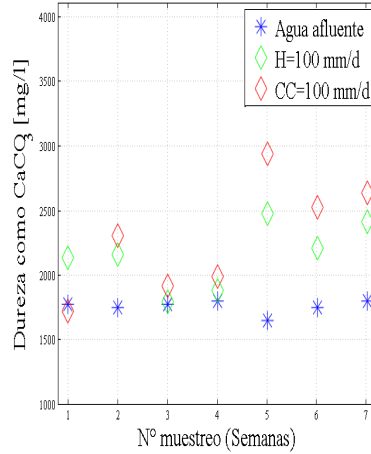
(b)

Figura 4.14: Mediciones de la dureza para la primera etapa, celdas vegetadas (a) y celdas de control (b).

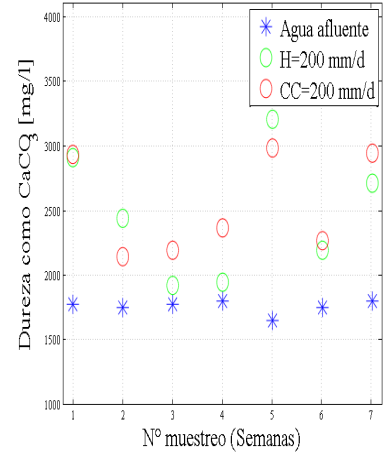
En la Figura 4.15 y Figura 4.16 se presentan los valores de la dureza obtenidos para la segunda etapa de operación del sistema.



(a)

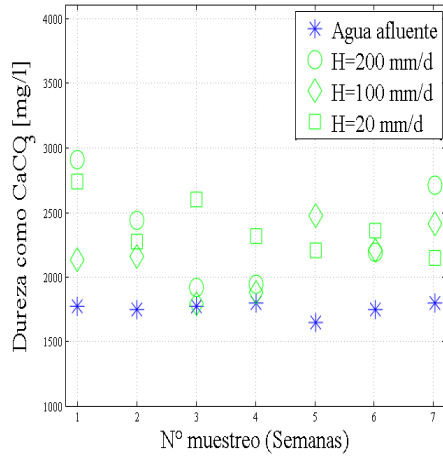


(b)

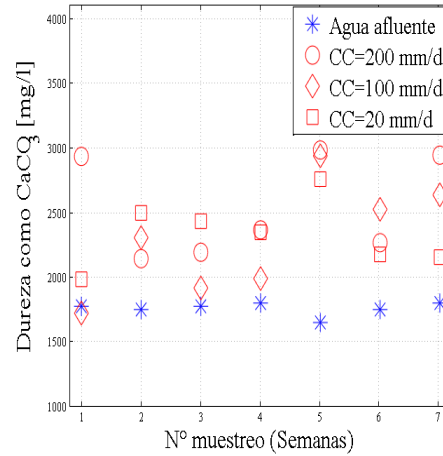


(c)

Figura 4.15: Mediciones de la dureza para la segunda etapa según carga superficial, 20 mm/d (a), 100 mm/d (b) y 200 mm/d (c).



(a)



(b)

Figura 4.16: Valores de la dureza para la segunda etapa, celdas vegetadas (a) y celdas de control (b).

De la Figura 4.13 y Figura 4.15 se ve afectada por la presencia de la vegetación, dado el comportamiento obtenido en ambas etapas. Esto se explica debido a que la zeolita tiene capacidad de intercambio iónico y además está compuesta de Ca^{+2} y Mg^{+2} , iones que componen la dureza total. En cuanto a la carga superficial, en la Figura 4.14 se observa inicialmente el sistema aumentaba la dureza, llegando a ser mayor el aumento y además mayor durante las 9 semanas de operación del sistema para la carga superficial de 20 mm/d y la menor dureza total en la carga superficial mayor de 80 mm/d, debido a que a mayor carga, mayor es el intercambio iónico. En la etapa 2 (4.16) no se presenta la misma tendencia durante las 7 semanas de operación entre carga superficial.

En la Figura 4.17 y Figura 4.18 se presentan los valores del oxígeno disuelto obtenidos para la primera etapa. En la Figura 4.17 según carga superficial para analizar el efecto de la vegetación, mientras que en la Figura 4.18 para analizar el efecto de la carga superficial.

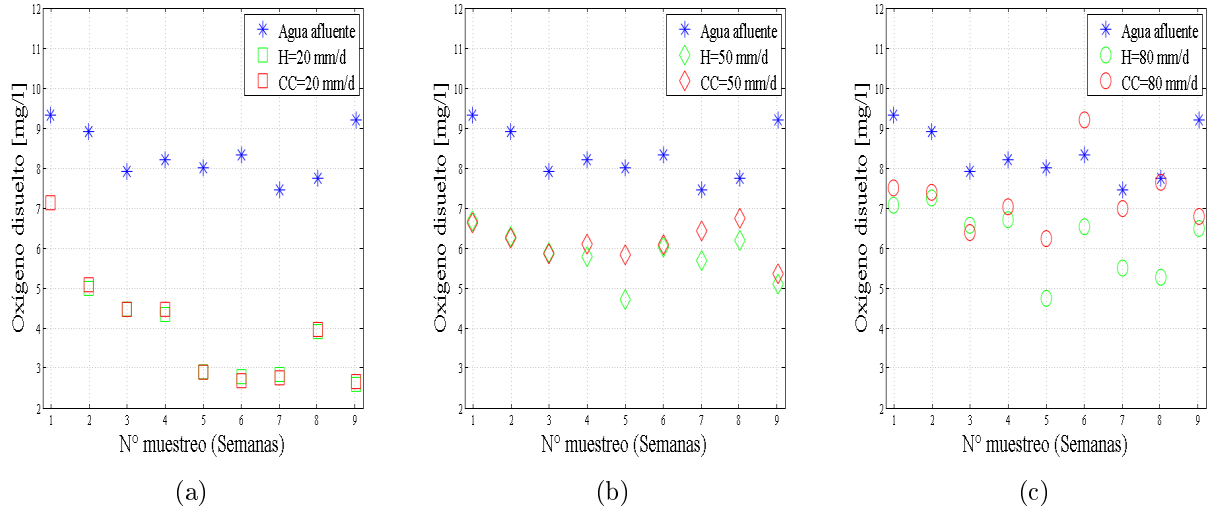


Figura 4.17: Mediciones del oxígeno disuelto para la primera etapa según carga superficial, 20 mm/d (a), 50 mm/d (b) y 80 mm/d (c).

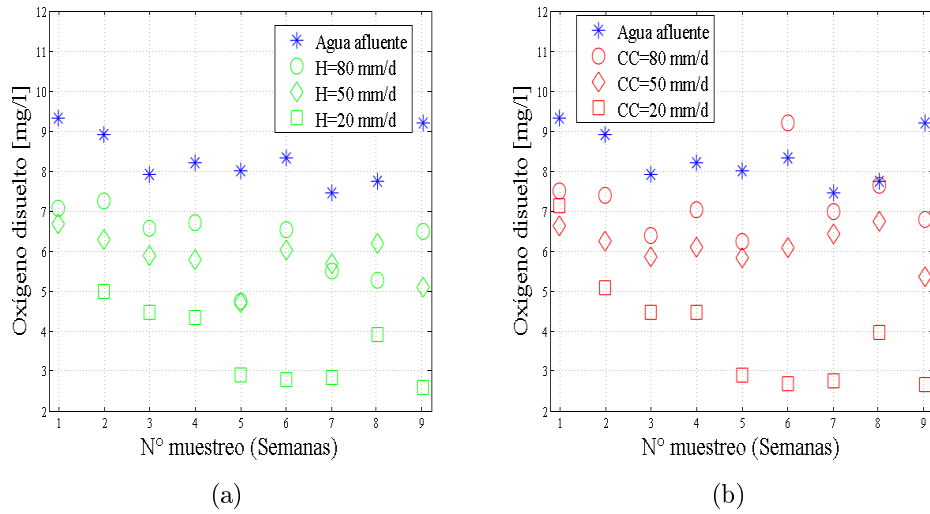


Figura 4.18: Mediciones del oxígeno disuelto para la primera etapa, celdas vegetadas (a) y celdas de control (b).

En la Figura 4.19 y Figura 4.20 se presentan los valores del oxígeno disuelto obtenidos para la segunda etapa de operación del sistema.

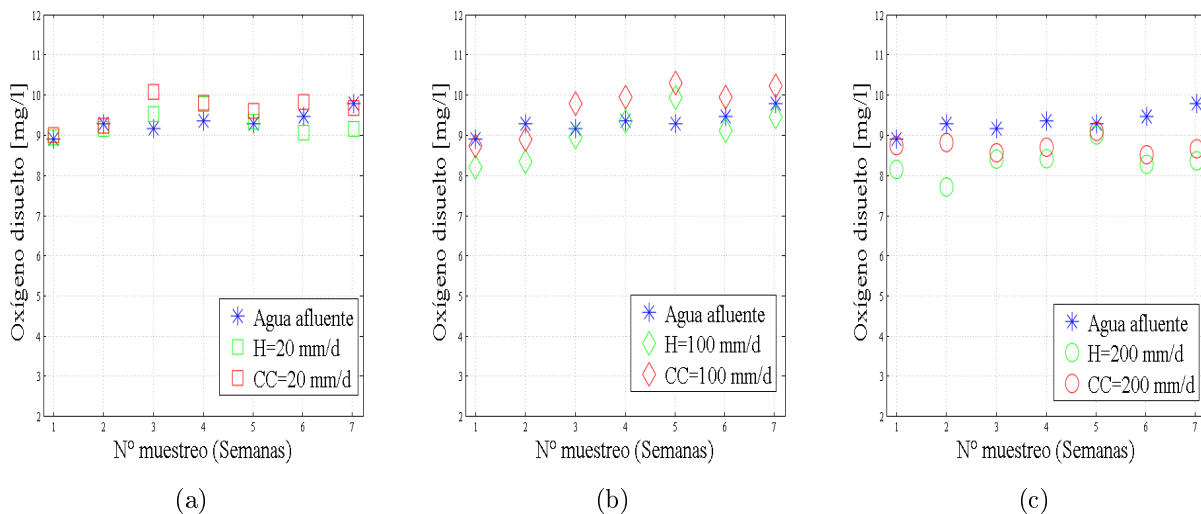


Figura 4.19: Mediciones del oxígeno disuelto para la segunda etapa según carga superficial, 20 mm/d (a), 100 mm/d (b) y 200 mm/d (c).

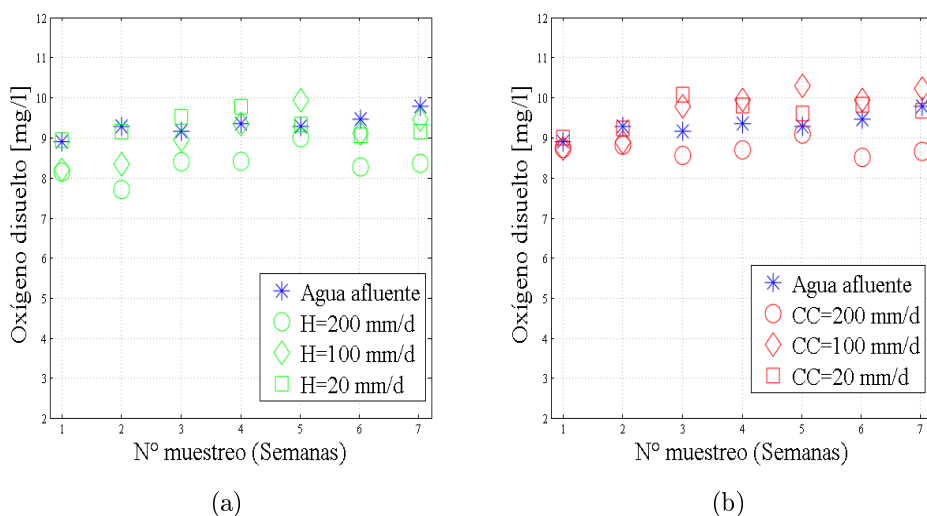


Figura 4.20: Mediciones del oxígeno disuelto para la segunda etapa, celdas vegetadas (a) y celdas de control (b).

De la Figura 4.17 para la etapa 1 que corresponde al periodo de primavera - verano se observa relevancia de la vegetación en el oxígeno disuelto para las cargas mayores, 50 y 80 mm/d desde la semana 5 de iniciada la operación del sistema. En la Figura 4.18 se observa claramente el efecto de la carga superficial en los valores obtenidos de oxígeno disuelto, ya que a mayor carga superficial el flujo tiene menor tiempo de contacto en el sistema y por ende el oxígeno disuelto es mayor en él. Por otro lado, en la Figura 4.19 se observa que el oxígeno disuelto es levemente mayor en las celdas de control, no siendo relevante la vegetación para estas dimensiones. Asimismo, en la Figura 4.20 las condiciones en todas las celdas son aeróbicas, fluctuando entre 8-10 mg/l y no cumpliendo con la tendencia observada en la etapa 1.

4.1.2. Efecto de la vegetación y carga superficial en la remoción de contaminantes

Arsénico

Para la primera etapa, la remoción de As fue superior al 99,9% independiente de la carga superficial y de la vegetación, llegando a ser las concentraciones menores al límite de detección (0,001 mg/l) en la mayoría de los muestreos analizados, como se observa en las Tablas A.1, A.2 y A.3 del Anexo A.1.

Para la etapa 2 estas concentraciones aumentan, no obstante siguen siendo bajas ($<10^{-1}$ mg/l) como se observa en Figura 4.21.

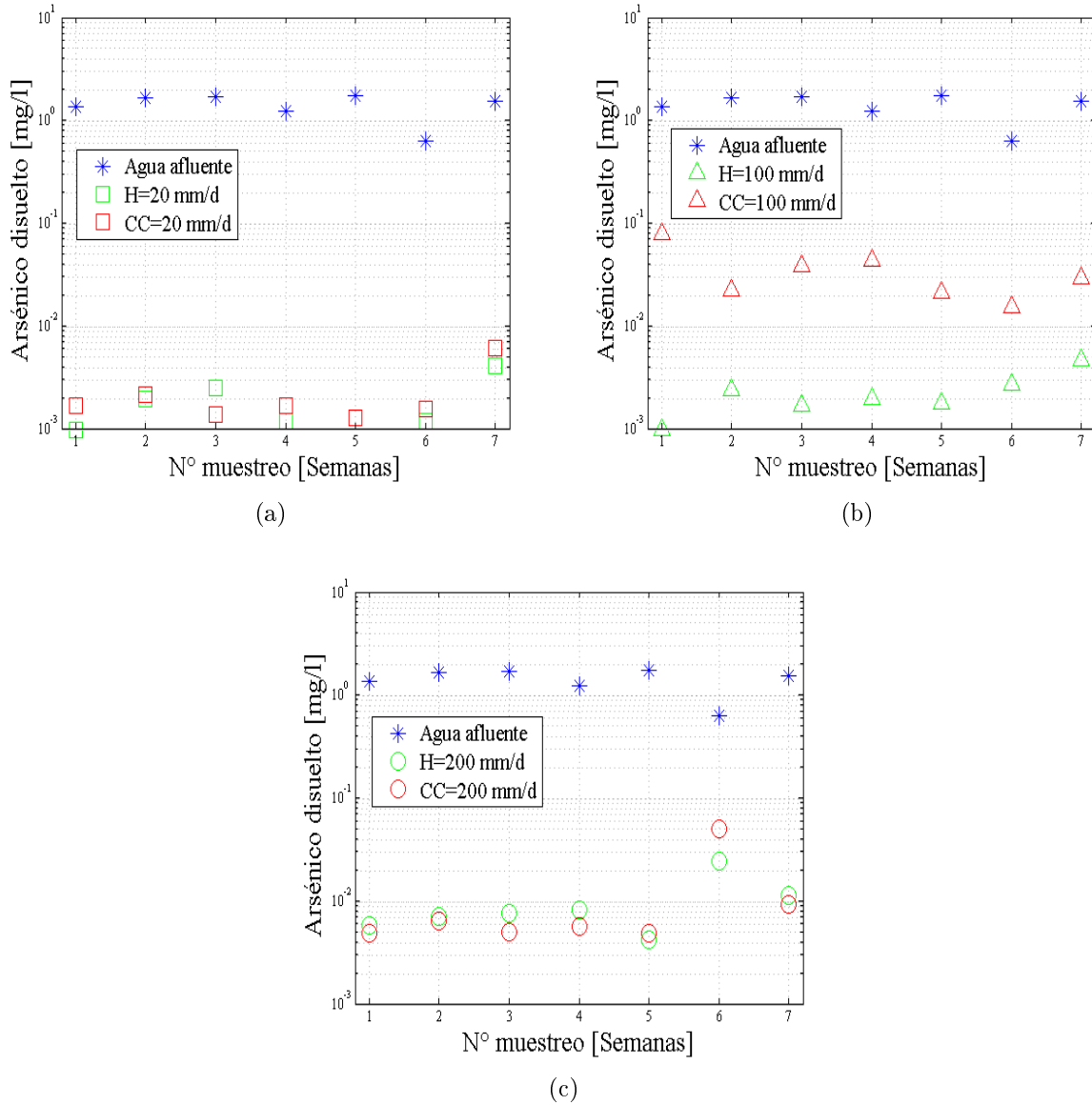


Figura 4.21: Mediciones del arsénico disuelto para la segunda etapa según carga superficial, 20 mm/d (a), 100 mm/d (b) y 200 mm/d (c).

En la Figura 4.21 se aprecia el efecto de la vegetación para las cargas superficiales menores, de 20 y 100 mm/d, donde en ésta última carga se aprecia más la diferencia debido a las mayores concentraciones efluentes de arsénico en la celda de control. Para la carga superficial de 200 mm/d no se observa el mismo comportamiento ya que las mediciones entre celda vegetada y celda de control son muy similares y no siguió una tendencia durante el periodo de operación.

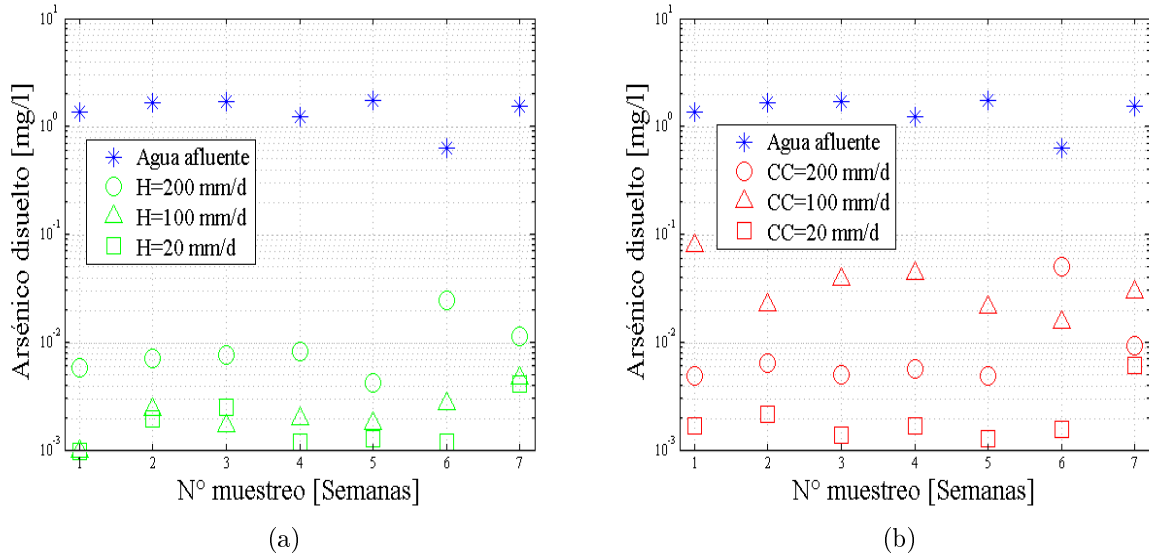


Figura 4.22: Mediciones del arsénico disuelto para la segunda etapa, celdas vegetadas (a) y celdas de control (b).

En la Figura 4.22 (a) se observa que existe una relación entre la carga superficial para las celdas vegetadas, siendo mayor la remoción en la carga menor correspondiente a la de 20 mm/d. En la Figura 4.22 (b) para las celdas de control se observa el mismo efecto, es decir, la mayor remoción ocurre para la carga superficial menor de 20 mm/d.

Hierro

En la Figura 4.23 y Figura 4.24 se presentan las mediciones de la concentración de hierro obtenidos para la primera etapa. En la Figura 4.23 según carga superficial para analizar el efecto de la vegetación, mientras que en la Figura 4.24 para analizar el efecto de la carga superficial.

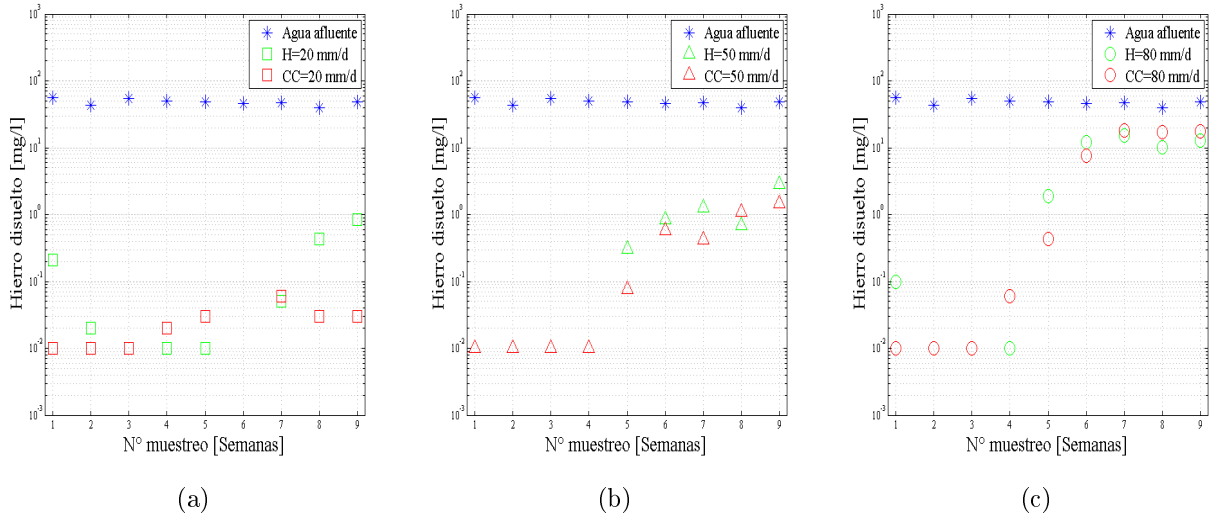


Figura 4.23: Mediciones de la concentración de hierro disuelto para la primera etapa según carga superficial, 20 mm/d (a), 50 mm/d (b) y 80 mm/d (c).

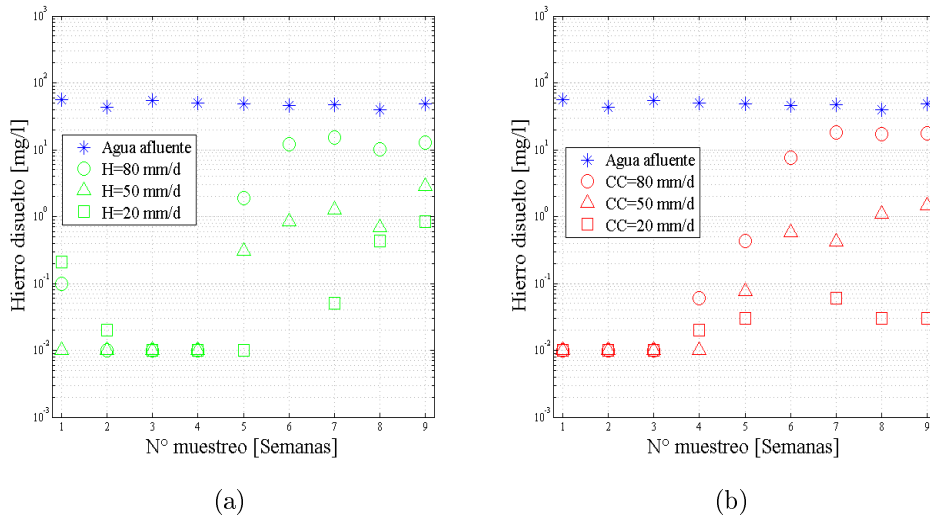


Figura 4.24: Mediciones de la concentración de hierro disuelto para la primera etapa, celdas vegetadas (a) y celdas de control (b).

De la Figura 4.23 no se observa una tendencia con respecto a la presencia de la vegetación para la etapa 1. Con respecto a la carga superficial, de la Figura 4.24 se extrae que el hierro está relacionado con el periodo de operación del sistema y con la carga superficial, hasta la semana 4 las remociones de hierro son independientes de la carga. No obstante, a partir de la semana 4 para las celdas de control y de la semana 5 para las celdas vegetadas, a mayor carga superficial menor concentración de Fe ya que la carga de 20 mm/d presenta mayores remociones de hierro, mientras que la carga superficial mayor (80 mm/d) presenta menores remociones.

En la Figura 4.29 y Figura 4.30 se presentan las mediciones de la concentración de hierro obtenidos para la segunda etapa de operación del sistema.

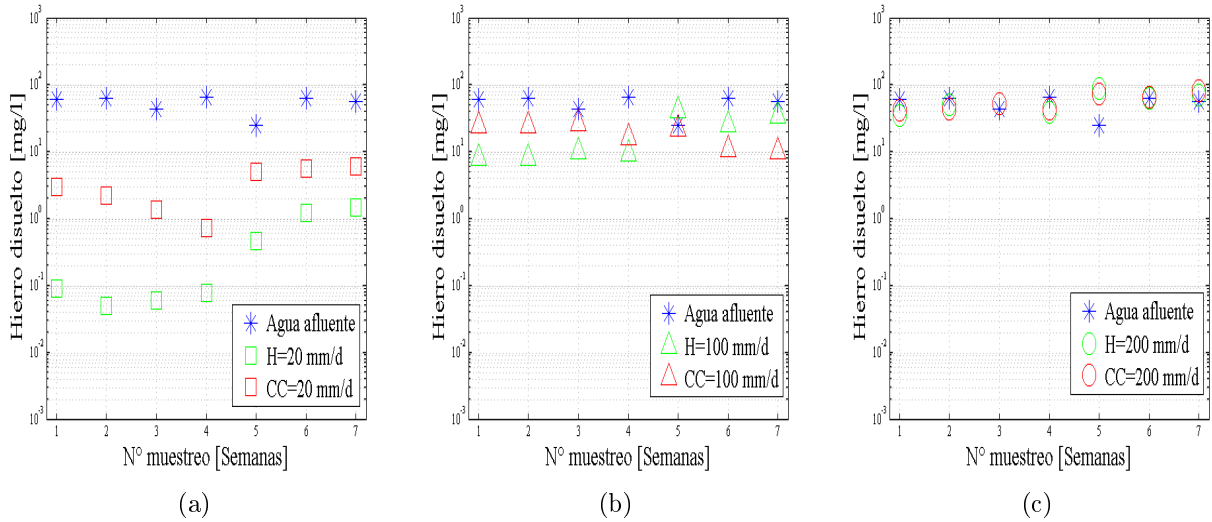


Figura 4.25: Mediciones del hierro disuelto para la segunda etapa según carga superficial, 20 mm/d (a), 100 mm/d (b) y 200 mm/d (c).

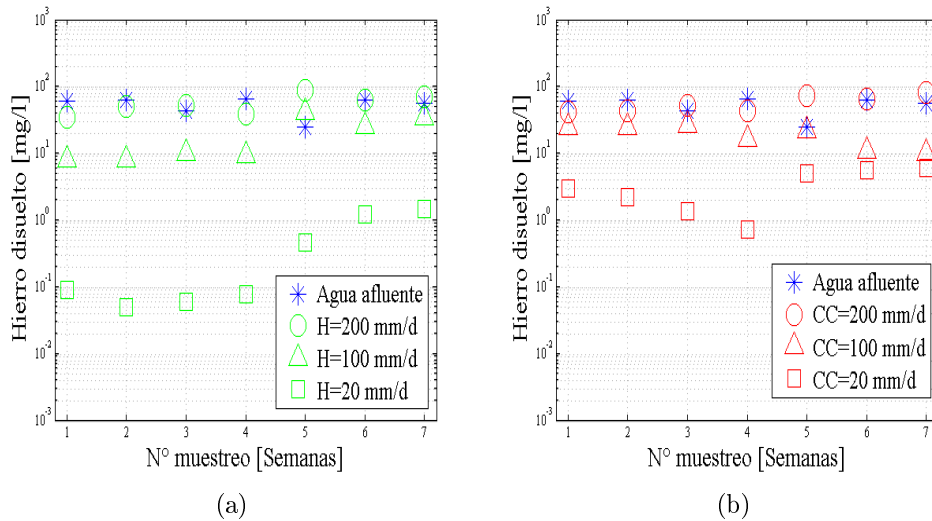


Figura 4.26: Valores del hierro disuelto para la segunda etapa, celdas vegetadas (a) y celdas de control (b).

En la Figura 4.25 (a) se observa el efecto de la vegetación en la remoción de hierro para la carga de 20 mm/d, por lo tanto, es importante el tiempo de retención del sistema para identificar el efecto de ésta. Con respecto a la carga superficial para la etapa 2, en la Figura 4.26 se observa que el mismo comportamiento obtenido para la etapa 1. La remoción de hierro está relacionado con la carga superficial, siendo mayores las remociones para la carga superficial menor, es decir, para las celdas con mayor tiempo de retención.

Sulfato

En la Figura 4.27 y Figura 4.28 se presentan los resultados de la concentración de sulfato obtenidos para la primera etapa.

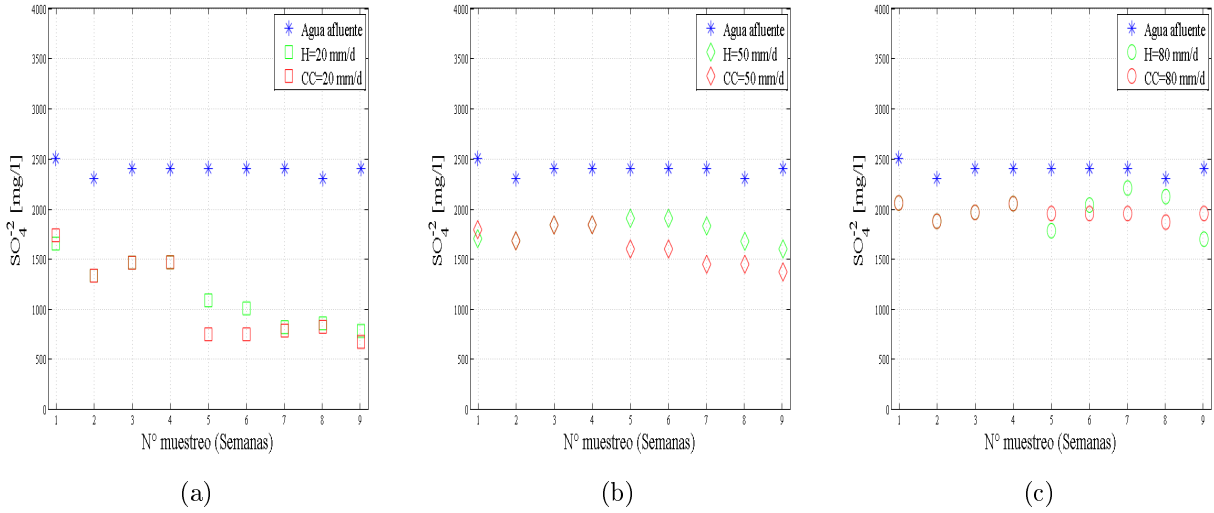


Figura 4.27: Mediciones de la concentración de sulfato para la primera etapa según carga superficial, 20 mm/d (a), 50 mm/d (b) y 80 mm/d (c).

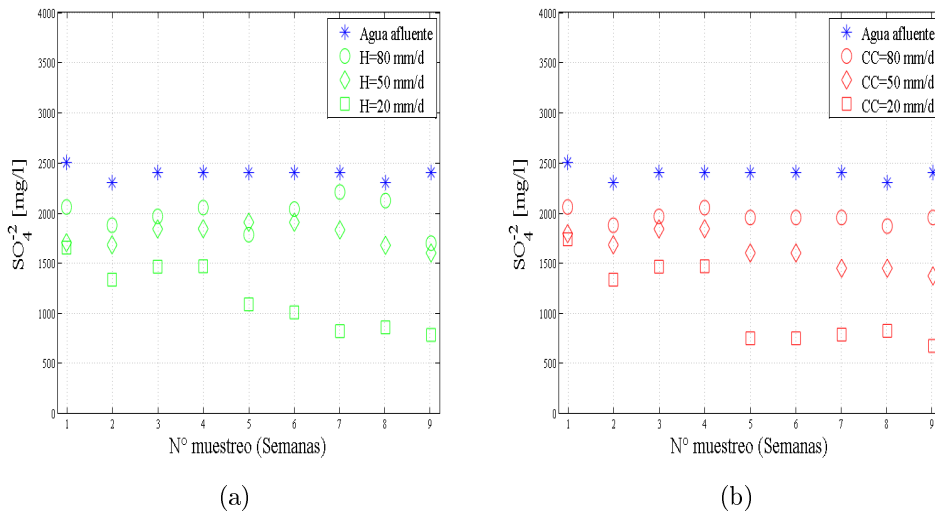


Figura 4.28: Mediciones de la concentración de sulfato para la primera etapa, celdas vegetadas (a) y celdas de control (b).

De la Figura 4.27 no se observa el efecto de la vegetación en la remoción de sulfato, de hecho aumenta levemente la concentración efluente de sulfato a partir de la semana 5, lo que queda explicado debido a que el principal mecanismo de remoción de sulfato en estas condiciones es mediante la precipitación con Ca^{+2} , formando precipitados de $CaSO_4$.

De la Figura 4.28 se visualiza que la remoción de sulfato aumenta para las cargas superficiales menores al estar más tiempo en contacto con el medio de soporte, por lo que se demuestra que la precipitación es un proceso lento.

En la Figura 4.29 y Figura 4.30 se presentan los resultados de la concentración de sulfato obtenidos para la segunda etapa de operación del sistema.

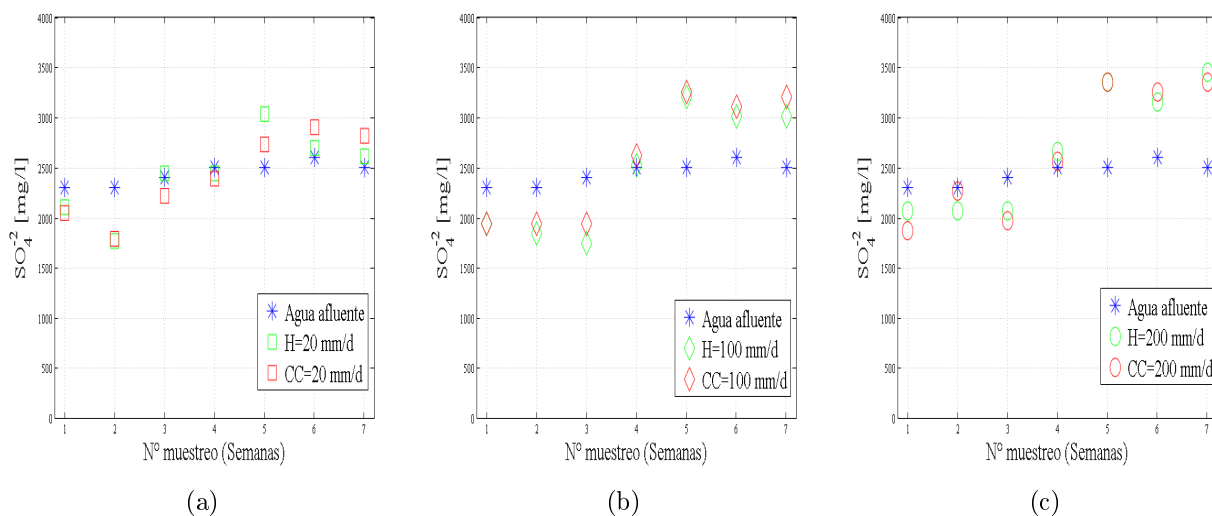


Figura 4.29: Mediciones de la concentración de sulfato para la segunda etapa según carga superficial, 20 mm/d (a), 100 mm/d (b) y 200 mm/d (c).

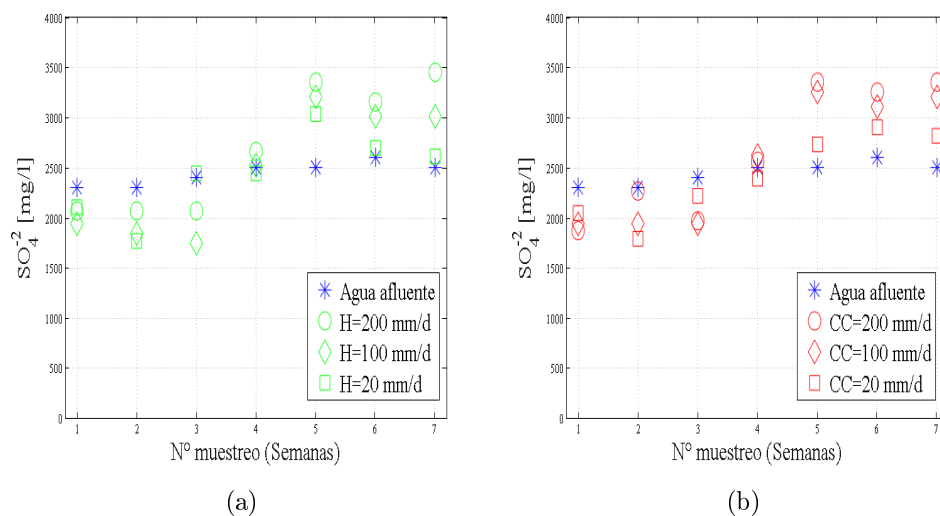


Figura 4.30: Mediciones de la concentración de sulfato para la segunda etapa, celdas vegetadas (a) y celdas de control (b).

De la Figura 4.29 al igual que para la etapa 1 no se observa el efecto de la vegetación en la remoción de sulfato. Asimismo, de la Figura 4.30 se extrae que la remoción de sulfato

aumenta para las cargas superficiales menores, pero además se observa que con el tiempo de operación del sistema la remoción disminuye llegando en las últimas 3 semanas de operación a ser mayor a la concentración afluente, debido a la capacidad limitada de la zeolita de realizar intercambio iónico y a la disminución de las zonas de precipitación.

4.2. Relación entre la concentración de hierro y pH

Se estudió la relación entre la concentración de hierro y pH dado que de la literatura se extrae que a mayor pH el hierro tiende a precipitar, como se presentó en el diagrama pE-pH (Figura 2.4). Con los resultados obtenidos se identificó una relación entre la concentración de Fe y el pH a la salida del sistema para la etapa 1 presentada en la Figura 2.4 (a). Esta Figura muestra como la concentración de Fe aumenta cuando el pH disminuye, de donde se observa que las altas concentraciones de Fe fueron detectadas a pH ácido ($\text{pH} < 5$). Esto ocurre debido a que a pH básico, el Fe tiende a precipitar en forma de hidróxidos de hierro ($\text{Fe}(\text{OH})_2$ y $\text{Fe}(\text{OH})_3$) quedando retenido en el medio de soporte. Por este motivo, las mayores remociones de Fe fueron durante el primer mes de operación del sistema, en la etapa 1 (Figura 4.31 (a)), debido a que la zeolita aumentó el pH hasta en 5 unidades en este periodo. Adicionalmente, se observa en la Figura 4.31 (a) una relación entre la carga superficial y la remoción de Fe, donde a mayor carga la remoción de Fe disminuye.

En la Figura 4.31 (b) se muestra una mayor remoción de Fe para la carga superficial de 20 mm/d con presencia de vegetación, indicando que la remoción realizada por la planta (*uptake*) es un proceso lento, requiere mayores tiempos de retención.

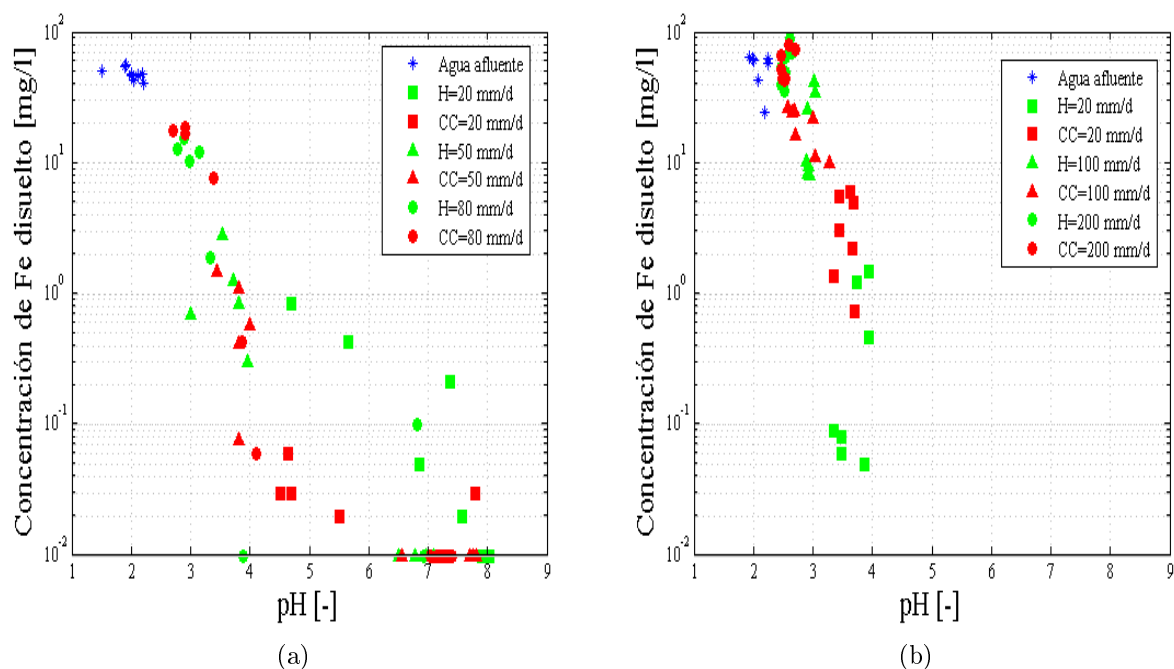


Figura 4.31: Relación entre el pH y la concentración de hierro disuelto, según carga superficial. En (a) los resultados de la etapa 1, en (b) los resultados de la etapa 2.

4.3. Otros cambios observados

Durante la operación del sistema se detectaron cambios visuales en todos los tipos de tratamiento en la superficie de las celdas, tanto en los humedales como en las celdas de control. La Figura 4.32 muestra los sólidos formados en las celdas para la carga superficial de 20 mm/d, la Figura 4.33 los cambios para la carga superficial de 100 mm/d, y la Figura 4.34 para la carga superficial de 200 mm/d.

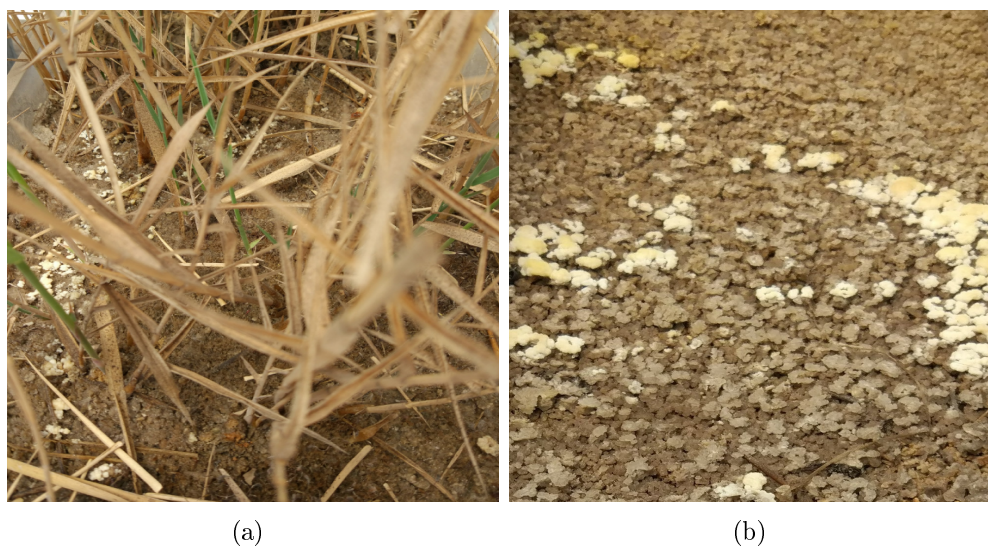


Figura 4.32: Sólidos formados en la superficie de las celdas de carga superficial 20 mm/d, humedal (a) y celda de control (b).

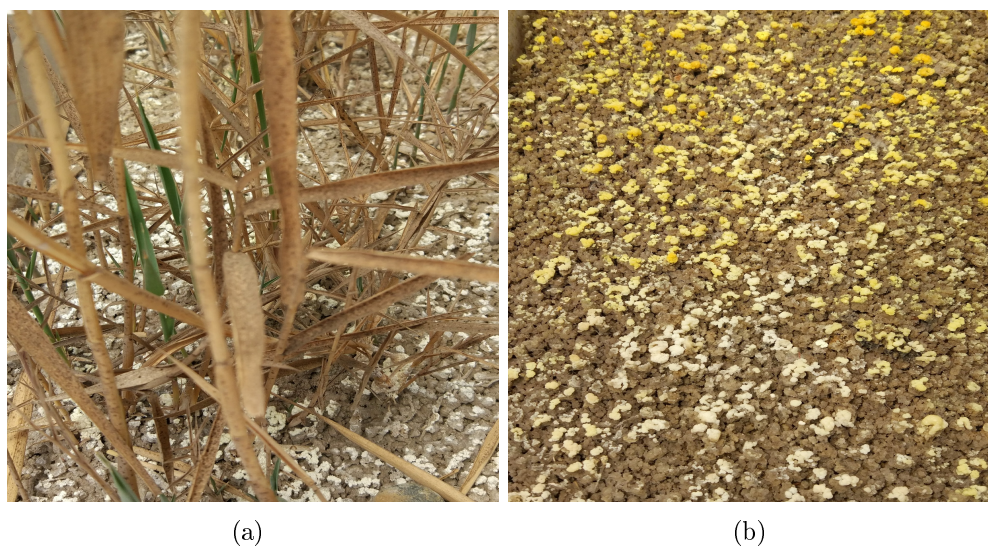


Figura 4.33: Sólidos formados en la superficie de las celdas de carga superficial 100 mm/d, humedal (a) y celda de control (b).

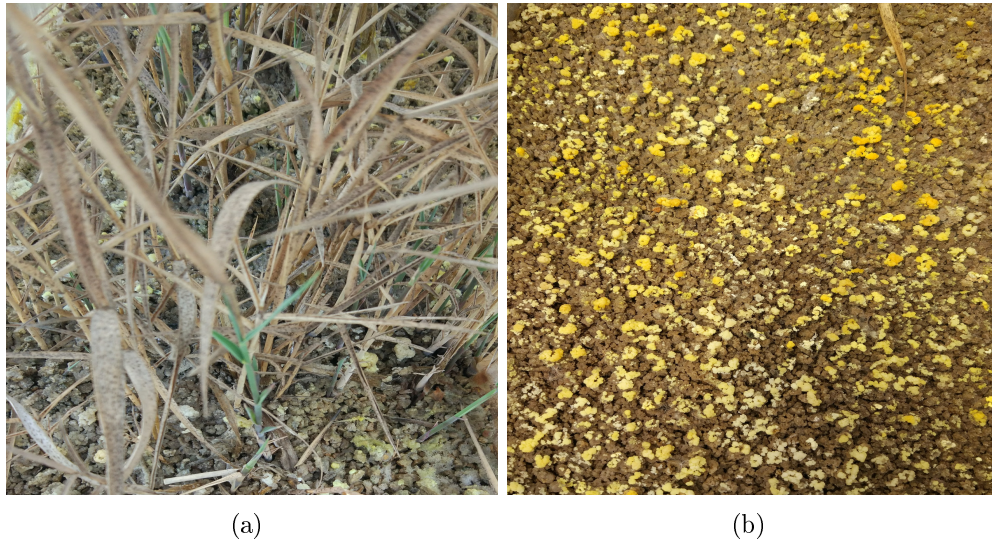


Figura 4.34: Sólidos formados en la superficie de las celdas de carga superficial 200 mm/d, humedal (a) y celda de control (b).

4.4. Pruebas de trazador

Se presentan los resultados de las 6 pruebas de trazador realizadas, junto con la fracción de masa acumulada de Br^- a la salida del humedal.

En la Figura 4.35 se presenta la curva de concentración v/s tiempo para las celdas con carga superficial 20 mm/día. En la Figura 4.36 se observa la curva de masa acumulada para el humedal y celda de control.

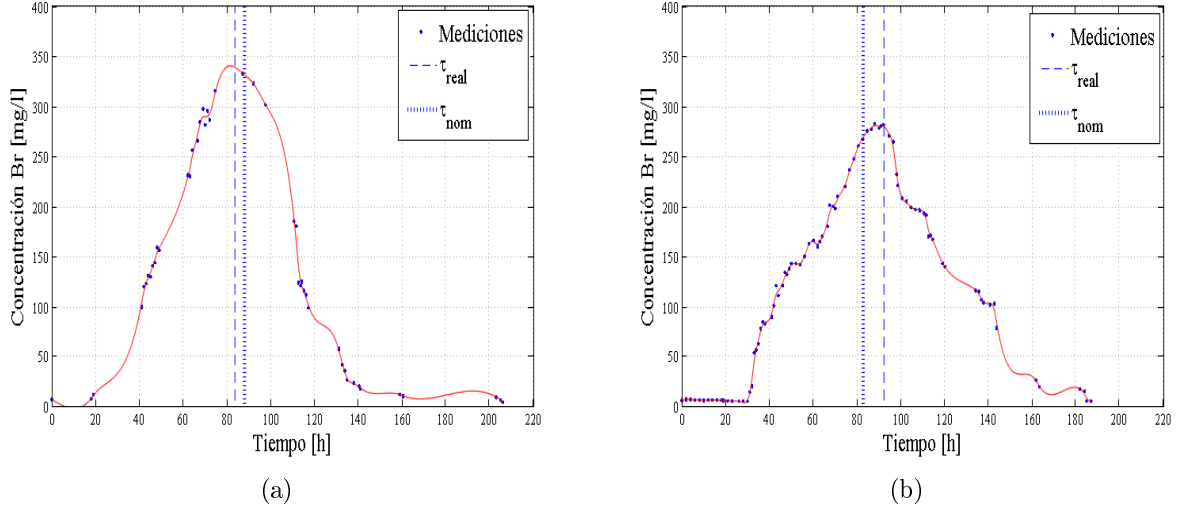


Figura 4.35: Prueba de trazador para celdas con carga superficial de 20 mm/d, humedal donde $\tau_{nom} = 87,88$ h y $\tau_{real} = 83,52$ h (a) y celda de control donde $\tau_{nom} = 82,71$ h y $\tau_{real} = 92,22$ h (b).

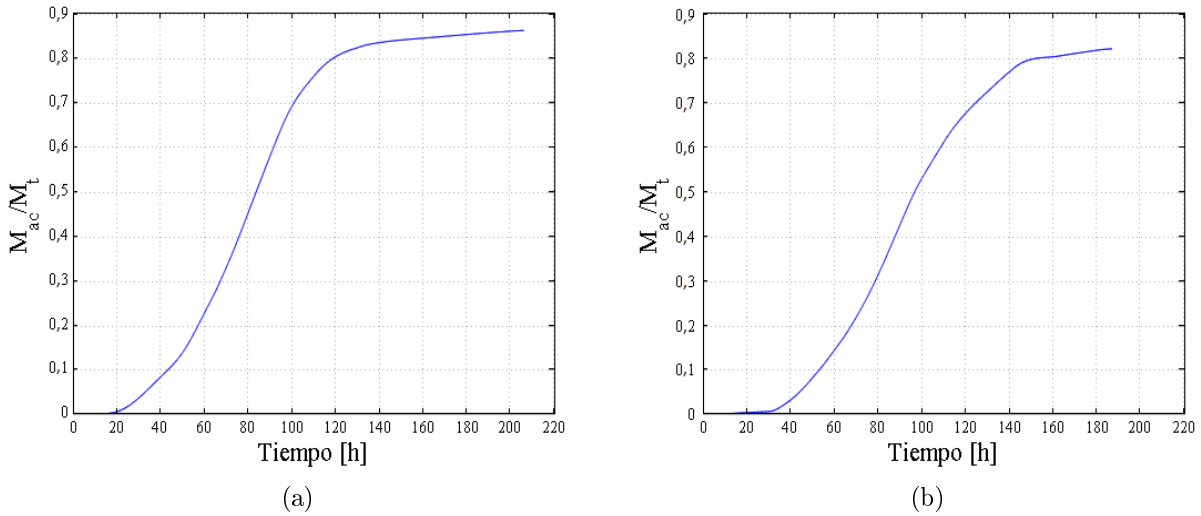


Figura 4.36: Masa acumulada para celdas con carga superficial de 20 mm/d, humedal (a) y celda de control (b).

De la Figura 4.35 se observa que la distribución de los tiempos de retención para la celda vegetada presenta un *peak* mayor con respecto a la celda de control, lo que ayuda a que el τ_{real} en el humedal sea menor al τ_{nom} para la celda vegetada (a), esto se debe a que las raíces en el humedal generan flujos preferenciales que cambian a medida que crecen las raíces, aumentando el volumen de utilización de la celda. Cabe mencionar que en la celda de control (b), el τ_{real} fue mayor al τ_{nom} en 10 h aprox., lo que indica que existen zonas muertas y de estancamiento del flujo.

Con respecto a la curva de masa acumulada (Figura 4.36), ambas celdas recuperaron entre el 81 - 86 % de la masa inicial inyectada, siendo mayor esta recuperación en el humedal. La recuperación del 80 % de la masa para el humedal ocurrió a las 120 h, mientras que en la celda de control fue 40 h después (160 h).

En la Figura 4.37 se presenta la curva de concentración v/s tiempo para las celdas con carga superficial 100 mm/día. En la Figura 4.38 se presenta la curva de masa acumulada para el humedal y celda de control.

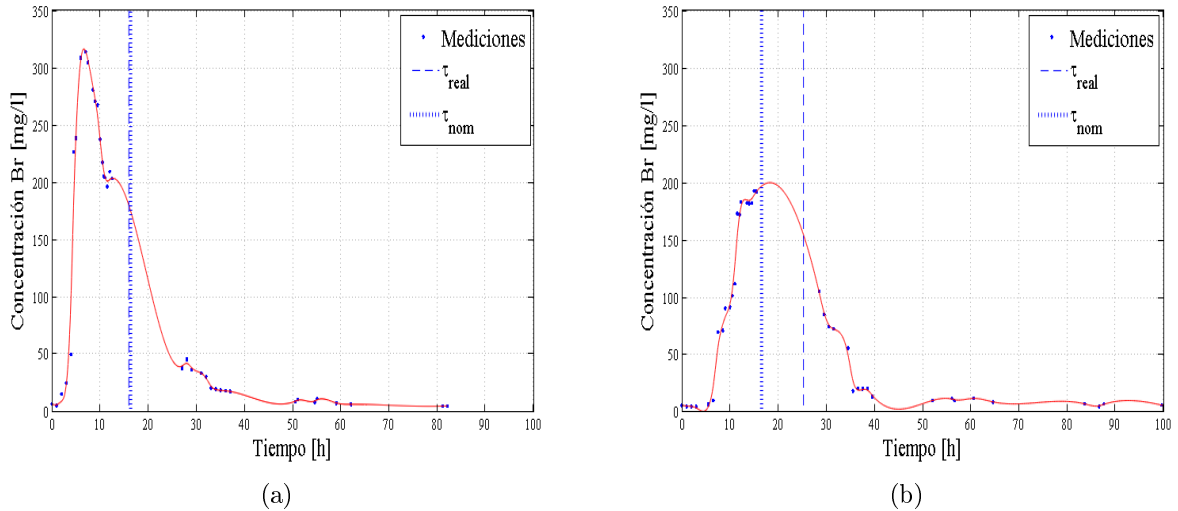


Figura 4.37: Prueba de trazador para celdas con carga superficial de 100 mm/d, humedal donde $\tau_{nom} = 16,35$ h y $\tau_{real} = 15,98$ h (a) y celda de control donde $\tau_{nom} = 16,54$ h y $\tau_{real} = 25,22$ h (b).

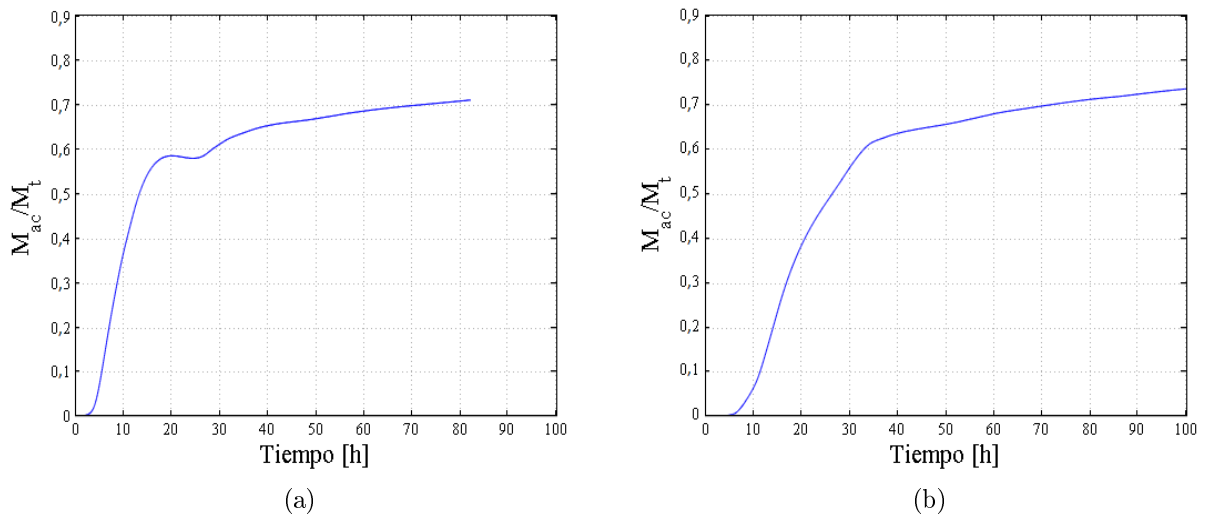


Figura 4.38: Masa acumulada para celdas con carga superficial de 100 mm/d, humedal (a) y celda de control (b).

De la Figura 4.37 para la celda vegetada presenta un *peak* mayor con respecto a la celda de control al igual que para la carga superficial de 20 mm/d (Figura 4.35). Adicionalmente, para la Figura 4.37 (a) el τ_{real} es menor en un 3 % al τ_{nom} , mientras que en la celda de control (Figura 4.37 (b)) el τ_{real} es mayor al τ_{nom} en un 52 %. Por lo tanto, para la carga de 100 mm/d también juega un rol la presencia de vegetación en la distribución de los tiempos de retención, que es menor al comparar con respecto a la carga de 20 mm/d.

Con respecto a la curva de masa acumulada (Figura 4.38), ambas celdas recuperaron entre el 71 - 73 % de la masa inicial inyectada, siendo mayor esta recuperación en la celda de control. No obstante, se aprecia que ambas celdas recuperaron el 70 % de la masa a las 70 h luego de la inyección de la masa.

En la Figura 4.39 se presenta la curva de concentración v/s tiempo para la carga superficial 200 mm/día para el humedal y para la celda de control. En la Figura 4.40 se observa la curva de masa acumulada para ambas celdas.

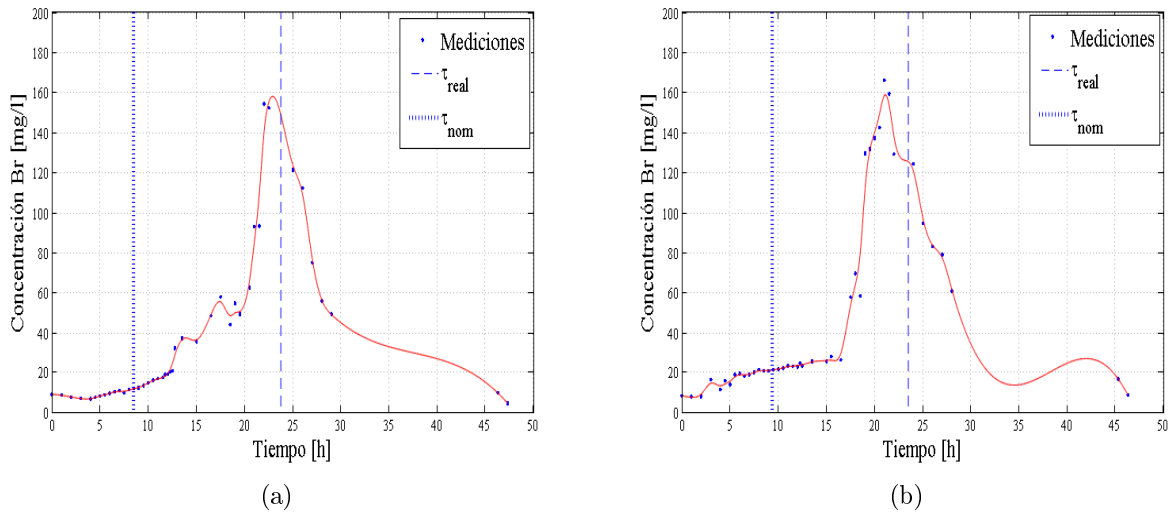


Figura 4.39: Prueba de trazador para celdas con carga superficial de 200 mm/d, humedal donde $\tau_{nom} = 8,47$ h y $\tau_{real} = 23,74$ h (a) y celda de control donde $\tau_{nom} = 9,37$ h y $\tau_{real} = 23,48$ h (b).

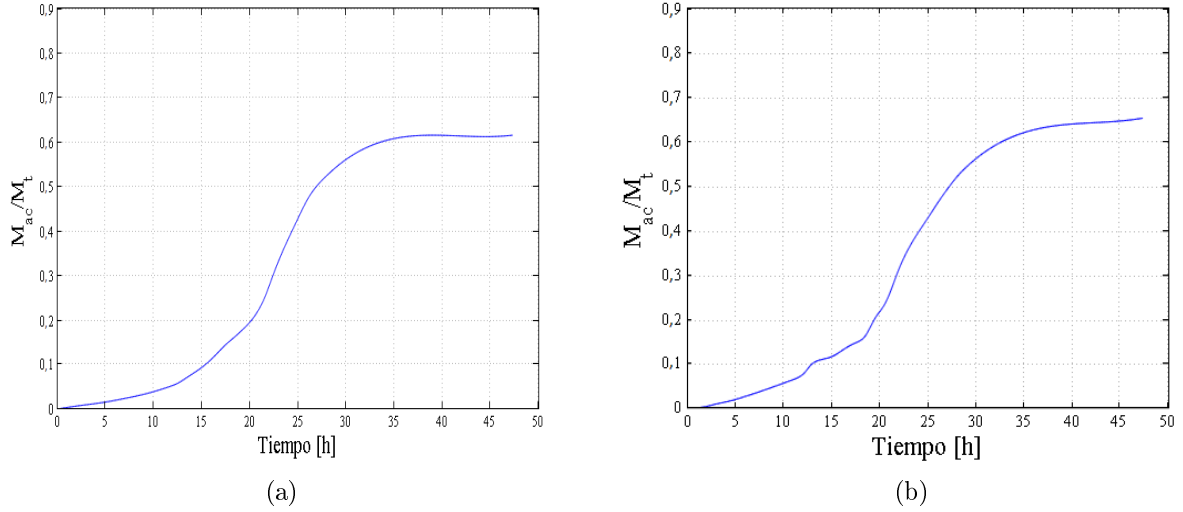


Figura 4.40: Masa acumulada para celdas con carga superficial de 200 mm/d, humedal (a) y celda de control (b).

De la Figura 4.39 se observa que no existen diferencias significativas en la distribución de los tiempos de retención entre la celda con vegetación y la sin vegetación, donde en ambos el tiempo de retención real es cercano a 3 veces el tiempo de retención nominal, lo que indica que en estas celdas las zonas muertas generadas ocupan un volumen importante con respecto al volumen total disponible para el flujo, generando recirculación.

En cuanto a la curva de masa acumulada (Figura 4.40), ambas celdas recuperaron entre el 61 - 65 % de la masa inicial inyectada, siendo mayor esta recuperación en la celda de control.

En la Tabla 4.3 se presenta un resumen de los parámetros obtenidos.

Tabla 4.3: Principales parámetros obtenidos de las pruebas de trazador. H hace referencia al humedal y CC a la celda de control con su carga superficial, 20, 100 y 200 mm/día, respectivamente.

Parámetro	Unidad	H =20	CC=20	H=100	CC=100	H=200	CC=200
$Q_{diseño}$	l/d	2,4	2,4	12,0	12,0	24,0	24,0
Q_{in} promedio	l/d	2,3	2,5	12,4	12,2	23,9	21,6
Q_{out}	l/d	0,7	0,5	10,9	11,0	22,3	20,2
Masa recuperada	%	86,0	81,9	70,9	73,5	61,4	65,2
τ_{nom}	h	87,9	82,7	16,4	16,5	8,5	9,4
τ_{ET}	h	84,2	78,9	15,4	15,6	7,8	8,6
τ_{real}	h	83,5	92,2	16,0	25,2	23,7	23,5
Velocidad efectiva	cm/h	1,2	1,1	6,5	4,1	4,4	4,4
e_v	-	1,0	1,1	1,0	1,5	2,8	2,5
Coef. dispersión	cm ² /h	0,6	1,1	54,8	17,6	9,3	11,0
D	-	0,01	0,03	0,24	0,12	0,06	0,07
Pe	-	67,0	35,4	4,1	8,1	16,3	13,9

Se observa que el tiempo de retención real es menor que el tiempo de retención nominal para las cargas superficiales menores con presencia de vegetación. La diferencia entre el τ_{nom} y τ_{real} para la carga superficial de 20 mm/d es de 5 % para la celda con vegetación, mientras que para la celda de control, el τ_{nom} es menor al τ_{real} en un 12 %. Para la carga superficial de 100 mm/d, la diferencia entre el τ_{nom} y τ_{real} es de 2 % para la celda con vegetación, mientras que para la celda de control, el τ_{nom} es menor al τ_{real} en un 52 %. Por lo tanto, estos resultados indican que el τ_{real} es menor al τ_{nom} para las celdas con vegetación, para cargas superficiales bajas, debido a la presencia de raíces y al crecimiento de éstas, que es un proceso lento.

Para la carga superficial mayor, 200 mm/d el tiempo de retención real es superior al nominal en más de 150 % tanto para la celda vegetada como para la celda de control. En este caso, estas celdas están sobre dimensionadas, existiendo recirculación en las zonas muertas ubicadas principalmente en los extremos de las celdas, que generan estancamiento y donde no ocurren reacciones químicas (Chazarenc *et al.*, 2003).

Usualmente en humedales construidos ocurre lo obtenido para las cargas de 20 y 100 mm/d ($\tau < \tau_{nom}$), debido a que las cargas superficiales típicamente usadas son 20-30 mm/d. Se asocia a la presencia de la vegetación que genera flujos preferenciales, debido a que el crecimiento de raíces a través de la columna de agua y el medio de soporte, mejora los patrones de contacto por cambios de tortuosidad en la dirección de las líneas de flujo (Kadlec & Wallace, 2008; Chazarenc *et al.*, 2003).

Las tasas de recuperación de las pruebas de trazador en todos los casos fue mayor al 60 %, como se observa en la Tabla 4.3, donde fue mayor al 80 % para la carga superficial menor, y menor (61-65 %) para la carga superficial de 200 mm/d. Con esta recuperación de masa se consideran válidas las pruebas (García *et al.*, 2005; Ríos *et al.*, 2009).

Al analizar los números de dispersión obtenidos (0,01-0,24), no se observa una relación directa con la carga superficial, dado que los menores números de dispersión (D) se obtuvieron para la carga menor, de 20 mm/día y para la 200 mm/día, donde, en ambos casos se observó que es menor la dispersión en las celdas con vegetación. Sin embargo, para la carga superficial de 100 mm/d el resultado es opuesto, siendo menor para la celda de control. Fuentealba (2017) obtuvo números de dispersión entre 0,06-0,16, siendo mayores en las celdas con vegetación, tampoco encontró un efecto de carga superficial. Kadlec & Wallace (2008) menciona que los humedales de flujo subsuperficial horizontal son sistemas con bastante dispersión, Drury & Mainzhausen (2000) reportaron (0,14 - 0,15) en HSSF, que indican un alto grado dispersivo.

En cuanto a la eficiencia volumétrica e_v , el rango usual fluctúa entre 0,15 - 1,38, de un promedio de 22 humedales de flujo subsuperficial horizontal, $e_v = 0,83$ (Kadlec & Wallace, 2008). De la Tabla 4.3 se observa que las cargas con mayor eficiencia volumétrica son para la carga superficial de 20 mm/d con una e_v de 1,0 para la celda vegetada y de un 1,1 para la celda de control; le sigue la carga superficial de 100 mm/d con una e_v de 1,0 para el humedal, mientras que la celda de control obtuvo un 1,5. Por lo tanto, esta estimación indica que la mayor eficiencia se obtiene para las menores cargas superficiales con presencia de vegetación, como ya se había corroborado con las curvas de concentración v/s tiempo y con las curvas de masa acumulada.

4.4.1. Efecto de la vegetación

Para analizar el efecto de la vegetación, se generan dos curvas adimensionales, la curva de *breakthrough* y la curva de masa acumulada, según carga superficial.

En la Figura 4.41 se presenta la curva de *breakthrough* y la curva de masa acumulada para la carga superficial de 20 mm/día.

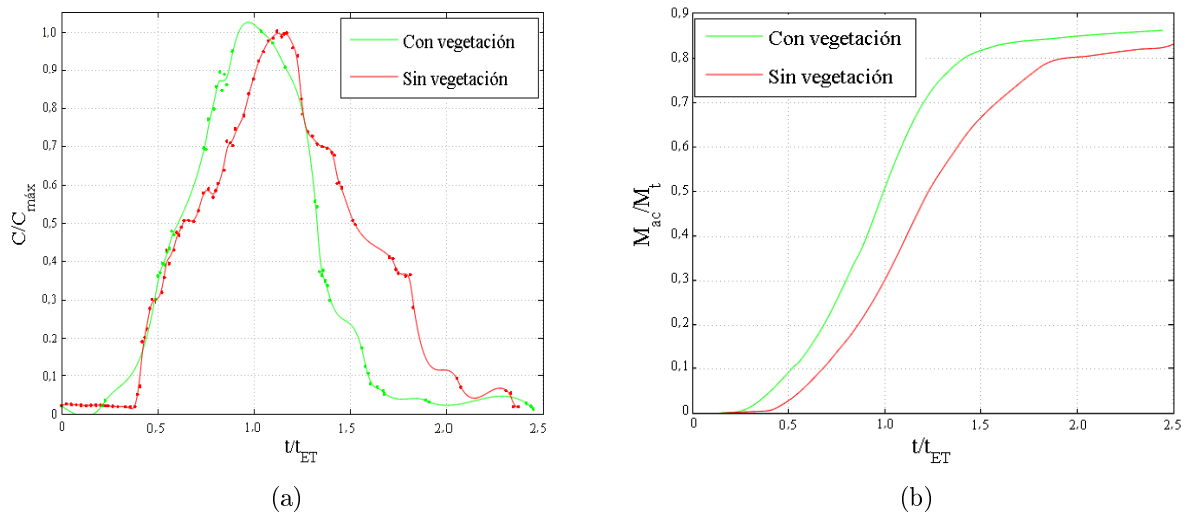


Figura 4.41: Mediciones para la carga superficial de 20 mm/d, curva de *breakthrough* (a) y la curva de masa acumulada (b).

De la Figura 4.41 se observa para la celda con vegetación, la distribución de los tiempos de retención son menores para la carga de 20 mm/d.

En la Figura 4.42 se presenta la curva de *breakthrough* y la curva de masa acumulada de la carga superficial de 100 mm/día.

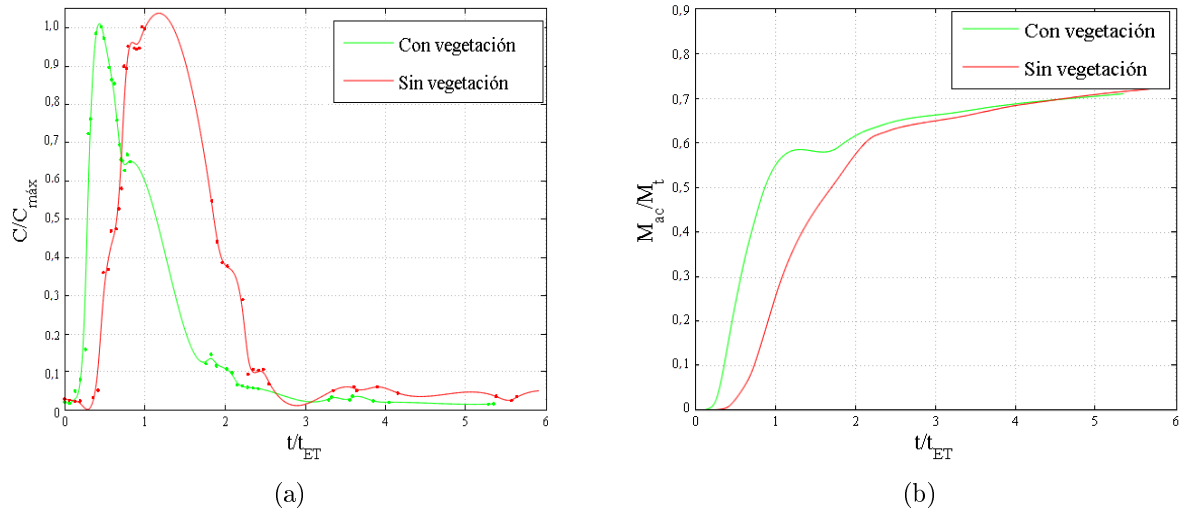


Figura 4.42: Mediciones para la carga superficial de 100 mm/d, curva de *breakthrough* (a) y la curva de masa acumulada (b).

De la Figura 4.42 se observa la misma tendencia que para la carga superficial de 20 mm/d, es decir, con vegetación se obtienen menores tiempos en la distribución de tiempos de retención.

En la Figura 4.43 se presenta la curva de *breakthrough* y la curva de masa acumulada de la carga superficial de 200 mm/día.

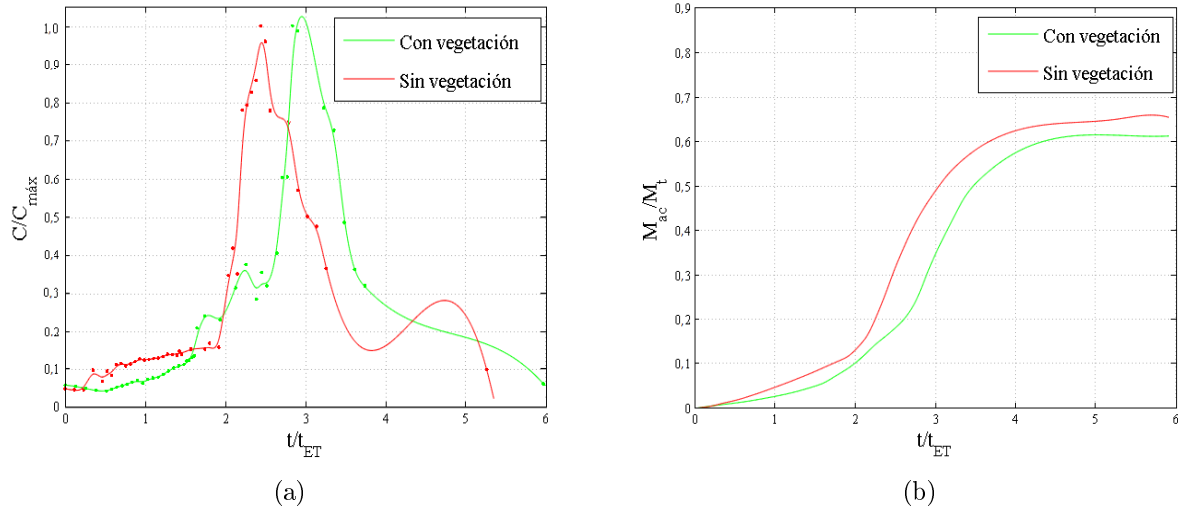


Figura 4.43: Mediciones para la carga superficial de 200 mm/d, curva de *breakthrough* (a) y la curva de masa acumulada (b).

De la Figura 4.43 para la carga superficial de 200 mm/d se observa el efecto contrario, que los tiempos son menores para la celda de control, lo que indica que para cargas altas (200 mm/d) aumentan las zonas muertas y el estancamiento del flujo y la presencia de vegetación para esta carga no ayuda a mejorar los patrones de contacto.

4.4.2. Efecto de la carga superficial

Para analizar el efecto de la carga superficial, se generan dos curvas adimensionales, la curva de *breakthrough* y la curva de masa acumulada, para las cargas superficiales con vegetación (humedales) y las sin vegetación (celdas de control).

En la Figura 4.44 se presenta la curva de *breakthrough* y la curva de masa acumulada para los humedales.

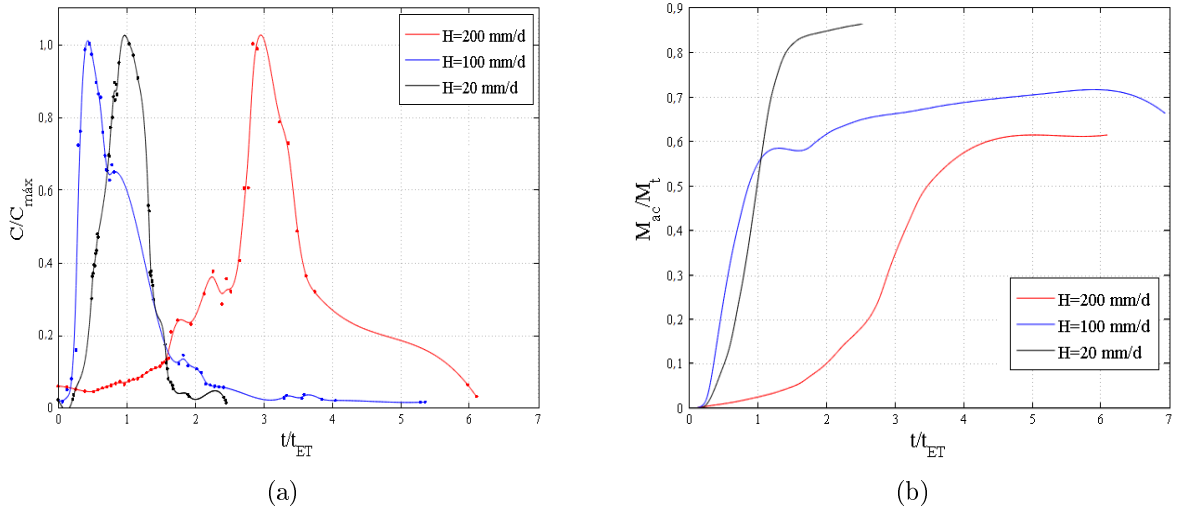


Figura 4.44: Mediciones para las celdas vegetadas, curva de *breakthrough* (a) y la curva de masa acumulada (b).

De la Figura 4.44 (b) se observa como la curva de masa acumulada para la carga superficial de 200 mm/día está desplazada hacia la derecha con respecto a las cargas superficiales de 100 y 20 mm/d. Esta carga superficial de 200 mm/d es la que recupera menor masa con respecto a las otras dos cargas. Al comparar entre las cargas superficiales de 20 y 100 mm/día, antes del 55 % de la masa acumulada normalizada, la distribución de los tiempos de retención son menores para la carga de 100 mm/día, no obstante, para valores mayores al 60 %, la distribución de los tiempos de retención son menores para la menor carga, 20 mm/día. No obstante, la recuperación del 80 % de la masa la realiza la carga superficial de 20 mm/d antes, mientras que la de 100 mm/d llega a un 70 %.

En la Figura 4.45 se presenta la curva de *breakthrough* y la curva de masa acumulada para las celdas de control.

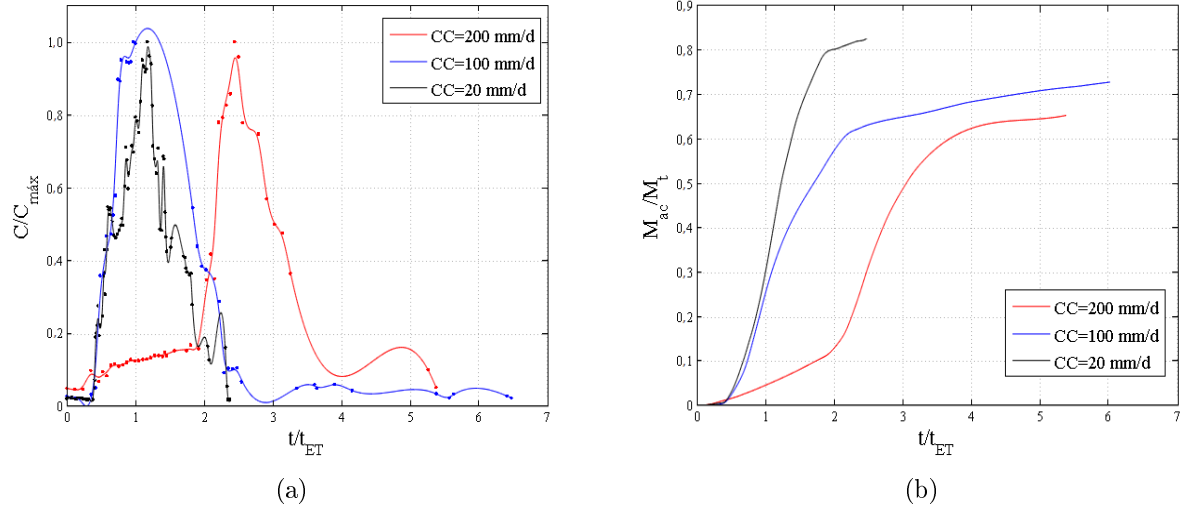


Figura 4.45: Mediciones para las celdas de control, curva de *breakthrough* (a) y la curva de masa acumulada (b).

De la Figura 4.45 se observa que la distribución de los tiempos de retención es menor para las cargas superficiales menores, siendo menor para la carga superficial de 20 mm/d, luego sigue la carga de 100 mm/d y por último la carga superficial mayor de 200 mm/d.

4.5. Comparación con otros estudios

En la Tabla 4.4 se presenta una comparación entre estudios previos realizados que han removido As en humedales construidos, para distintas concentraciones afluentes, dimensiones y carga superficial (desde 9,6 a 200 mm/d) y se compara con los resultados obtenidos en la etapa 1 de este trabajo.

Tabla 4.4: Tabla comparativa de experiencias previas que utilizaron humedales construidos para la remoción de As y Fe desde agua ácida.

	Unidad	Lizama A. et al (2014)	Henry (2015)	Jaque(2017)	Fuentealba (2017)			Etapa 1 de este estudio		
As afluente	mg/l	2,6	3,0	2,00	1,1	1,1	1,1	1,3	1,3	1,3
Fe afluente	mg/l	97	100	60	51	51	51	48	48	48
Largo medio	mm	435	350	1300	500	500	500	500	500	500
Ancho	mm	200	150	500	200	200	200	200	200	200
Profundidad	mm	600	120	280	150	150	150	150	150	150
Carga superficial	mm/d	30	9,6	20	20	50	80	20	50	80
Qe	l/d	3,6	0,5	19	2,4	6,0	9,6	2,4	6,0	9,6
Remoción As	%	>99,8	>98,9	>98,2	>99,8	>99,8	>99,9	>99,8	>99,9	>99,9
Tiempo de operación	semanas	22	8	16	4	4	4	5	5	5

De la Figura 4.4 se concluye que la remoción de As fue $>98,2\%$ en todos los casos, demostrando la efectividad de estos sistemas en remoción de este contaminante. Cabe mencionar que ese $98,2\%$ es para un periodo de operación de 16 semanas, mientras que Lizama

et al. (2014) obtuvo remociones $>99,8\%$ para 22 semanas de operación, por lo tanto, este porcentaje no depende solamente del tiempo de operación del sistema, sino que habría que analizar cada uno de los parámetros de diseño. Particularmente, en la etapa 1 de este estudio las remociones son $>99,8\%$ independiente de la carga superficial para 5 semanas de operación, donde si se compara con los resultados obtenidos por Fuentealba (2017) para el mismo sistema, con las mismas características, las remociones promedio se mantuvieron e incluso aumentaron.

En la Tabla 4.5 se presenta una comparación entre las remociones obtenidas para el As y Fe por Fuentealba (2017), para las cargas de 20, 50 y 80 mm/d y los presentados en este trabajo en la etapa 2, correspondiente a las cargas superficiales de 20, 100 y 200 mm/d.

Tabla 4.5: Tabla comparativa de los resultados obtenidos por Fuentealba (2017) y los presentados en este trabajo para la etapa 2.

	Unidad	Fuentealba (2017)			Etapa 2 estudio		
As afluente	mg/l	1,1	1,1	1,1	1,4	1,4	1,4
Fe afluente	mg/l	51	51	51	54	54	54
Largo medio	mm	500	500	500	500	500	500
Ancho	mm	200	200	200	200	200	200
Profundidad	mm	150	150	150	150	150	150
Carga superficial	mm/d	20	50	80	20	100	200
Q_{in} prom	l/d	2,4	6,0	9,6	2,4	12	24
τ	d	3,0	1,4	0,8	3,5	0,7	0,99
Remoción prom As	%	99,8	99,8	99,9	99,9	99,8	99,3
Remoción prom Fe	%	$>99,9$	99,8	99,8	99,1	63,9	-6,4
Tiempo de operación	semanas	4	4	4	7	7	7

De la Tabla 4.5 se observa que las remociones en todas estas experiencias para el As son mayores al 99,2% y para el Fe de 63,9%, sin considerar aquella celda que en promedio no obtuvo remoción (-6,4%). Para el Fe se observa la disminución de la remoción ha medida que aumenta el tiempo de operación del sistema y la carga superficial.

Capítulo 5

Conclusiones y recomendaciones

Se operó de manera satisfactoria un sistema de humedales construidos de flujo sub-superficial horizontal (HSSF) a escala laboratorio, para el tratamiento de agua ácida con altas concentraciones de As y Fe, principalmente, representativa del río Azufre. Se operó una instalación con tres cargas superficiales distintas (20, 50, 80 mm/d y luego 20, 100, 200 mm/d), con la finalidad de obtener una relación entre este parámetro hidráulico y la remoción de As y Fe. Además, se midieron parámetros *in situ* y se cuantificó la remoción de As y Fe, en celdas con y sin vegetación, para analizar el efecto de la planta empleada, *Phragmites australis*. Adicionalmente, se realizaron pruebas de trazador, para analizar el comportamiento hidrodinámico de cada celda, obtener la curva de distribución de los tiempos de retención hidráulicos reales y contrastar con los tiempos de retención nominales, analizar este efecto entre cargas superficiales y entre humedales (con vegetación) y celdas de control (sin vegetación).

5.1. Efecto de la vegetación y de la carga superficial en remoción de As y Fe

La eficiencia promedio de remoción de As en todas las celdas fue superior al 99,0 % para las cargas superficiales de 20, 50 y 80 mm/d, mientras que para las cargas de 100 y 200 mm/d fue superior al 97,5 %.

La remoción de As aumentó para las cargas superficiales menores con vegetación, donde en la etapa 2 se obtuvo un 99,9 % de remoción para la carga superficial de 20 mm/d con vegetación y de 99,8 % para la celda de control. Por lo tanto, la vegetación juega un rol importante en la remoción de As, a pesar de ser esta diferencia porcentual baja, ya que la tendencia durante todo el periodo de operación indicó que se alcanzaban mayores remociones de para las cargas superficiales menores.

Con respecto a la carga superficial en la remoción de As, se obtuvo que a menor carga superficial (20 y 100 mm/d) existe mayor remoción de As, debido a que se tienen mayores tiempos de retención y por ende alcanzan a ocurrir más reacciones en las celdas.

La eficiencia promedio de remoción de Fe en todas las celdas fue superior al 78,9 % para las cargas superficiales de 20, 50 y 80 mm/d, mientras que para la carga de 100 mm/d fue superior al 963,3 % y para la carga superficial de 200 mm/d fue negativa, de -6,9 % para la celda de control y de -6,4 % para la celda vegetada.

La remoción de Fe sólo aumentó para las cargas superficiales menores con vegetación, donde en la etapa 2 se obtuvo un 99,1 % de remoción para la carga superficial de 20 mm/d con vegetación y de 93,6 % para la celda de control. Por lo que no se puede concluir con respecto al efecto de la vegetación en la remoción de Fe.

Con respecto a la carga superficial en la remoción de Fe, los resultados indican que están relacionadas de manera indirecta, dado que a mayor carga superficial, se obtuvo menor remoción de hierro, esto se debe a que el pH efluente en todas las celdas durante el periodo de operación disminuyó gradualmente, siendo mayor este descenso en las cargas superficiales mayores, donde inicialmente la zeolita aumentó el pH a 6 y en el último periodo de operación, el pH efluente fluctuó en torno a 2-3. Por lo tanto, si la zeolita tuviera mayor capacidad para aumentar el pH, la precipitación de Fe como hidróxidos de hierro sería importante durante todo el periodo de operación del sistema.

De los cambios observados en las celdas, los valores de pH, conductividad eléctrica, potencial redox y sulfato están relacionados con la carga superficial. El potencial redox indicó que se tienen condiciones más reductoras en las celdas vegetadas que en las celdas de control para la carga superficial menor (20 mm/d), la conductividad eléctrica disminuyó con respecto al agua afluente en todas las celdas, fue mayor esta disminución en las celdas con carga superficial menor.

Con respecto a la remoción de sulfato, se observó una relación entre la carga superficial y la remoción de éste, donde fue mayor la remoción a menor carga superficial independiente de la presencia de vegetación, al estar más tiempo en contacto con el medio de soporte. Para la primera etapa con una carga superficial de 80 mm/d se obtuvo una remoción promedio de 17,3 % para el humedal y de un 18,0 % para la celda de control, para la carga de 50 mm/d un 25,7 % de remoción para la celda vegetada mientras que para la celda sin vegetación la remoción fue de un 32,0 % y para la carga de 20 mm/d, un 51,2 % de remoción para la celda vegetada, mientras que un 54,4 % para la celda de control. Para la segunda etapa, la remoción de sulfato promedio es negativa o cero, lo que indicó el efecto del tiempo de operación del sistema en la remoción.

5.2. Medición de tiempos de retención mediante pruebas de trazador

El tiempo de retención hidráulico real para las cargas superficiales de 20 y 100 mm/día en las celdas vegetadas, fue menor al nominal y menor al de las celdas de control, esto se atribuye a la presencia de vegetación, donde el crecimiento de raíces mejora los patrones de contacto, al cambiar de tortuosidad en la dirección de las líneas de flujo, aumentando la eficiencia de las celdas.

Para la carga de 200 mm/día el tiempo de retención hidráulico real fue superior al nominal en más de 150 % para las celdas con y sin vegetación. Esto se debe a la existencia de zonas muertas en estas celdas, que generan mayor recirculación y existencia de mayores trayectorias tortuosas, ocasionando un mal comportamiento hidráulico. Lo que no es esperable en humedales, debido a la presencia de raíces.

De las celdas sin vegetación, la distribución de los tiempos de retención fueron menores para las cargas superficiales menores (20 y 100 mm/d).

5.3. Recomendaciones

La instalación experimental construida con material de acrílico, tuvo problemas de filtraciones en las uniones de cada celda, ocasionando en más de una oportunidad la paralización de la operación para solucionar el inconveniente, por lo que se recomienda construir idealmente las celdas sin uniones. Considerar en el diseño dimensiones óptimas para el filtro con grava (sedimentador) que homogeniza el flujo tanto a la entrada como a la salida, ya que las dimensiones usadas (5cm*20cm) ocasionaron inconvenientes al momento de realizar las pruebas de trazador, al no existir una homogeneización de la muestra tomada. Por lo tanto, se optó por modificar la configuración y agregar al medio de la sección (2,5 cm) una placa que separara una zona con grava de una zona sin ella, con la finalidad de forzar a la mezcla homogénea de manera más rápida, mediante agitación continua. Se recomienda que este filtro cuente con una unidad de limpieza, ya que el material retenido quedaba en esta zona, pudiendo afectar también el proceso de mezcla.

Para aumentar el efecto de la vegetación en la remoción mediante *plant uptake*, se recomienda considerar la utilización de plantas hiperacumuladoras, como la *Holcus lanatus* y *Cytisus striatus* para el As, que aumentarían aún más la eficiencia del sistema, no obstante, la *Cytisus striatus* se encuentra en Chile pero es de tendencia termófila, plantas que existen en Chile y que pueden ser usadas en humedales (Tripathi *et al.*, 2007). Adicionalmente, si se quiere diseñar un sistema que sea más eficiente en la remoción de As, se recomienda usar una carga superficial de 20, 50, 80 o 100 mm/día, dado que se observaron mayores remociones y además, diseños más óptimos en cuanto a la eficiencia hidráulica al ser sus tiempos de retención hidráulicos reales menores al nominal.

Dada la capacidad de la zeolita de aumentar el pH, pero que fue por un tiempo acotado (aprox. un mes de operación), afectando considerablemente la remoción de Fe, se recomienda diseñar un sistema mixto y agregar un regulador de pH que aumente éste antes de ingresar a cada unidad, aumentando con esto la precipitación de óxidos de Fe y por ende su remoción y eficiencia del sistema.

Se recomienda determinar la remoción de otros contaminantes presentes en el agua a tratar, como son el Al, Pb, K, Zn, Mg, Mn, Cl, Na y medir junto con la dureza total en laboratorio, la dureza carbonatada, para identificar mediante análisis de concentraciones efluentes, los principales mecanismos de remoción.

Se recomienda operar el sistema hasta que se observe una disminución en la capacidad de remoción de As tal como se observó en este trabajo para el Fe, y así poder determinar la vida útil del sistema, en función de la presencia de vegetación y carga superficial.

Como continuación a este trabajo, se recomienda el análisis mediante técnicas del medio de soporte (*sequential extraction procedure* (SEP) y *scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectroscopy* (SEM-EDS)) del medio de soporte con la finalidad de cuantificar los elementos presentes en la fase sólida. Además, realizar un análisis para determinar cuanto removió la *Phragmites australis* con respecto a la remoción total obtenida y entender los procesos que realiza esta planta bajo estas condiciones, es decir, si el efecto es directo, mediante incorporación y posterior traslocación, o indirecto, donde las raíces generaron condiciones aeróbicas en la rizosfera (de las diferencias observadas en el potencial redox para la carga superficial de 20 mm/d) .

Realizar estudios experimentales para analizar otros parámetros que afectan la remoción de contaminantes, como lo son la relación de aspecto (L/W) y la profundidad del las celdas.

Adicionalmente, la realización de compartimentos, que conduzcan el flujo, podría aumentar la eficiencia en la remoción, pudiendo ser paralela o transversal al flujo, con la finalidad de interrumpir o cambiar la dirección del flujo que tiende a desplazarse a lo largo de trayectos de mayor velocidad.

La etapa posterior corresponde al desarrollo de modelos numéricos de transporte de contaminantes, que representen de manera adecuada los procesos que ocurren en estos sistemas, según cada una de sus variables, validando el modelo con los datos obtenidos. Dentro de los modelos existentes adecuados para representar estos procesos, están RMA4, MIKE-21, HYDRA-3, que resuelven la ecuación de advección-dispersión (Kadlec & Wallace, 2008).

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* .
- ASTM (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* .
- BANG, S., JOHNSON, M. D., KORFIATIS, G. P. & MENG, X. (2005). Chemical reactions between arsenic and zero-valent iron in water. *Water Research* **39**(5), 763–770.
- BONANNO, G. & GIUDICE, R. L. (2010). Heavy metal bioaccumulation by the organs of phragmites australis (common reed) and their potential use as contamination indicators. *Ecological indicators* **10**(3), 639–645.
- BOSE, P. & SHARMA, A. (2002). Role of iron in controlling speciation and mobilization of arsenic in subsurface environment. *Water Research* **36**(19), 4916–4926.
- 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.
- CHAZARENC, F., MERLIN, G. & GONTHIER, Y. (2003). Hydrodynamics of horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Ecological Engineering* **21**(2), 165–173.

- CHOONG, T. S., CHUAH, T., ROBIAH, Y., KOAY, F. G. & AZNI, I. (2007). Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *Desalination* **217**(1-3), 139–166.
- CONN, R. M. & FIEDLER, F. R. (2006). Increasing hydraulic residence time in constructed stormwater treatment wetlands with designed bottom topography. *Water environment research* **78**(13), 2514–2523.
- CRITES, E., W, TOE, M. & SHERWOOD, C. (2006). Natural wastewater treatment systems. *CRC/Taylor Francis* , 1–19.
- DANCKWERTS, P. V. (1953). Continuous flow systems: distribution of residence times. *Chemical engineering science* **2**(1), 1–13.
- 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.
- DRURY, W. & MAINZHAUSEN, K. (2000). Hydraulic characteristics of subsurface flow wetlands. In: *2000 Billings Land Reclamation Symposium, Billings, MT, USA*.
- EPA, U. S. (1993). *Subsurface Flow Constructed Wetlands For WasteWater Treatment*. United States Environmental Protection Agency.
- EPA, U. S. (2000). *Constructed Wetlands Treatment of Municipal Wastewaters*. United States Environmental Protection Agency, 3 ed.
- FAO (2013). Organización de las naciones unidas para la alimentación y la agricultura .
- FUENTEALBA, J. (2017). Efecto 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. Universidad de Chile.
- 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.
- GARCÍA, J., CHIVA, J., AGUIRRE, P., ÁLVAREZ, E., SIERRA, J. P. & MUJERIEGO, R. (2004). Hydraulic behaviour of horizontal subsurface flow constructed wetlands with different aspect ratio and granular medium size. *Ecological Engineering* **23**(3), 177–187.
- GARCIA, J., ROUSSEAU, D. P., MORATO, J., LESAGE, E., MATAMOROS, V. & BAYONA, J. M. (2010). Contaminant removal processes in subsurface-flow constructed wetlands: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **40**(7), 561–661.
- GARELICK, H. & JONES, H. (2008). Mitigating arsenic pollution. *Chemistry International* .
- GUERRA, P., GONZALEZ, C., ESCAURIAZA, C., PIZARRO, G. & PASTEN, P. (2016). In-

- complete mixing in the fate and transport of arsenic at a river affected by acid drainage. *Water, Air, & Soil Pollution* **227**(3), 1–20.
- HEADLEY, T. R. & KADLEC, R. H. (2007). Conducting hydraulic tracer studies of constructed wetlands: a practical guide. *Ecohydrology & hydrobiology* **7**(3), 269–282.
- 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.
- HOLLAND, J. (2004). The environmental consequences of adopting conservation tillage in europe: reviewing the evidence. *Agriculture, Ecosystems & Environment* **103**(1), 1–25.
- INN (1987). *Requisitos de calidad del agua para diferentes usos NCh1333*.
- INN (2006). *Calidad del agua potable NCh409/1*.
- 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 ingeniero civil. Universidad de Chile.
- KADLEC, R., KNIGHT, R., VYMAZAL, J., BRIX, H., COOPER, P. & HABERL, R. (2000). Constructed wetlands for pollution control .
- KADLEC, R. H. & WALLACE, S. (2008). *Treatment wetlands*. CRC press.
- KIVAISI, A. K. (2001). The potential for constructed wetlands for wastewater treatment and reuse in developing countries: a review. *Ecological engineering* **16**(4), 545–560.
- KUSCHK, P., WIESSNER, A., KAPPELMEYER, U., WEISSBRODT, E., KÄSTNER, M. & STOTTMEISTER, U. (2003). Annual cycle of nitrogen removal by a pilot-scale subsurface horizontal flow in a constructed wetland under moderate climate. *Water Research* **37**(17), 4236–4242.
- 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.
- LIZAMA, K. (2013). *Subsurface flow constructed wetlands for the removal of arsenic and metals from contaminated water*. Ph.D. thesis, Monash University. Faculty of Engineering. Civil Engineering.
- 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.
- MARÍN GALVÍN, R. (1996). Química, microbiología, tratamiento y control analítico de aguas. una introducción al tema. *Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba* .
- OMS (2001). Environmental health criteria 224. arsenic and arsenic compounds. Tech. rep., World Health Organization.
- RANIERI, E., GORGOGLIONE, A. & SOLIMENO, A. (2013). A comparison between model and experimental hydraulic performances in a pilot-scale horizontal subsurface flow constructed wetland. *Ecological engineering* **60**, 45–49.
- RÍOS, D. A., VÉLEZ, A. T., PEÑA, M. & PARRA, C. M. (2009). Changes of flow patterns in a horizontal subsurface flow constructed wetland treating domestic wastewater in tropical regions. *Ecological engineering* **35**(2), 274–280.
- 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.
- SCIENTIFIC, T. (2008). Bromide ion selective electrode: User guide , 14.
- SHOOK, G. M., ANSLEY, S. L. & WYLIE, A. (2004). Tracers and tracer testing: Design, implementation, and interpretation methods. *DOI* **10**, 910642.
- SNOEYINK, V. L. & JENKINS, D. (1980). *Water chemistry*. Wiley.
- SOBOTKOVA, M. & SNEHOTA, M. (2014). Method of in-line bromide breakthrough curve measurements for column leaching experiments. *Vadose Zone Journal* **13**(8).
- STAIRS, D. B. (1993). Flow characteristics of constructed wetlands: tracer studies of the hydraulic regime .
- THACKSTON, E. L., SHIELDS JR, F. D. & SCHROEDER, P. R. (1987a). Residence time distributions of shallow basins. *Journal of Environmental Engineering* **113**(6), 1319–1332.
- THACKSTON, E. L., SHIELDS JR, F. D. & SCHROEDER, P. R. (1987b). Residence time distributions of shallow basins. *Journal of Environmental Engineering* **113**(6), 1319–1332.
- TRIPATHI, R. D., SRIVASTAVA, S., MISHRA, S., SINGH, N., TULI, R., GUPTA, D. K. & MAATHUIS, F. J. (2007). Arsenic hazards: strategies for tolerance and remediation by plants. *TRENDS in Biotechnology* **25**(4), 158–165.
- WALKER, D. J. (1998). Modelling residence time in stormwater ponds. *Ecological Engineering* **10**(3), 247–262.
- WALLACE, S. D. & KNIGHT, R. L. (2006). *Small-scale constructed wetland treatment*

systems: feasibility, design criteria and O & M requirements. IWA Publishing.

WANG, S. & MULLIGAN, C. N. (2006). Occurrence of arsenic contamination in canada: sources, behavior and distribution. *Science of the Total Environment* **366**(2), 701–721.

WELL, H. (2015). Agency for toxic substances and disease registry (atsdr) .

WHITMER, S., BAKER, L. & WASS, R. (2000). Loss of bromide in a wetland tracer experiment. *Journal of Environmental Quality* **29**(6), 2043–2045.

WIJESEKARA, G. & MARAMBE, B. (2011). Arsenic in the environment—an overview on global and sri lankan context. *Annals of the Sri Lanka Department of Agriculture* **13**, 229–243.

WILLIAMS, M. (2001). Arsenic in mine waters: an international study. *Environmental Geology* **40**(3), 267–278.

ZAHRAEIFARD, V. & DENG, Z. (2011). Hydraulic residence time computation for constructed wetland design. *Ecological engineering* **37**(12), 2087–2091.

Anexo A

Pruebas de remoción

A.1. Datos corregidos para la primera etapa

Tabla A.1: Concentraciones de arsénico disuelto (mg/l) en el efluente del humedal y la celda de control, para la carga superficial de 20 mm/d. (*) indica que ese muestreo no tiene medición.

Muestra	M01	M02	M03	M04	M05	M06	M07	M08	M09
Fecha	28-oct	04-nov	06-nov	11-nov	21-nov	27-nov	02-dic	09-dic	16-dic
Afluente	1,353	1,263	0,733	1,143	1,438	1,538	1,570	1,178	1,470
Humedal	0,002	0,019	<0,001	<0,001	0,016	*	<0,001	<0,001	<0,001
C. Control	0,002	0,002	<0,001	<0,001	0,002	*	0,0004	0,001	<0,001

Tabla A.2: Concentraciones de arsénico disuelto (mg/l) en el efluente del humedal y la celda de control, para la carga superficial de 50 mm/d.

Muestra	M01	M02	M03	M04	M05	M06	M07	M08	M09
Fecha	26-oct	02-nov	04-nov	09-nov	19-nov	25-nov	30-dic	07-dic	14-dic
Afluente	1,353	1,263	0,733	1,143	1,438	1,538	1,570	1,178	1,470
Humedal	<0,001	<0,001	0,001	<0,001	0,126	<0,001	<0,001	<0,001	0,001
C. Control	<0,001	0,002	<0,001	<0,001	0,266	0,001	0,002	0,001	0,001

Tabla A.3: Concentraciones de arsénico disuelto (mg/l) en el efluente del humedal y la celda de control, para la carga superficial de 80 mm/d.

Muestra	M01	M02	M03	M04	M05	M06	M07	M08	M09
Fecha	25-oct	01-nov	03-nov	08-nov	18-nov	24-nov	29-dic	06-dic	13-dic
Afluente	1,353	1,263	0,733	1,143	1,438	1,538	1,570	1,178	1,470
Humedal	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,244	0,001	<0,001	0,001	0,001
C. Control	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,001	0,001	0,003	0,002

A.2. Datos en bruto para la primera etapa y segunda etapa

Tabla A.4: Datos en bruto del humedal con carga superficial 80 mm/d. Muestreros realizados en el año 2016. Primera etapa.

Fecha muestreo	M01	M02	M03	M04	M05	M06	M07	M08	M09
Parámetro	28-oct	04-nov	06-nov	11-nov	21-nov	27-nov	02-dic	09-dic	16-dic
Unidad									
Fe	0,11	<0,01	<0,01	<0,01	2,23	14,29	17,96	12,00	15,19
As	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,287	0,001	<0,001	0,001	0,001
SO ₄	2200	2200	2300	2400	2100	2400	2600	2500	2000
pH	6,78	6,96	6,86	3,82	3,26	3,07	2,82	2,91	2,7
T	23,0	23,0	27,0	26,0	26,1	21,7	26,2	26,9	20,8
Eh	283,1	331,9	315,0	412,8	495,7	532,6	536,4	528,6	553,2
EC	4,79	5,64	5,56	5,29	5,56	5,18	6,49	5,18	5,04
OD	7,56	8,51	7,70	7,85	5,60	7,70	6,49	6,22	7,65
Dureza	3250	3800	3050	2900	2400	2200	2050	2900	1975
	mg/l como CaCO ₃								

Tabla A.5: Datos en bruto de la celda de control con carga superficial 80 mm/d. Muestreros realizados en el año 2016. Primera etapa.

Fecha muestreo	M01	M02	M03	M04	M05	M06	M07	M08	M09
Parámetro	28-oct	04-nov	06-nov	11-nov	21-nov	27-nov	02-dic	09-dic	16-dic
Unidad									
Fe	<0,01	<0,01	<0,01	0,07	0,51	8,96	21,63	19,85	20,85
As	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,001	0,001	0,004	0,002
SO ₄	2200	2200	2300	2400	2300	2300	2300	1600	2700
pH	7,01	7,34	7,1	4,03	3,79	3,32	2,84	2,83	2,63
T	23,0	23,0	26,0	26,0	24,7	22,0	26,3	26,9	20,2
Eh	288,5	299,2	319,1	417,1	438,9	492,0	516,3	532,7	562,9
EC	5,11	5,59	5,55	5,29	5,25	5,06	5,23	4,89	5,17
OD	8,02	8,67	7,48	8,23	9,35	10,83	8,23	9,00	8,00
Dureza	3300	3200	3050	2750	3100	2000	1925	1700	1750
		mg/l como CaCO ₃							

Tabla A.6: Datos en bruto del humedal con carga superficial 50 mm/d. Muestreros realizados en el año 2016. Primera etapa.

Fecha muestreo	M01	M02	M03	M04	M05	M06	M07	M08	M09
Parámetro	26-oct	02-nov	04-nov	09-nov	19-nov	25-nov	30-nov	07-dic	14-dic
Unidad									
Fe	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,40	1,11	1,64	0,91	3,71
As	<0,001	<0,001	0,001	<0,001	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,001
SO ₄	1900	2200	2400	2400	2500	2500	1700	2200	2100
pH	6,92	6,65	6,97	6,39	3,83	3,69	3,60	2,88	3,41
T	28,0	23,0	26,0	27,0	26,4	24,1	24,8	24,0	25,5
Eh	284,2	336,8	318,9	279,2	426,4	442,2	433,4	445,9	466,9
EC	4,97	5,48	5,53	5,45	5,33	5,12	4,97	5,36	4,82
OD	7,45	8,23	7,69	7,55	6,20	7,91	7,47	8,13	6,70
Dureza	3350	3700	3100	3200	3500	1950	2230	2350	2750
	mg/l como CaCO ₃								

Tabla A.7: Datos en bruto de la celda de control con carga superficial 50 mm/d. Muestreos realizados en el año 2016. Primera etapa.

Fecha muestreo	M01	M02	M03	M04	M05	M06	M07	M08	M09
Parámetro	26-oct	02-nov	04-nov	09-nov	19-nov	25-nov	30-nov	07-dic	14-dic
Fe	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,10	0,76	0,55	1,43	1,94
As	<0,001	0,002	<0,001	<0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001
SO ₄	2000	2200	2400	2400	2100	2500	1900	1900	1800
pH	7,65	7,69	7,63	6,43	3,70	3,88	3,70	3,69	3,32
T	26,0	23,0	26,0	27,0	25,0	24,5	25,5	25,5	24,8
Eh	252,8	295,3	306,0	389,5	428,5	438,3	451,9	475,5	485,1
EC	5,34	5,77	5,68	5,33	5,32	5,06	5,07	4,67	4,87
OD	7,40	8,18	7,65	7,95	7,66	7,99	8,44	8,85	7,04
Dureza	3250	3450	3150	3000	3450	2550	1570	2300	1975
	mg/l como CaCO ₃								

Tabla A.8: Datos en bruto del humedal con carga superficial 20 mm/d. Muestreros realizados en el año 2016. Primera etapa.

Fecha muestreo Parámetro	Unidad	M01	M02	M03	M04	M05	M06	M07	M08	M09
		28-oct	04-nov	06-nov	11-nov	21-nov	27-nov	02-dic	09-dic	16-dic
Fe	mg/l	0,28	0,05	<0,01	<0,01	0,02	0,08	0,13	1,15	2,28
As	mg/l	0,003	0,050	<0,001	<0,001	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
SO ₄	mg/l	2000	2200	2400	2400	2900	2700	2200	2300	2100
pH	-	7,28	7,35	7,83	7,7	7,61	7,00	6,43	5,22	4,26
T	° C	22,0	23,0	26,0	27,0	23,9	22,0	26,7	20,4	27,8
Eh	mV	275,4	297,7	276,6	293,4	165,9	270,0	184,0	248,3	334,2
EC	mS/cm	5,35	5,76	6,23	6,05	5,98	5,56	5,94	5,23	5,58
OD	mg/l	8,54	8,24	7,35	7,11	7,78	7,50	7,65	10,50	6,99
Dureza	mg/l como CaCO ₃	3500	3650	4000	3700	3300	3100	2850	3000	2825

Tabla A.9: Datos en bruto de la celda de control con carga superficial 20 mm/d. Muestreros realizados en el año 2016. Primera etapa.

Fecha muestreo	M01	M02	M03	M04	M05	M06	M07	M08	M09
Parámetro	28-oct	04-nov	06-nov	11-nov	21-nov	27-nov	02-dic	09-dic	16-dic
Unidad									
Fe	<0,01	<0,01	<0,01	0,05	0,07	0,05	0,16	0,07	0,08
As	0,002	0,002	<0,001	<0,001	0,004	0,001	0,001	0,003	<0,001
SO ₄	2100	2200	2400	2400	2000	2000	2100	2200	1800
pH	7,04	6,95	7,11	5,3	7,36	6,00	4,21	4,28	4,09
T	22,0	23,0	26,0	27,0	23,7	23,0	28,3	20,0	29,8
Eh	184,6	308,4	335,8	351,0	273,6	300,0	386,7	434,2	383,1
EC	5,71	5,48	5,98	5,93	5,96	5,54	5,71	5,53	5,41
OD	8,62	8,39	7,35	7,32	7,77	7,2	7,39	10,6	7,14
Dureza	3550	3650	3900	3750	3950	3200	3050	2900	3025
	mg/l como CaCO ₃								

Tabla A.10: Datos en bruto del humedal con carga superficial 200 mm/d. Muestreros realizados en el año 2017. Segunda etapa.

Fecha muestreo	M01	M02	M03	M04	M05	M06	M07
Parámetro	09-may	15-may	25-may	29-may	04-jun	14-jun	04-jul
	Unidad						
Fe	35,60	50,40	53,60	40,0	104,30	64,70	70,80
As	0,00735	0,00795	0,00855	0,00433	0,02510	0,01170	0,04860
SO ₄	2100	1800	2100	2700	3800	3200	3500
pH	2,51	2,54	2,46	2,45	2,61	2,54	2,64
T	18,5	16,5	19,8	19,0	14,9	20,6	18,9
Eh	539,4	561,1	579,0	546,4	565,9	569,9	574,9
EC	6,21	5,26	5,58	5,05	6,93	6,17	6,64
OD	8,26	7,82	8,52	8,53	10,13	8,39	8,48
Dureza	2950	2475	1950	1975	3250	2225	2750
	mg/l como CaCO ₃						

Tabla A.11: Datos en bruto de la celda de control con carga superficial 200 mm/d. Muestreros realizados en el año 2017. Segunda etapa.

Fecha muestreo	M01	M02	M03	M04	M05	M06	M07
Parámetro	09-may	15-may	25-may	29-may	04-jun	14-jun	04-jul
Unidad							
Fe	43,00	44,10	52,40	44,80	75,20	66,80	81,60
As	0,00660	0,00506	0,00586	0,00493	0,05200	0,00940	0,03340
SO ₄	1900	2300	2000	2600	3400	3300	3400
pH	2,51	2,53	2,45	2,47	2,70	2,45	2,59
T	18,5	15,2	19,8	18,5	6,3	19,8	18,6
Eh	605,8	543,0	605,9	595,2	608,7	592,5	601,7
EC	6,26	5,43	5,66	5,22	6,57	6,25	6,56
OD	8,86	8,94	8,68	8,82	10,22	8,63	8,78
Dureza	2975	2175	2225	2400	3025	2300	2985
	mg/l como CaCO ₃						

Tabla A.12: Datos en bruto del humedal con carga superficial 100 mm/d. Muestreros realizados en el año 2017. Segunda etapa.

Fecha muestreo Parámetro	Unidad	M01	M02	M03	M04	M05	M06	M07
		10-may	16-may	27-may	30-may	05-jun	15-jun	05-jul
Fe	mg/l	8,52	8,35	10,50	9,76	42,50	26,80	35,80
As	mg/l	0,00250	0,00179	0,00207	0,00184	0,00274	0,00480	0,01720
SO ₄	mg/l	2800	1900	1800	2600	3700	3100	3100
pH	-	2,89	2,94	2,88	2,92	3,01	2,89	3,02
T	° C	19,2	15,8	19,9	18,5	15,4	19,5	18,6
Eh	mV	567,3	560,5	552,9	547,9	579,0	560,6	551,9
EC	mS/cm	5,83	4,83	5,11	4,64	6,16	5,54	5,56
OD	mg/l	8,19	8,33	8,94	9,33	9,92	9,1	9,44
Dureza	mg/l como CaCO ₃	2225	1850	1940	2550	2550	2275	2485

Tabla A.13: Datos en bruto de la celda de control con carga superficial 100 mm/d. Muestreros realizados en el año 2017. Segunda etapa.

Fecha muestreo	M01	M02	M03	M04	M05	M06	M07
Parámetro	10-may	16-may	27-may	30-may	05-jun	15-jun	05-jul
Unidad							
Fe	25,30	25,80	27,30	16,90	22,60	11,50	10,40
As	0,02320	0,03930	0,04550	0,02220	0,01590	0,02990	0,02970
SO ₄	2000	2500	2000	2700	3500	3300	3300
pH	2,64	2,67	2,56	2,70	2,99	3,02	3,27
T	19,0	16,1	19,7	18,7	16,4	18,9	18,0
Eh	579,5	556,0	569,0	556,3	577,2	532,7	525,0
EC	7,48	5,56	5,66	4,80	6,06	5,71	5,45
OD	8,72	8,88	9,77	9,93	10,28	9,93	10,21
Dureza	2050	3025	2600	2715	3025	2600	2715
		mg/l como CaCO ₃					

Tabla A.14: Datos en bruto del humedal con carga superficial 20 mm/d. Muestreros realizados en el año 2017. Segunda etapa.

Fecha muestreo	M01	M02	M03	M04	M05	M06	M07
Parámetro	14-may	21-may	27-may	03-may	09-jun	19-jun	09-jul
	Unidad						
Fe	0,11	0,06	0,07	0,09	0,56	1,44	1,77
As	0,00233	0,00292	0,00144	0,00150	0,00146	0,00500	0,00480
SO ₄	2500	2100	2900	2900	3600	3200	2700
pH	3,27	3,79	3,40	3,41	3,86	3,66	3,86
T	19,5	16,1	18,9	19,2	18,7	19,7	17,9
Eh	433,5	328,5	517,8	525,7	461,6	510,8	483,3
EC	7,84	5,90	5,24	5,50	5,80	5,47	5,40
OD	8,93	9,14	9,51	9,76	9,32	9,05	9,14
Dureza	3250	2700	3085	2750	2620	2800	2550
	mg/l como CaCO ₃						

Tabla A.15: Datos en bruto de la celda de control con carga superficial 20 mm/d. Muestreros realizados en el año 2017. Segunda etapa.

	M01	M02	M03	M04	M05	M06	M07
Fecha muestreo	14-may	21-may	27-may	03-may	09-jun	19-jun	09-jul
Parámetro	Unidad						
Fe	3,56	2,61	1,59	0,85	5,88	6,48	7,08
As	0,00253	0,00164	0,00201	0,00152	0,00183	0,00710	0,00720
SO ₄	2400	2100	3600	2800	3200	3400	3300
pH	3,38	3,59	3,29	3,63	3,62	3,37	3,56
T	19,6	16,0	18,9	19,2	18,7	19,9	18,1
Eh	493,1	338,8	499,4	483,2	500,9	513,0	486,4
EC	6,42	5,39	5,36	5,17	5,67	5,56	5,33
OD	8,99	9,22	10,06	9,79	9,59	9,81	9,66
Dureza	2325	2925	2850	2750	3230	2550	2525
	mg/l como CaCO ₃						

Anexo B

Pruebas de trazador

Tabla B.1: Cálculo de diseño de masa a agregar en pruebas.

Parámetro	Unidad	Valor
Carga in	cm	15,00
Carga out	cm	14,00
ρ NaBr	g/cm ³	3,21
ρ H ₂ O	g/cm ³	1
Masa sal	g	50
V sol	l	1
C sol	g/l	50
Masa inyectada	g	1,5
V inlet	l	2,1
V jeringa	l	0,03
C inlet	g/l	0,714
V outlet	l	1,5
ρ sol	g/cm ³	1,001
Dif ρ	%	0,073

Tabla B.2: Curva de calibración para obtener mediciones de la Tabla B.3, humedal con carga superficial 200 mm/d.

Punto	Conc. Br- [mg/l]	[mV]	T° [C]	Pendiente [mV/dec]
P1	0,799	-27,4	21,0	
P2	7,99	-81,9	21,1	
P3	79,9	-138,0	21,2	-55,2
P4	799,9	-193,0	21,1	

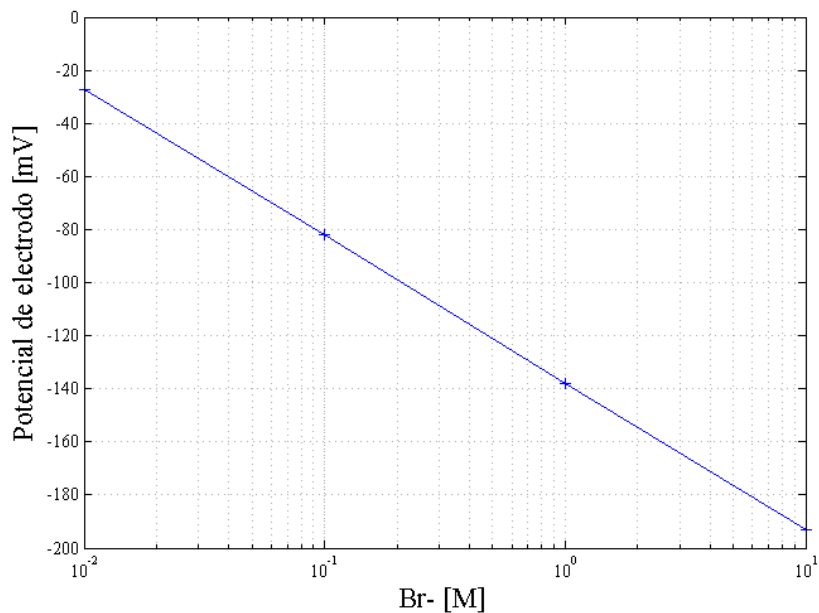


Figura B.1: Curva de calibración con los puntos presentados en la Tabla B.2 para los datos del humedal con carga superficial 200 mm/d.

Tabla B.3: Prueba de trazador del humedal con carga superficial 200 mm/d.

Hora muestreo	Conc. de Br- [mg/l]	[mV]
15:30	9,4	-87,7
16:30	8,9	-86,5
17:30	8,1	-84,0
18:30	7,3	-81,6
19:30	7,1	-80,9
20:00	7,8	-83,3
20:30	8,6	-85,6
21:00	9,1	-86,9
21:30	9,7	-88,5
22:00	10,6	-90,6
22:30	11,3	-92,2
23:00	10,2	-95,9
23:30	11,7	-93,0
00:00	12,3	-94,1
00:30	12,6	-94,6
01:00	13,7	-96,8
01:30	15,1	-99,1
02:00	16,4	-101,0
02:30	17,2	-102,2
03:00	17,8	-103,1
03:15	19,1	-104,7
03:30	19,5	-105,2
03:45	20,6	-106,5
04:00	21,2	-107,2
04:15	32,4	-117,4
05:00	37,3	-120,7
06:30	35,6	-119,2
07:00	48,5	-128,7
08:00	57,9	-131,3
09:00	44,0	-124,7
09:30	54,7	-129,9
10:00	49,4	-127,7
11:00	62,5	-135,6
11:30	93,0	-142,7
12:00	93,2	-143,7
12:30	154,0	-154,5
13:00	152,0	-155,1
15:30	121,0	-149,0
16:30	112,0	-147,1
17:30	74,9	-137,5
18:30	56,0	-130,5
19:30	49,4	-130,5
12:15	10,0	-95,9
13:15	5,0	-83,1

Tabla B.4: Curva de calibración para obtener mediciones de la Tabla B.5, celda de control con carga superficial 200 mm/d.

Punto	Conc. Br- [mg/l]	[mV]	T° [C]	Pendiente [mV/dec]
P1	0,799	-28,1	21,5	
P2	7,99	-83,1	20,6	
P3	79,9	-138,4	20,2	-55,6
P4	799,9	-195,0	21,0	

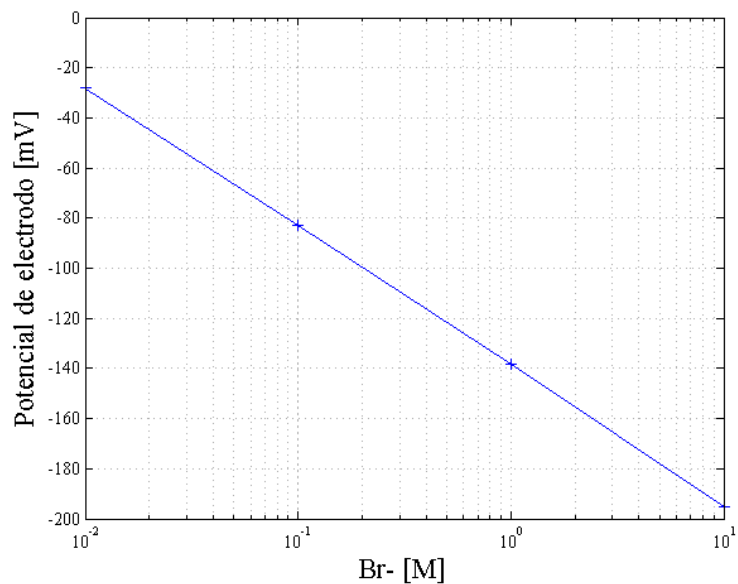


Figura B.2: Curva de calibración con los puntos presentados en la Tabla B.4 para los datos de la celda de control con carga superficial 200 mm/d.

Tabla B.5: Prueba de trazador de la celda de control con carga superficial 200 mm/d.

Hora muestreo	Conc. de Br- [mg/l]	[mV]
15:30	8,6	-85,9
16:30	8,2	-85,6
17:30	8,2	-84,5
18:30	16,7	-100,5
19:30	11,7	-86,1
20:00	16,2	-100,0
20:30	14,3	-99,3
21:00	19,1	-104,7
21:30	19,6	-105,4
22:00	18,5	-103,9
22:30	19,2	-104,9
23:00	20,3	-106,1
23:30	21,6	-107,7
00:00	21,0	-107,0
00:30	21,2	-107,2
01:00	21,7	-107,8
01:30	21,8	-110,0
02:00	22,5	-108,8
02:30	23,5	-109,6
03:00	23,4	-109,5
03:30	23,1	-109,2
03:45	24,9	-111,1
04:00	23,5	-109,6
05:00	25,7	-111,8
06:30	25,7	-111,8
07:00	28,3	-114,5
08:00	26,5	-113,5
09:00	57,7	-122,6
09:30	69,5	-131,1
10:00	58,3	-124,1
10:30	129,3	-130,9
11:00	131,4	-130,6
11:30	137,0	-136,5
12:00	142,2	-163,7
12:30	165,8	-174,3
13:00	159,0	-171,6
13:30	129,0	-150,3
15:30	124,0	-150,1
16:30	94,6	-144,7
17:30	83,1	-140,0
18:30	78,9	-138,7
19:30	60,7	-135,0
12:15	17,0	-102,3
13:15	9,0	-86,9

Tabla B.6: Curva de calibración para obtener mediciones de la Tabla B.7, humedal con carga superficial 100 mm/d.

Punto	Conc. Br- [mg/l]	[mV]	T° [C]	Pendiente [mV/dec]
P1	0,799	-27,0	20,2	
P2	7,99	-81,5	20,6	
P3	79,9	-137,0	20,2	-55,3
P4	799,9	-193,0	20,3	

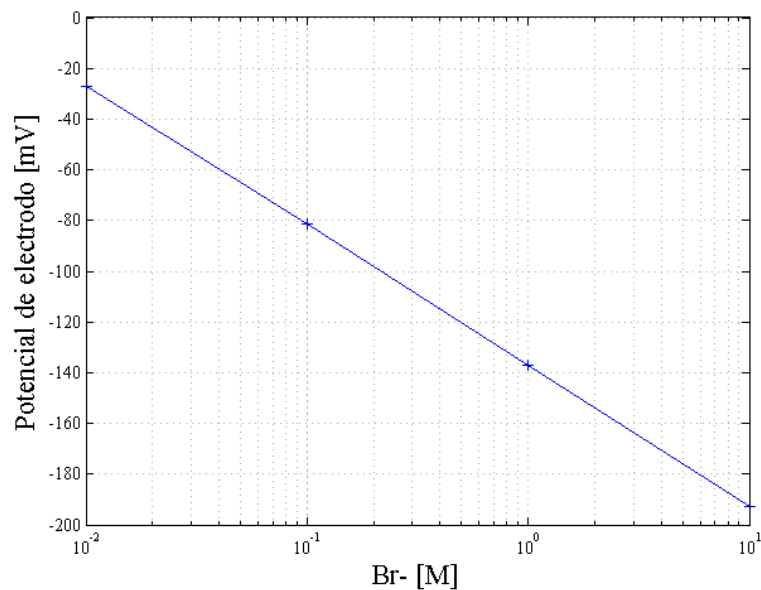


Figura B.3: Curva de calibración con los puntos presentados en la Tabla B.6 para los datos del humedal con carga superficial 100 mm/d.

Tabla B.7: Prueba de trazador del humedal con carga superficial 100 mm/d.

Hora muestreo	Conc. de Br- [mg/l]	[mV]
15:30	7,2	-85,1
16:30	5,8	-80,3
17:30	15,9	-100,0
18:30	25,3	-111,6
19:30	50,1	-128,4
10:00	226,4	-160,8
11:00	238,1	-161,9
12:00	308,2	-167,5
13:00	313,0	-167,9
13:30	304,5	-165,6
14:30	280,0	-162,1
15:00	270,2	-162,0
15:30	267,3	-158,8
16:00	237,1	-155,4
16:30	217,9	-155,3
16:45	205,3	-152,5
18:00	204,0	-147,5
18:30	196,7	-142,4
19:00	209,4	-139,8
19:30	203,2	-136,2
10:00	38,3	-121,8
11:00	45,8	-125,7
12:00	36,6	-120,8
14:00	33,9	-119,1
15:00	30,8	-117,0
16:00	21,1	-108,7
17:00	20,1	-107,6
18:00	19,3	-106,5
19:00	18,6	-105,9
20:00	18,8	-95,6
09:30	8,9	-89,7
10:00	11,2	-94,9
13:30	8,5	-88,7
14:00	11,9	-99,6
18:00	7,8	-87,0
21:00	6,9	-84,1
17:00	5,3	-78,3
18:00	5,4	-79,0

Tabla B.8: Curva de calibración para obtener mediciones de la Tabla B.9, celda de control con carga superficial 100 mm/d.

Punto	Conc. Br- [mg/l]	[mV]	T° [C]	Pendiente [mV/dec]
P1	0,799	-27,7	20,5	
P2	7,99	-83,2	20,6	
P3	79,9	-139,4	20,2	-55,9
P4	799,9	-195,5	20,5	

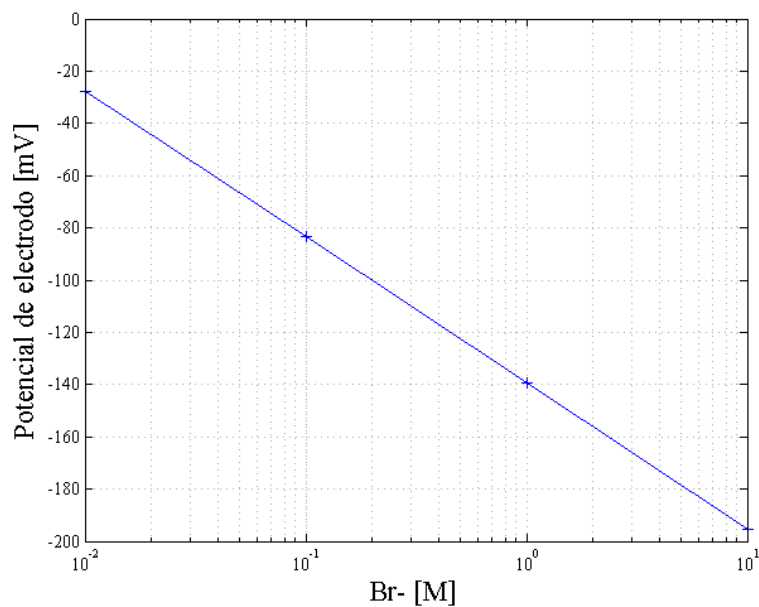


Figura B.4: Curva de calibración con los puntos presentados en la Tabla B.8 para los datos de la celda de control con carga superficial 100 mm/d.

Tabla B.9: Prueba de trazador de la celda de control con carga superficial 100 mm/d.

Hora muestreo	Conc. de Br- [mg/l]	[mV]
16:30	5,9	-80,8
17:30	5,0	-77,2
18:30	4,9	-76,6
19:30	4,8	-76,3
10:00	6,7	-82,6
11:00	10,2	-94,8
12:00	69,3	-131,7
13:00	70,8	-131,8
13:30	90,2	-139,8
14:30	91,3	-140,0
15:00	101,2	-141,4
15:30	111,5	-143,2
16:00	172,8	-149,9
16:30	171,8	-149,5
16:45	182,9	-156,1
18:00	181,9	-155,9
18:30	181,4	-155,5
19:00	181,9	-155,6
19:30	192,5	-157,1
20:00	191,6	-156,3
09:00	105,2	-142,6
10:00	84,8	-138,4
11:00	74,4	-136,4
12:00	72,5	-135,2
15:00	55,7	-120,3
16:00	18,3	-106,9
17:00	20,6	-107,9
18:00	20,3	-107,8
19:00	20,8	-108,1
20:00	13,4	-98,8
09:30	10,1	-94,7
13:30	12,0	-96,2
14:00	10,0	-94,6
18:00	12,0	-96,2
22:00	8,8	-90,6
17:00	7,2	-87,2
20:00	5,0	-77,2
21:00	7,0	-87,1
09:00	6,0	-86,2
10:00	5,0	-77,2

Tabla B.10: Curva de calibración para obtener mediciones de la Tabla B.11, humedal con carga superficial 20 mm/d.

Punto	Conc. Br- [mg/l]	[mV]	T° [C]	Pendiente [mV/dec]
P1	0,799	-26,7	20,7	
P2	7,99	-84,2	20,1	
P3	79,9	-140,4	20,9	-56,6
P4	799,9	-196,4	21,1	

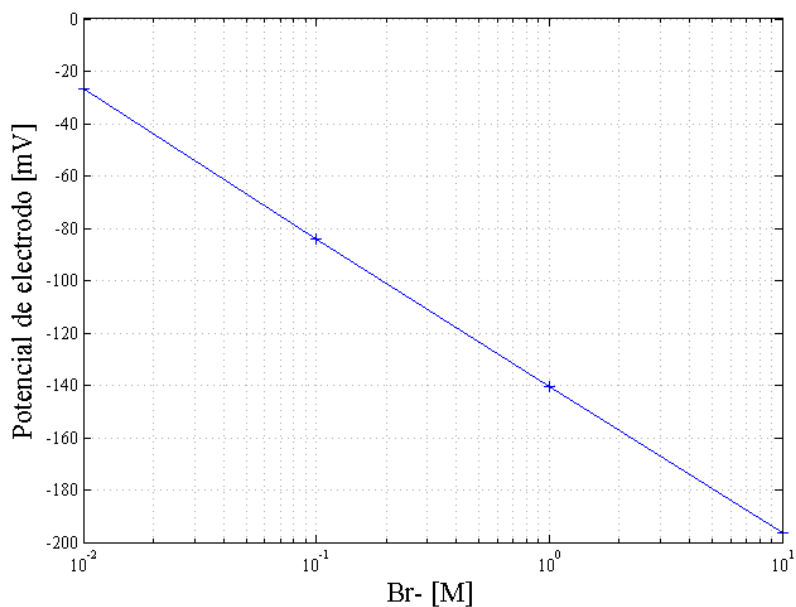


Figura B.5: Curva de calibración con los puntos presentados en la Tabla B.10 para los datos del humedal con carga superficial 20 mm/d.

Tabla B.11: Prueba de trazador del humedal con carga superficial 20 mm/d.

Hora muestreo	Conc. de Br- [mg/l]	[mV]
18:00	7,7	-86,2
12:00	8,1	-89,3
13:00	12,4	-96,1
11:00	99,9	-143,3
12:00	120,2	-143,5
13:00	123,2	-146,9
14:00	131,4	-150,8
15:00	130,0	-150,7
16:00	141,9	-151,4
17:00	144,0	-152,5
18:00	159,4	-159,5
19:00	156,5	-156,7
08:00	231,2	-161,1
09:00	230,0	-161,0
10:00	256,2	-167,6
12:30	265,9	-168,3
13:30	284,8	-170,9
15:00	297,7	-173,5
16:00	281,6	-170,8
17:00	295,4	-173,1
18:00	286,5	-171,1
20:30	315,1	-177,7
09:00	332,2	-180,6
14:00	322,7	-179,9
20:30	301,0	-177,1
09:30	185,1	-157,2
10:30	180,4	-158,3
11:30	124,5	-144,5
12:30	121,3	-144,1
13:00	125,2	-147,2
16:00	116,1	-143,3
17:00	112,8	-142,1
18:00	99,9	-143,2
08:00	58,9	-130,1
09:45	42,8	-125,8
12:00	27,5	-115,9
15:00	24,3	-110,3
17:30	21,0	-108,3
18:00	18,3	-105,6
12:00	12,8	-96,2
13:30	11,1	-95,1
08:00	10,3	-94,2
10:00	7,4	-84,6

Tabla B.12: Curva de calibración para obtener mediciones de las Tablas B.11 y B.13, celda de control con carga superficial 20 mm/d.

Punto	Conc. Br- [mg/l]	[mV]	T° [C]	Pendiente [mV/dec]
P1	0,799	-26,9	20,5	
P2	7,99	-84,5	20,3	
P3	79,9	-141,4	20,1	-56,7
P4	799,9	-197,1	21,5	

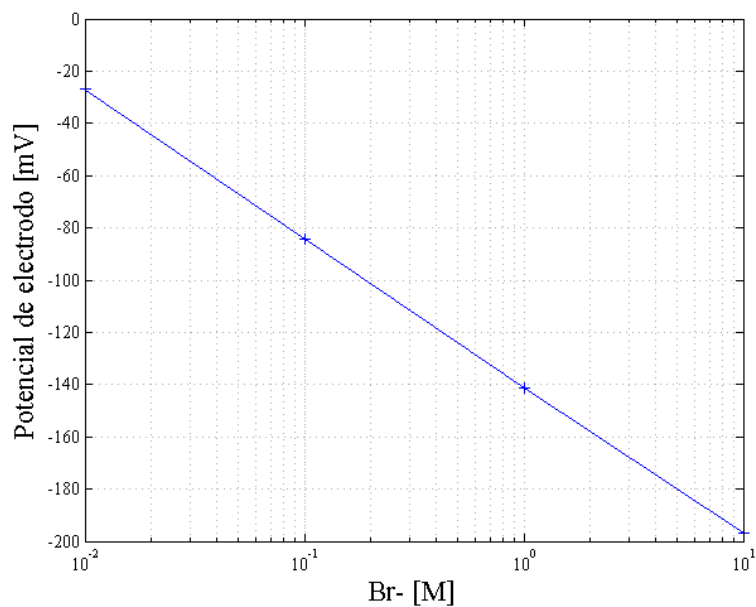


Figura B.6: Curva de calibración con los puntos presentados en la Tabla B.12 para los datos de la celda de control con carga superficial 20 mm/d.

Tabla B.13: Prueba de trazador de la celda de control con carga superficial 20 mm/d.

Hora muestreo	Conc. de Br- [mg/l]	[mV]
18:00	6,8	-79,3
20:00	7,8	-87,4
22:00	7,6	-86,8
00:00	7,4	-86,1
02:00	7,2	-84,3
04:00	6,8	-79,4
06:00	7,0	-80,3
08:00	7,1	-80,4
10:00	7,1	-80,1
12:00	6,9	-79,9
13:00	6,6	-77,3
15:00	6,3	-76,8
17:00	5,9	-75,1
20:00	6,0	-74,5
22:00	5,9	-73,8
00:00	6,1	-74,6
01:00	15,2	-98,4
02:00	21,4	-108,3
03:00	54,1	-127,2
04:00	57,5	-129,3
05:00	63,0	-132,5
06:00	79,1	-138,2
07:00	85,5	-139,4
08:00	83,4	-138,9
11:00	90,3	-140,2
12:00	101,1	-141,8
13:00	121,3	-144,6
14:00	111,4	-142,9
16:00	121,4	-144,7
17:00	134,0	-148,3
18:00	132,6	-148,1
19:00	138,5	-149,6
20:00	143,0	-152,5
22:00	143,2	-152,6
00:00	142,0	-152,1
02:00	150,2	-153,8
04:00	163,6	-154,5
06:00	166,0	-154,8
08:00	160,3	-153,6
09:00	165,8	-154,9
10:00	180,5	-158,1
12:30	180,0	-158,3
13:30	201,3	-159,1
15:00	200,1	-159,7

Tabla B.14: Prueba de trazador de la celda de control con carga superficial 20 mm/d. Continuación Tabla B.13.

Hora muestreo	Conc. de Br- [mg/l]	[mV]
16:00	198,6	-159,6
17:00	210,3	-160,0
20:30	220,1	-160,5
22:30	236,2	-161,6
00:30	247,0	-164,3
02:30	260,7	-167,9
04:30	167,8	-168,3
06:30	175,2	-169,3
08:30	277,1	-169,5
10:00	282,5	-170,1
12:00	278,0	-169,6
13:00	280,5	-169,8
14:00	281,1	-169,8
16:30	270,8	-169,1
18:30	264,6	-168,1
20:00	232,5	-161,1
20:30	221,7	-160,8
22:30	208,5	-159,9
00:30	205,0	-159,8
02:30	199,5	-159,5
04:30	197,3	-158,6
06:30	196,2	-158,5
08:30	193,7	-158,1
09:30	191,2	-157,8
10:30	170,3	-154,1
11:30	171,4	-154,2
12:30	167,8	-154,9
17:00	143,1	-153,3
18:00	140,7	-150,1
08:00	116,3	-143,8
09:45	115,7	-143,7
11:00	107,3	-142,9
12:00	104,9	-142,5
15:00	102,9	-141,8
17:00	103,5	-142,1
18:00	79,4	-139,3
12:00	27,6	-115,9
13:30	20,3	-105,4
08:00	17,9	-98,9
10:00	16,0	-98,7
11:00	5,9	-75,1
13:00	6,1	-80,2