



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

REMOCIÓN DE ARSÉNICO Y METALES MEDIANTE HUMEDALES CONSTRUIDOS DE  
FLUJO HORIZONTAL SUBSUPERFICIAL: IDENTIFICACIÓN DE SUMIDEROS Y  
ASOCIACIÓN DE LOS CONTAMINANTES EN LA FASE SÓLIDA

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA  
MENCIÓN RECURSOS Y MEDIO AMBIENTE HÍDRICO

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL

JOSÉ IGNACIO AYALA LARA

PROFESORA GUÍA  
KATHERINE LIZAMA ALLENDE

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
ANA LUCÍA PRIETO SANTA  
EDUARDO LEIVA LLANTÉN

SANTIAGO DE CHILE  
2020

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO  
DE INGENIERO CIVIL Y GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA  
MENCION RECURSOS Y MEDIO AMBIENTE HÍDRICO  
POR: JOSÉ IGNACIO AYALA LARA  
FECHA: 2020  
PROF. GUÍA: KATHERINE LIZAMA ALLENDE

REMOCIÓN DE ARSÉNICO Y METALES MEDIANTE HUMEDALES CONSTRUIDOS DE FLUJO  
HORIZONTAL SUBSUPERFICIAL: IDENTIFICACIÓN DE SUMIDEROS Y ASOCIACIÓN DE LOS  
CONTAMINANTES EN LA FASE SÓLIDA

En este estudio se operó un sistema de humedales construidos de flujo subsuperficial horizontal (HSSF) a escala de laboratorio, para tratar agua ácida sintética rica en arsénico (As) (2 – 3,5 mg/l) representativa de un drenaje ácido de minas (AMD), en particular del Río Azufre (pH≈1,9), ubicado en el norte de Chile. Los objetivos son evaluar el rendimiento del sistema, cuantificar las principales zonas de acumulación de As/hierro(Fe) y determinar las asociaciones en la fase sólida del As para proponer los principales mecanismos de remoción que ocurrieron en el sistema, el cual consistió en doce celdas con cuatro tipos de tratamiento (tres réplicas de cada uno): humedales de caliza y zeolita vegetados con *Phragmites australis* (CV y ZV) y celdas de control de caliza y zeolita (CSV y ZSV) para comparar los rendimientos de las celdas con y sin vegetación.

Las mediciones de las concentraciones totales de As, Fe, boro (B), aluminio (Al), manganeso (Mn) y plomo (Pb) en el agua afluente y efluente del sistema se realizaron a través de la técnica de Espectrometría de Emisión Óptica con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES). Para cuantificar la acumulación y distribución de As y Fe en la fase sólida se realizó la digestión total de suelos mediante el Método 3051A USEPA (2007). Para encontrar los fraccionamientos de As, se realizó un procedimiento de extracción secuencial (SEP) basado en el propuesto por Keon *et al.* (2001), el cual consta de ocho fases objetivo. De éstas se destaca: As que está fuertemente adsorbido al medio ( $m_2$ ) y As coprecipitado con oxihidróxidos de hierro muy amorfos ( $m_3$ ). Por último, para medir la masa acumulada de B y Fe en las hojas y raíces de las plantas se utilizaron las Metodologías 5.3 y 5.9 propuestas por Zadzawka *et al.* (2007), respectivamente, mientras que la medición del As foliar se realizó a través del Método 3051A USEPA (2007).

La principal dependencia del rendimiento del sistema estuvo ligada al tipo de medio, por sobre el efecto que tuvo la vegetación. Los cuatro tipos de tratamiento, fueron altamente efectivos en la remoción de As (>96%), Fe (>95%) y Pb (>94%), mientras que en el caso de Al y Mn, dependió del tipo de medio de soporte, siendo mayor en las calizas, en promedio Al:  $98\pm 3\%$  y Mn:  $45\pm 13\%$ . La digestión de suelo y del tejido vegetal, muestran que las concentraciones de As medidas en los sustratos y plantas, de todos los tipos de tratamiento, son decrecientes respecto a la longitud, es decir, el principal sector de acumulación se encuentra en las zonas de la entrada superficial (E0) y profunda (E2), siendo mayor en las celdas de calizas, con rangos promedio de CV-CSV: 592-3222 mg As/kg y ZV-ZSV: 181-415 mg As/kg. A partir de los análisis realizados a las raíces y hojas de las plantas, se obtiene que la *Phragmites australis* se comporta como exclusora para el caso del As y el Fe, mientras que en el caso del B como acumuladora. Los resultados del SEP de Keon, en el sector de la entrada, fueron similares entre celdas con el mismo sustrato. El mayor aporte fraccionarios de las etapas se encontró en  $m_2$  y  $m_3$ , con distintas preponderancias, en las zeolitas, el resultado promedio del sector de la entrada fue  $m_2=79\pm 3\%$  y  $m_3=12\pm 2\%$ . Inversamente, en las calizas resultó  $m_2=33\pm 16\%$  y  $m_3=53\pm 9\%$ .

Los resultados indican que los principales factores que desencadenan la remoción de As son el tipo de medio de soporte debido a las distintas capacidades de neutralización del afluente (pH de CV-CSV≈7,0-7,1 y pH de ZV-ZSV≈3,6-4,0) y la potencial formación de oxihidróxidos de hierro. Luego, los principales mecanismos de remoción de As identificados en el sistema se diferenciaron por el tipo de medio, en el caso de las calizas se produjo por una coprecipitación con oxihidróxidos de hierro, en tanto que, en zeolitas por adsorción al medio ( $Si/Al$ ) o a oxihidróxidos de hierro.

# Agradecimientos

En primer lugar me gustaría agradecer a mi profesora guía Katherine Lizama, por haberme hecho partícipe de este proyecto y darme la oportunidad de desarrollar este trabajo. Agradezco la confianza que depositó en mí y su disposición durante todo este proceso, en el cual tuvimos la oportunidad de compartir en distintas instancias, desde dismantelar los humedales en Molina, hasta una conferencia en Valencia, gracias por todo. También quiero agradecer a la profesora Ana Lucía y al profesor Eduardo Leiva, por aceptar ser parte de la comisión y por los aportes que hicieron a este documento, pues lograron que escribiera una versión final mucho más enriquecida.

Quiero agradecer a mi equipo de trabajo en este proyecto, gracias por el apoyo a Ignacio y Pablo, fue un agrado haber compartido con ustedes las sesiones experimentales. A Vivi, por siempre estar dispuesta a ayudarme ante cualquier duda y la confianza para conversar sobre todo tipo de temas, gracias por tu amistad. También quiero agradecer especialmente a Jacqueline por todo su apoyo, principalmente durante esta última etapa, haces que el tercer piso de Civil tenga un ambiente acogedor.

Quiero agradecer a las personas más importantes y queridas en mi vida: mi familia. A mis papás, por los valores, enseñanzas, consejos y apoyo sin límites en todo lo que he emprendido. Recuerdo que me transmitieron desde pequeño el sentido de la responsabilidad en los estudios, como niño, mi única preocupación. Nunca me pesó y ahora entiendo que se debía a que tuve la suerte y el privilegio de que ustedes siempre me estimularon y permitieron que me desarrollara en todos los sentidos en un ambiente sano y lleno de amor. Agradezco enormemente el tenerlos a ambos, hasta el día de hoy y poder disfrutarlos y contar con ustedes siempre, en lo que necesite. Viendo las cosas de manera un poco más adulta, o eso creo, me doy cuenta de los buenos padres que han sido, los adoro. A mis hermanos, a Flore por ser tan tierna conmigo cuando quiere y puede, te quiero muchísimo y serás mi regalona por siempre. A Francisco que si no fuese por ti sería la mitad o nada de lo que soy hoy en día, gracias por todo, gracias por inculcarme a apreciar el arte en sus distintas formas, especialmente la música que me ayudaste a descubrir, espero algún día tener un ápice de tu inteligencia. A la Rome mi segunda mamá, quien hasta el día de hoy me cuida y se preocupa por mí de una manera increíble. Tendría que tener más de una vida para devolverles todo lo que han hecho por mí, gracias por su amor y preocupación de siempre. Los quiero infinitamente. También quiero agradecer a Palomitai por aparecer en mi vida, en este poco tiempo, he aprendido mucho contigo, espero sigamos caminando juntos y creciendo en todo sentido y viviendo muchas experiencias, alegras mi espíritu. Gracias por todos tus ánimos durante este último tramo del proceso. Te quiero mucho.

Gracias a mis amigos de Hidráulica: Aldorito, por entender y abrazar la idea de que ante cualquier adversidad “todo va a estar bien”, sensación o pensamiento totalmente compartido, fue un agrado compartir todos estos años en la U y luego en otras instancias, incluyendo las profesionales. A Cristóbal, Cris, El Yuan, por apañarme en todo plano, espero que vayamos a mil conciertos más juntos, ojalá algún día vengan los Ases Falsos a Chile, creo que es la única no-gran banda de rock que nos falta por ver en vivo, eres un gran amigo. A Gustavo, Geeta, te agradezco por todo lo que compartimos durante esta etapa, encuentro notable el que llegáramos al nivel de turnarnos de casa para estudiar o cumplir con algún trabajo. Aprovecho de agradecerles a tus papás y a toda tu familia, por recibirme siempre con los brazos abiertos. A Javi gracias por tu amistad, sé que puedo contar contigo para cualquier cosa y espero retomar pronto el tenis para jugar algunos sets de antaño. Al Lucho por su forma de ver las cosas y su forma de ser, admiro que pareciese que tuvieses la vida resuelta desde que te conozco, hace años ya. Junto a ustedes tengo miles de anécdotas y recuerdos, gracias a todos por su amistad, los quiero.

Agradezco al Proyecto Fondecyt 11150401, por el financiamiento para llevar a cabo este proyecto. Al CEGA por la realización de análisis químicos, especialmente a Verónica por su buena disposición y aporte a este trabajo. Al DIMEC por facilitar el lugar en donde se instaló el montaje experimental.



# Tabla de Contenido

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
1.1	Motivación . . . . .	1
1.2	Objetivos . . . . .	3
1.2.1	General . . . . .	3
1.2.2	Específicos . . . . .	3
1.3	Organización de la tesis . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Revisión Bibliográfica</b>	<b>5</b>
2.1	Arsénico . . . . .	5
2.1.1	Caracterización química y ocurrencia en ambientes acuáticos . . . . .	5
2.1.2	Toxicidad, formas de ingreso e impacto del arsénico en la salud humana a nivel internacional y nacional . . . . .	9
2.1.3	Normativas y recomendaciones . . . . .	12
2.2	Caso de estudio: Río Azufre, norte de Chile . . . . .	13
2.3	Procesos de tratamiento convencional para la remoción de As . . . . .	15
2.3.1	Coagulación y floculación . . . . .	15
2.3.2	Adsorción e intercambio iónico . . . . .	15
2.3.3	Mecanismos de membrana . . . . .	16
2.3.4	Plantas de tratamiento de arsénico en Chile . . . . .	17
2.4	Humedales construidos como sistema de tratamiento natural . . . . .	19
2.4.1	Clasificación de humedales . . . . .	20
2.4.2	Componentes de humedales . . . . .	21
2.4.3	Evapotranspiración en humedales . . . . .	22
2.4.4	Procesos de remoción de arsénico en humedales construidos . . . . .	23
2.4.5	Fraccionamiento del arsénico en la fase sólida . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Metodología</b>	<b>26</b>
3.1	Fase de construcción: materiales y montaje experimental . . . . .	26
3.1.1	Medio de soporte: Piedra Caliza Guarello . . . . .	26
3.1.2	Medio de soporte: Zeolita Clinoptilolita-Mordenita . . . . .	26
3.1.3	Vegetación: <i>Phragmites australis</i> . . . . .	27
3.1.4	Descripción de la instalación experimental . . . . .	27
3.2	Fase de operación: muestreo y análisis de agua . . . . .	30
3.2.1	Preparación de agua ácida representativa del Río Azufre . . . . .	30
3.2.2	Trabajo en instalación experimental: operación y mantenimiento . . . . .	32
3.2.3	Muestreo y análisis de agua . . . . .	33
3.2.4	Medición y estimación de la evapotranspiración . . . . .	36
3.3	Fase de secado y desmantelamiento de humedales: muestreo y análisis de sólidos . . . . .	37

3.3.1	Muestras de suelo utilizadas . . . . .	38
3.3.2	Preparación previa muestras de suelos . . . . .	38
3.3.3	Digestión total de suelos . . . . .	38
3.3.4	Procedimiento de extracción secuencial . . . . .	39
3.3.5	Corrección de concentraciones medidas de As debido a interferencia con $\text{Cl}^-$ . . . . .	46
3.3.6	Muestras y análisis de plantas . . . . .	47
<b>4</b>	<b>Resultados y Discusión</b>	<b>48</b>
4.1	Funcionamiento del sistema de humedales . . . . .	48
4.1.1	Volumen de agua tratada . . . . .	50
4.1.2	Análisis de la evapotranspiración . . . . .	51
4.1.3	Remoción de As . . . . .	53
4.1.4	Remoción de Fe . . . . .	55
4.1.5	Remoción de B . . . . .	57
4.1.6	Remoción de Al . . . . .	59
4.1.7	Remoción de Mn . . . . .	60
4.1.8	Remoción de Zn . . . . .	61
4.1.9	Remoción de Pb . . . . .	62
4.1.10	Remoción de $\text{SO}_4^{-2}$ . . . . .	63
4.1.11	Remoción de otros contaminantes durante el primer período . . . . .	64
	4.1.11.1 Cationes: $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{+2}$ y $\text{Mg}^{+2}$ . . . . .	64
	4.1.11.2 $\text{Cl}^-$ . . . . .	66
4.1.12	Cambios de parámetros <i>in situ</i> . . . . .	67
	4.1.12.1 pH . . . . .	67
	4.1.12.2 Potencial redox . . . . .	69
	4.1.12.3 Conductividad eléctrica . . . . .	71
	4.1.12.4 Turbiedad . . . . .	72
	4.1.12.5 Alcalinidad . . . . .	74
	4.1.12.6 Dureza . . . . .	75
4.1.13	Cambios y correlaciones observadas durante la etapa de operación . . . . .	77
	4.1.13.1 Cambio temporal de oxihidróxidos de hierro . . . . .	77
	4.1.13.2 Correlación de concentraciones de Fe y Al con el pH . . . . .	78
4.2	Distribución y fraccionamiento del As en la fase sólida . . . . .	80
4.2.1	Digestión total de medios de soporte . . . . .	80
4.2.2	Estimación de remoción de metales en términos de masa . . . . .	82
4.2.3	Análisis SEP de Keon . . . . .	85
	4.2.3.1 Comparación entre concentración total de As de SEP de Keon y digestión total . . . . .	86
	4.2.3.2 Fraccionamiento de As según tipo de tratamiento . . . . .	88
4.2.4	Identificación de principales mecanismos de remoción de As . . . . .	99
4.3	Comparación de resultados con trabajos afines . . . . .	102

<b>5 Conclusiones</b>	<b>105</b>
5.1 Efecto del tipo de medio . . . . .	106
5.1.0.1 Rendimiento del sistema . . . . .	106
5.1.0.2 Fraccionamiento y distribución de As/Fe . . . . .	107
5.2 Efecto de la vegetación . . . . .	108
5.3 Principales mecanismos de remoción del sistema . . . . .	109
<b>6 Recomendaciones</b>	<b>110</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>111</b>
<b>Anexo</b>	<b>119</b>
<b>A Datos de concentraciones de elementos, compuestos y parámetros medidos del agua afluente y efluente al sistema</b>	<b>120</b>
<b>B Concentraciones de arsénico en muestras de sustrato según celda y zona en cada uno de los pasos de extracción secuencial</b>	<b>145</b>
<b>C Estimación <math>ET_o</math> - Método FAO Penman-Monteith</b>	<b>150</b>

# Índice de Figuras

2.1	Especiación del arsenito As (III) en función del pH. . . . .	7
2.2	Especiación del arseniato As (V) en función del pH. . . . .	7
2.3	Diagrama pe-pH del sistema $As-O_2-H_2O$ , para especies acuosas de As. Con condiciones de temperatura igual a $25^\circ C$ y presión total de 1 bar (Smedley & Kinniburgh, 2002). . . . .	8
2.4	Distribución mundial de las regiones contaminadas con arsénico. Se indican cuatro fuentes principales y el número de personas en riesgo de una exposición crónica. Adaptado de Garelick & Jones (2008). . . . .	10
2.5	Evolución temporal de arsénico en aguas fuente y potable en las ciudades de Antofagasta, Calama y Tocopilla. Datos obtenidos de Cáceres Valencia <i>et al.</i> (1999). . . . .	11
2.6	Río Lluta: Mapa la cuenca del Río Lluta. Adaptado de Jaque (2017). . . . .	13
2.7	Esquema de principales cauces de la cuenca del Río Lluta. Adaptado de DGA (2008). . . . .	14
2.8	Esquema de proceso coagulación y floculación. Adaptado de Teh <i>et al.</i> (2016). . . . .	16
2.9	Esquema de mecanismo de membrana: osmosis inversa. Adaptado de Delgado (2017). . . . .	17
2.10	Esquema de SF CW. Adaptado de Kadlec & Wallace (2008). . . . .	20
2.11	Esquema de HSSF CW. Adaptado de Kadlec & Wallace (2008). . . . .	20
2.12	Procesos de remoción de As en CW. Adaptado de Lizama <i>et al.</i> (2011b). . . . .	23
3.1	Esquema de vista en planta del montaje experimental. . . . .	29
3.2	Foto del montaje experimental, Taller molina, FCFM. . . . .	29
3.3	Esquema de una celda vegetada. . . . .	30
3.4	Esquema de una celda indicando las zonas en las cuales se realizó un muestreo. . . . .	37
4.1	Volumen tratado por tipo de celda. Para cada celda se muestra una barra a la derecha (volumen de entrada) y a la izquierda (volumen de salida). . . . .	50
4.2	ET promedio medida en celdas con y sin vegetadas durante la fase de operación del sistema, Echeverría (2018). . . . .	51
4.3	Comparación entre ET medida y ET de referencia $ET_o$ estimada a través del método FAO Penman-Monteith, Echeverría (2018). . . . .	52
4.4	a) Concentraciones de As total en afluente y b) concentración mínima, promedio y máxima de As total en el efluente según tipo de tratamiento. . . . .	55
4.5	a) Concentraciones de Fe total en afluente y b) concentración mínima, promedio y máxima de Fe total en el efluente según tipo de tratamiento. . . . .	56
4.6	Concentraciones de B total en afluente y concentración mínima, promedio y máxima de B total en el efluente según tipo de tratamiento. Notar que los subgráficos a) y b) poseen distinta escala en el eje de las ordenadas. . . . .	58

4.7	Concentraciones de Al total en afluente y concentración mínima, promedio y máxima de Al total en el efluente según tipo de tratamiento. . . . .	59
4.8	Concentraciones de Mn total en afluente y concentración mínima, promedio y máxima de Mn total en el efluente según tipo de tratamiento. . . . .	60
4.9	Concentraciones de Zn total en afluente y concentración mínima, promedio y máxima de Zn total en el efluente según tipo de tratamiento. . . . .	61
4.10	Concentraciones de Pb total en afluente y concentración mínima, promedio y máxima de Pb total en el efluente según tipo de tratamiento. . . . .	62
4.11	Concentraciones de $\text{SO}_4^{-2}$ en afluente y concentración mínima, promedio y máxima de $\text{SO}_4^{-2}$ en el efluente según tipo de tratamiento. . . . .	63
4.12	Concentraciones de $\text{Na}^+$ y $\text{K}^+$ , en afluente (AA) y concentración mínima, promedio y máxima de $\text{Na}^+$ y $\text{K}^+$ en el efluente según tipo de tratamiento. .	64
4.13	Concentraciones de $\text{Ca}^{+2}$ y $\text{Mg}^{+2}$ , en afluente (AA) y concentración mínima, promedio y máxima de $\text{Ca}^{+2}$ y $\text{Mg}^{+2}$ en el efluente según tipo de tratamiento.	65
4.14	Concentraciones de $\text{Cl}^-$ en afluente y concentración mínima, promedio y máxima de $\text{Cl}^-$ en el efluente según tipo de tratamiento. . . . .	66
4.15	Mediciones de pH en afluente y perfil de pH mínimo, promedio y máximo en el efluente según tipo de tratamiento. . . . .	69
4.16	Mediciones de Eh en afluente y perfil de Eh mínimo, promedio y máximo en el efluente según tipo de tratamiento. . . . .	70
4.17	Mediciones de conductividad en afluente y perfil de conductividad mínima, promedio y máxima en el efluente según tipo de tratamiento. . . . .	72
4.18	Perfil de turbiedad mínima, promedio y máxima en el efluente según tipo de medio y mediciones de turbiedad en afluente. . . . .	73
4.19	Perfil de alcalinidad mínima, promedio y máxima en el efluente según tipo de medio. . . . .	74
4.20	Perfil de dureza mínima, promedio y máxima en el efluente según tipo de medio y mediciones de dureza en afluente. . . . .	75
4.21	Avance de mancha de precipitados de hidróxidos de hierro en el tiempo en tratamientos con piedra caliza. Las fotografías fueron tomadas luego de (a): 46 días, (b): 150 días y (c): 1 año y 2 meses de operación. . . . .	77
4.22	Relación entre hierro y el pH en agua afluente de zeolita vegetada (ZV) y sin vegetación (ZSV). Notar la diferencia de escala entre la concentración de Fe en ZV y ZSV. . . . .	78
4.23	Relación entre hierro y el pH en agua afluente de zeolita vegetada y sin vegetación. . . . .	79
4.24	Concentraciones promedio de mg de As por kg de muestras de suelo según celda y zona de extracción. . . . .	80
4.25	Concentraciones promedio de g de Fe por kg de muestras de suelo según celda y zona de extracción. Notar que los subgráficos poseen la misma escala. . . .	82
4.26	Comparación entre las concentraciones de As obtenidas en la digestión total (barra izquierda) y por la suma de los pasos de Keon (barra derecha), barra en la cual se incluye el porcentaje de recuperación. . . . .	87

4.27	Porcentajes de extracción según tipo de tratamiento y zona de las principales fases del SEP de Keon ( $m_2$ , $m_3$ y $m_4$ ). . . . .	90
4.28	Concentraciones SEP en mg de As/kg de muestra del humedal CV02, según zona. Notar que el rango del eje Y cambia dependiendo del sector. . . . .	91
4.29	Concentraciones SEP en mg de As/ kg de muestra de la celda CSV08, según zona. Notar que el rango del eje Y cambia dependiendo del sector. . . . .	92
4.30	Concentraciones SEP en mg de As/kg de muestra del humedal ZV06, según zona. . . . .	93
4.31	Concentraciones SEP en mg de As por kg de muestra de la celda ZSV12 y según zona. . . . .	94
4.32	Concentraciones en mg de As/ kg de muestra de las celdas CV01 y CV02, en cada paso del SEP en la zona E0. Notar que el rango del eje Y cambia dependiendo del humedal. . . . .	95
4.33	Concentraciones en mg de As/kg de muestra de las celdas CSV07 y CSV08, en cada paso del SEP en la zona E0. Notar que el rango del eje Y cambia dependiendo de la celda. . . . .	97
4.34	Concentraciones en mg de As/kg de muestra de las celdas ZV05 y ZV06, en cada paso del SEP en la zona E0. Notar que el rango del eje Y es el mismo en ambos subgráficos. . . . .	98
4.35	Concentraciones de mg de arsénico por kg de muestra de las celdas ZSV10 y ZSV12, en cada paso del SEP en la zona E0. Notar que el rango del eje Y es el mismo en ambos subgráficos. . . . .	98
4.36	Principales mecanismos de remoción de As en humedales de caliza y zeolita identificadas en el sistema de humedales. En rojo se marcaron las fases predominantes de As según medio de soporte. . . . .	101

# Índice de Tablas

2.1	Estados de oxidación del Arsénico. . . . .	6
2.2	Concentraciones límites (mg/l) de parámetros en agua potable y agua destinada a riego, según normativas internacionales y nacionales. . . . .	12
2.3	Concentraciones de los principales parámetros y especies químicas del Río Azufre. Adaptado de Guerra <i>et al.</i> (2016). . . . .	14
2.4	Plantas de tratamiento centralizadas para la remoción de As en Chile. Adaptado de Hering <i>et al.</i> (2017). . . . .	18
3.1	Composición química de Piedra Caliza Guarello. Fuente: Compañía Minera del Pacífico. . . . .	26
3.2	Composición química de Zeolita Clipnoptilolita-Mordenita. Fuente: ficha técnica otorgada por el distribuidor Zeolita del Maule. . . . .	27
3.3	Concentración de diseño de As en agua de entrada al sistema según período de operación. . . . .	30
3.4	Reactivos químicos utilizados para la preparación de agua ácida contaminada.	31
3.5	Concentraciones objetivos y mediciones de parámetros en agua ácida según período de operación. Concentraciones objetivo adaptadas de Guerra <i>et al.</i> (2016). . . . .	32
3.6	Límites de detección según técnica utilizada en análisis de agua. . . . .	35
3.7	Set de muestras del medio de soporte según celda y zona de extracción. . . . .	38
3.8	Resumen de metodología del SEP de Keon indicando la fase objetivo de cada paso. Adaptado de (Keon <i>et al.</i> , 2001). . . . .	40
3.9	Extractantes utilizados según el paso efectuado del SEP de Keon. . . . .	42
3.10	Interferencias poliatómicas de As en ICP-MS (May & Wiedmeyer, 1998). . . . .	46
3.11	Promedio de la interferencia asociada a As en los extractantes de los pasos $m_1$ y $m_3$ , considerando el factor de dilución igual a 102. . . . .	47
4.1	Registro de muestreos y estado de funcionamiento de las celdas. Las celdas CV02, CV03, CSV08 y ZSV10, siempre se encontraron en funcionamiento. . . . .	49
4.2	Porcentajes de remoción promedio de cada componente según tipo de celda y período. . . . .	49
4.3	Mediciones de concentración de As en el efluente por sobre el LOD. Las mediciones realizadas por ICP-MS se destacan en negritas. . . . .	53
4.4	Remociones promedio de B por tipo de tratamiento y réplica a partir de 07/11/16. . . . .	58
4.5	Promedio de parámetros <i>in situ</i> en afluente y efluente según tipo de tratamiento.	67
4.6	Promedio de pH por celda, tipo de tratamiento y afluente (AA). . . . .	68
4.7	Promedio de Eh por celda, tipo de tratamiento y afluente (AA). Resultados en mV, de la forma: $\mu(\sigma)$ , en donde $\mu$ es el promedio y $\sigma$ la desviación estándar.	70

4.8	Promedio de conductividad por tipo de tratamiento y afluente (AA). Resultados en mS/cm, de la forma: $\mu(\sigma)$ , en donde $\mu$ es el promedio y $\sigma$ la desviación estándar. . . . .	71
4.9	Promedio de turbidez por celda, tipo de tratamiento y afluente (AA). Resultados en UNT, de la forma: $\mu(\sigma)$ , en donde $\mu$ es el promedio y $\sigma$ la desviación estándar. . . . .	73
4.10	Promedio de alcalinidad por tipo de tratamiento. Resultados en mg/l de $\text{CaCO}_3$ , de la forma: $\mu(\sigma)$ , en donde $\mu$ es el promedio y $\sigma$ la desviación estándar. . . . .	75
4.11	Promedio de dureza por tipo de tratamiento y afluente (AA). Resultados en mg/l de $\text{CaCO}_3$ , de la forma: $\mu(\sigma)$ , en donde $\mu$ es el promedio y $\sigma$ la desviación estándar. . . . .	76
4.12	Concentraciones promedio de mg de As por kg de muestras de suelo según celda y zona de extracción. . . . .	80
4.13	Concentraciones promedio de g de Fe por kg de muestras de suelo según celda y zona de extracción. Notar diferencias de escala entre sectores de entrada y salida. . . . .	81
4.14	Estimación de la remoción de masa de metales y metaloides (g) en cada celda del sistema de tratamiento <sup>a</sup> . $C_a$ es la concentración promedio en (mg/l) y $\text{Vol}_a$ en (l) el volumen en el afluente. . . . .	83
4.15	Concentraciones promedio mg As, Fe y B por kg de muestra en hojas, raíz de <i>Phragmites australis</i> y sustrato por sectores de humedal (E: entrada, M: mitad, S: salida). . . . .	84
4.16	Comparación entre concentraciones totales de arsénico (mg As/kg de muestra). . . . .	86
4.17	Comparación de experiencias anteriores en porcentajes promedio de remoción de As mediante humedales construidos de zeolita. . . . .	102
A.1	Concentraciones en el afluente de As, Fe, B, Al, Mn, Zn y Pb en mg/l. . . . .	121
A.2	Concentraciones de arsénico (mg/l), sin corrección efectuada. . . . .	122
A.3	Concentraciones de hierro (mg/l), sin corrección efectuada. . . . .	123
A.4	Concentraciones de boro (mg/l), sin corrección efectuada. . . . .	124
A.5	Concentraciones de aluminio (mg/l), sin corrección efectuada. . . . .	125
A.6	Concentraciones de manganeso (mg/l), sin corrección efectuada. . . . .	126
A.7	Concentraciones de zinc (mg/l), sin corrección efectuada. . . . .	127
A.8	Concentraciones de plomo (mg/l), sin corrección efectuada. . . . .	128
A.9	Concentraciones de sodio, potasio, calcio y magnesio (mg/l) en el afluente, medidas los días 22/08, 05/09, 12/09, 21/09, 03/10 y 11/10 de 2016. . . . .	129
A.10	Concentraciones de sodio, potasio, calcio y magnesio (mg/l), sin corrección medidas los días 22/08, 05/09, 12/09 y 11/10 de 2016. . . . .	130
A.11	Mediciones de parámetros <i>in situ</i> y sulfato en el afluente durante el Primer Periodo. . . . .	131
A.12	Mediciones de parámetros <i>in situ</i> y sulfato en el afluente durante el Segundo Periodo (continuación Tabla A.11). . . . .	132

A.13 Mediciones de parámetros <i>in situ</i> y sulfato sin corrección efectuada en humedal de caliza CV01. . . . .	133
A.14 Mediciones de parámetros <i>in situ</i> y sulfato sin corrección efectuada en humedal de caliza CV02. . . . .	134
A.15 Mediciones de parámetros <i>in situ</i> y sulfato sin corrección efectuada en humedal de caliza CV03. . . . .	135
A.16 Mediciones de parámetros <i>in situ</i> y sulfato sin corrección efectuada en humedal de zeolita ZV04. . . . .	136
A.17 Mediciones de parámetros <i>in situ</i> y sulfato sin corrección efectuada en humedal de zeolita ZV05. . . . .	137
A.18 Mediciones de parámetros <i>in situ</i> y sulfato sin corrección efectuada en humedal de zeolita ZV06. . . . .	138
A.19 Mediciones de parámetros <i>in situ</i> y sulfato sin corrección efectuada en celda de control de caliza CSV07. . . . .	139
A.20 Mediciones de parámetros <i>in situ</i> y sulfato sin corrección efectuada en celda de control de caliza CSV08. . . . .	140
A.21 Mediciones de parámetros <i>in situ</i> y sulfato sin corrección efectuada en celda de control de caliza CSV09. . . . .	141
A.22 Mediciones de parámetros <i>in situ</i> y sulfato sin corrección efectuada en celda de control de zeolita ZSV10. . . . .	142
A.23 Mediciones de parámetros <i>in situ</i> y sulfato sin corrección efectuada en celda de control de zeolita ZSV11. . . . .	143
A.24 Mediciones de parámetros <i>in situ</i> y sulfato sin corrección efectuada en celda de control de zeolita ZSV12. . . . .	144
B.1 Concentraciones de arsénico ( $\mu\text{g/l}$ ), sin efectuar correcciones, del análisis de suelo según celda y zona medida en cada una de las etapas de extracción secuencial. . . . .	146
B.2 Concentraciones de arsénico ( $\mu\text{g/l}$ ), luego de efectuar la corrección a los pasos $m_1$ y $m_3$ , del análisis de suelo según celda y zona medida en cada una de las etapas de extracción secuencial. . . . .	147
B.3 Extracción secuencial realizada en muestras en el sector de la entrada, según celda y distintos niveles de profundidad (E0, E1 y E2). Concentraciones en mg de As/kg de muestra. . . . .	148
B.4 Extracción secuencial realizada en muestras en el sector de la mitad, según celda y distintos niveles de profundidad (M0, M1 y M2). Concentraciones en mg de As/kg de muestra. . . . .	149
B.5 Extracción secuencial realizada en muestras en el sector de la salida, según celda y distintos niveles de profundidad (S0, S1 y S2). Se presentan sólo las mediciones sobre el LOQ en mg de As/kg de muestra. . . . .	149

# Lista de abreviaciones

AMD: Drenaje ácido minero. Por sus siglas en inglés: *Acid Mine Drainage*.

ASTM: Sociedad americana para pruebas y materiales. Por sus siglas en inglés: *American Society for Testing and Materials*.

CEGA: Centro de Excelencia en Geotermia de los Andes.

CSV: Celda de control de caliza.

CV: Humedal de caliza.

CW: Humedal construido. Por sus siglas en inglés: *Constructed wetland*.

FAO: Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. Por sus siglas en inglés: *Food and Agriculture Organization*.

HSSF: Flujo subsuperficial horizontal. Por sus siglas en inglés: *Horizontal subsurface flow*.

IBC: Contenedor de granel intermedio. Por sus siglas en inglés: *Intermediate bulk container*.

ICP-OES: Espectrometría de Emisión Óptica.

ICP-MS: Espectrometría de Masas.

LOD: Límite de detección. Por sus siglas en inglés: *Limit of detection*.

LOQ: Límite de cuantificación. Por sus siglas en inglés: *Limit of Quantification*.

MO: Materia orgánica.

OMS: Organización Mundial de la Salud.

SEP: Procedimiento de extracción secuencial. Por sus siglas en inglés: *Sequential Extraction Procedure*.

SF: Flujo superficial. Por sus siglas en inglés: *Surface flow*.

SSF: Flujo subsuperficial. Por sus siglas en inglés: *Subsurface flow*.

USEPA: Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos. Por sus siglas en inglés: *United States Environmental Protection Agency*.

VSSF: de flujo subsuperficial vertical. Por sus siglas en inglés: *Vertical subsurface flow*.

ZSV: Celda de control zeolita.

ZV: Humedal de zeolita.

# Capítulo 1

## Introducción

En este proyecto se investigó sobre la remoción de arsénico y otros contaminantes, tales como hierro, plomo, aluminio, manganeso y zinc, entre otros, a través de la utilización de un sistema de humedales construidos (CW) con flujo horizontal subsuperficial (HSSF). Se utilizaron distintas combinaciones variando el tipo de medio, zeolita y piedra caliza, con y sin vegetación, con el objetivo de evaluar el rendimiento de las distintas configuraciones. Además, se realizaron análisis del medio de soporte para identificar las principales asociaciones y zonas de acumulación del As en los CW para proponer los principales mecanismos de remoción de As.

### 1.1 Motivación

El agua es fundamental para la vida y desarrollo de la especie humana y debido a su escasez a nivel global, resulta importante el tratamiento que se le pueda otorgar. Cuando existe alta demanda de recurso hídrico, gran parte de los sistemas de tratamiento utilizados corresponden a sistemas convencionales los cuales si bien son capaces de proporcionar la cantidad de agua requerida, en general resultan costosos a nivel energético, requieren de personal capacitado e infraestructura, entre otros insumos. Por otro lado, los sistemas naturales, en particular humedales construidos, que tienen algunas ventajas pues su requerimiento energético es bajo, son fácilmente operados y mantenidos, respecto a los convencionales. Los humedales construidos son capaces de reducir o eliminar contaminantes mediante procesos que se llevan a través de distintos mecanismos, los cuales ocurren naturalmente debido a la interacción entre el agua a tratar, factores medio ambientales y sus componentes: medio de soporte, vegetación y microorganismos (Kivaisi, 2001).

La exposición prolongada al arsénico en agua bebestible tiene una relación causal con un aumento de los riesgos de cáncer de piel, pulmón, vejiga y riñón, así como enfermedades cutáneas, por ejemplo hiperqueratosis y cambios de pigmentación. Además, la ingesta de arsénico en solución produce intoxicación aguda y su consumo en dosis altas provoca síntomas gastrointestinales, trastornos de las funciones de los sistemas cardiovascular y nervioso y en último término la muerte (OMS, 2011). Un caso conocido de intoxicación con arsénico, fue el ocurrido en Bangladesh, en donde más de cien millones de personas ingirieron agua con concentraciones de arsénico superiores a 1 mg/l, lo cual es cien veces más que el límite de concentración propuesto en la guía de agua potable de la Organización

Mundial de la Salud (OMS) (Mohan & Pittman, 2007).

En América Latina el problema de arsénico como contaminante se encuentra en 14 de 20 países: Argentina, Bolivia, Brasil, Chile, Colombia, Cuba, Ecuador, El Salvador, Guatemala, Honduras, México, Nicaragua, Perú y Uruguay (Bundschuh *et al.*, 2012). En particular, en Chile, un río que se encuentra contaminado con As, B y Fe, entre otros contaminantes, es el Río Azufre, el cual nace a los pies del volcán Tacora y desemboca en el Río Lluta, en la XV Región de Arica y Parinacota. En este estudio se buscará representar la calidad de agua del Río Azufre. Se debe tener en cuenta que al momento de evaluar opciones de tratamientos, la presencia de otros elementos afecta en la remoción del arsénico, por ejemplo, las formaciones de oxihidróxidos de hierro, son efectivos sorbiendo/coprecipitando arsénico en sistemas de tratamiento naturales y artificiales (Henke, 2009).

Dentro de los métodos empleados para remover arsénico del agua, se tienen técnicas de oxidación, co-precipitación, adsorción, intercambio iónico y procesos de membrana. Al momento de evaluar su efectividad, se debe tener en cuenta que, dependiendo de las características del agua que se busca tratar, a menudo se requiere más de una de estas tecnologías (Henke, 2009). Otra desventaja asociada a los métodos de co-precipitación/sorción, es la producción de lodos tóxicos (Jain & Singh, 2012). Por otra parte, los procesos de membrana no producen lodos tóxicos, pero generan aguas residuales tóxicas y requieren mantención de alta tecnología (Mohan & Pittman, 2007).

Respecto a la remoción de Fe, comúnmente se realiza en drenajes ácidos de minas (AMD), debido a su contenido de hierro disuelto. El AMD generalmente es tratado utilizando polvo fino de piedra caliza ( $\text{CaCO}_3$ ) o hidróxidos de calcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), compuestos que elevan el pH y por consiguiente, los metales disueltos tienden a precipitar como metales carbonatados o oxihidróxidos. A pesar de que dichos compuestos son relativamente fáciles de conseguir y baratos, el lodo producido es difícil de deshidratar y de manejar debido a su contenido de metales (Wang *et al.*, 2003).

Por lo tanto, es necesario desarrollar tecnologías más eficientes, tratando de minimizar sus contras (Singh *et al.*, 2015). Además, lograr que un sistema de tratamiento sea viable económicamente puede ser un desafío, más aún en comunidades en regiones subdesarrolladas con alto contenido de arsénico en las fuentes de agua (Mohan & Pittman, 2007). Por ejemplo, en la zona donde se encuentra el caso de estudio, Río Azufre, en el Norte de Chile, se han instalado plantas de tratamiento convencional en algunas ciudades como Antofagasta. Sin embargo, hay una cantidad de comunidades rurales sin acceso a agua descontaminada, por ejemplo Valle de Camarones, en donde las concentraciones de arsénico en sus fuentes de agua, varía entre 1,0 mg/l y 1,3 mg/l (Litter *et al.*, 2012).

Tal como se mencionó, una opción de tratamiento a través de un sistema natural son los humedales, los cuales son definidos como tierra en donde el nivel piezométrico se encuentra a ras o sobre el suelo, de manera que se mantienen condiciones saturadas

y se favorece el crecimiento de vegetación (Crites *et al.*, 2006). Ahora bien, los sistemas de humedales pueden ser naturales o contruidos. Los humedales contruidos (CW) son sistemas diseñados para simular un humedal natural para el tratamiento de agua residual u otros propósitos (Nuttall *et al.*, 1997). Los principales componentes de los humedales contruidos son la vegetación, el medio de soporte y los microorganismos. Dentro de los sistemas de tratamiento natural, los humedales contruidos tienen bajo costo de inversión y operación (Yeh, 2008).

Existen distintos tipos de humedales, los cuales se pueden clasificar en base a su tipo de flujo: flujo superficial (SF) en donde el agua a tratar fluye por sobre el medio de soporte y de flujo subsuperficial (SSF) en donde el agua a tratar fluye a través del medio de soporte. Dentro de estos últimos existen dos tipos el flujo: vertical (VSSF) y horizontal (HSSF). El tipo de flujo elegido para este proyecto es HSSF debido a los resultados obtenidos en la investigación realizada en Lizama Allende (2013).

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 General

Identificar las principales zonas de acumulación y fraccionamiento de arsénico en un humedal contruido a escala de laboratorio con flujo horizontal subsuperficial como sistema de tratamiento.

### 1.2.2 Específicos

- Evaluar el rendimiento de los sistemas de tratamiento, considerando el tipo de medio (zeolita o piedra caliza) y la presencia o ausencia de vegetación (*Phragmites australis*).
- Cuantificar la acumulación de los contaminantes según tipo de tratamiento.
- Proponer los principales mecanismos de remoción de As en base a las asociaciones químicas encontradas en la fase sólida de los distintos tipos de tratamiento.

## 1.3 Organización de la tesis

En esta sección se describe el contenido de los cinco capítulos del documento:

I **Capítulo 1 Introducción:** Se expone la motivación de la investigación, indicando sus objetivos generales y específicos junto con una breve descripción del contenido de cada uno de los capítulos que componen la tesis.

II **Capítulo 2 Revisión Bibliográfica:** Se presentan antecedentes de estudios anteriores relacionados al tema de investigación. Se describe al arsénico como un

contaminante en un medio ambiente acuático y cómo ha sido removido a través de formas convencionales y alternativas. Se entrega información referente al sistema de tratamiento natural elegido en este proyecto: humedales construidos (CW), tales como su clasificación según el tipo de flujo, sus principales componentes y procesos de remoción de As en CW.

III **Capítulo 3 Metodología:** Se describe la metodología utilizada durante las tres fases del proyecto, la primera guarda relación con la descripción de la instalación experimental, la segunda referente al manejo del agua, desde la preparación del agua ácida, operación y mantenimiento del sistema de tratamiento hasta el muestreo y análisis del agua. La tercera parte describe los procesos asociados al muestreo y análisis de la fase sólida de los humedales y celdas de control.

IV **Capítulo 4 Resultados y Discusión:** Se presentan y discuten los resultados obtenidos, principalmente los asociados a los análisis de agua y la fase sólida.

V **Capítulo 5 Conclusiones:** En este capítulo se presentan las conclusiones del estudio en cuanto al efecto del medio de soporte y la vegetación.

VI **Capítulo 6 Recomendaciones:** En este capítulo se las principales recomendaciones para estudios futuros.

# Capítulo 2

## Revisión Bibliográfica

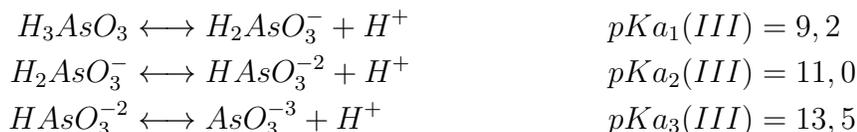
### 2.1 Arsénico

#### 2.1.1 Caracterización química y ocurrencia en ambientes acuáticos

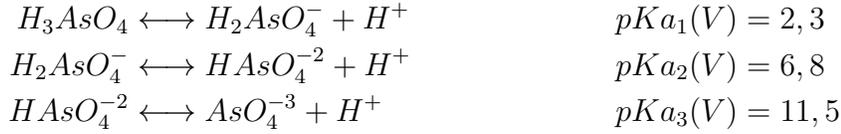
El arsénico (As) es un elemento químico, perteneciente al quinceavo grupo de la tabla periódica, de número atómico 33 y clasificado, al igual que otros elementos como el boro (B) y el silicio (Si), como metaloide debido a que a veces se comporta como metal y otras como no metal. El As es altamente reactivo y puede encontrarse en la naturaleza en compuestos orgánicos, inorgánicos o como gas arsina (Lizama *et al.*, 2011b). Su presencia se encuentra de forma natural en fuentes tales como la atmósfera, cuerpos de agua, en la corteza terrestre, debido a erupciones volcánicas y erosión de minerales que contienen arsénico como los sulfuros y óxidos, los que pueden contribuir a generar drenaje ácido, siendo los más abundantes la pirita ( $\text{FeS}_2(\text{s})$ ) en ambientes anóxicos y en aeróbicos los óxidos de hierro (Meng *et al.*, 2002). También puede provenir de actividades antropogénicas, relacionados por ejemplo a las operaciones de fundición de material en hornos, minería, uso de pesticidas, fertilizantes, herbicidas y material particulado generado por la quema de combustibles fósiles (Mandal & Suzuki, 2002; Smedley & Kinniburgh, 2002).

Respecto a la especiación del arsénico en ambientes acuáticos, está principalmente controlada por el potencial redox (Eh), el pH y la por la presencia de elementos químicos tales como el azufre o el hierro. Cuenta con cuatro estados de oxidación ( $\pm 3, 0$  y  $+ 5$ ), los que se muestran en la Tabla 2.1, que determinarán su nivel de toxicidad y biodisponibilidad. En aguas naturales, el arsénico se presenta generalmente como arsenito ( $\text{AsO}_3^{-3}$ ) y arseniato ( $\text{AsO}_4^{-3}$ ), es decir, As (III) y As (V), respectivamente. El As (III) se presenta principalmente en ambientes reductores en aguas subterráneas y aguas hidrotermales, mientras que el As (V) está asociado en su mayoría a aguas superficiales y aguas subterráneas oxidantes. Estos sistemas ácido base se definen mediante las siguientes reacciones de disociación:

- Sistema arsenito As (III):



• **Sistema arseniato As (V):**



En donde se utilizan los  $pK_{a_i}$  reportados en Lizama *et al.* (2011b) bajo condiciones de temperatura igual a 25 °C y presión total de 1 bar, donde  $pK_{a_i} = -\log(K_{a_i})$  y  $K_{a_i}$  es la constante de equilibrio de la reacción. Los  $pK_{a_i}$  indican cuando las concentraciones de las especies del sistema ácido base se igualan y delimitan las zonas de predominancia de las especies en función del pH. Si se toma el sistema del arsenito As (III) como ejemplo, se tiene que la especie predominante entre  $pK_{a_1}(III)$  y  $pK_{a_2}(III)$  es  $H_2AsO_4^-$ , entre  $pK_{a_2}(III)$  y  $pK_{a_3}(III)$  es  $HAsO_4^{-2}$ , mientras que si el pH es menor o más ácido respecto a  $pK_{a_1}(III)$  la especie predominante será la más protonada,  $H_3AsO_4$  y si el pH es mayor o más básico que  $pK_{a_3}(III)$  predominará la base  $AsO_4^{-3}$ . Cuando el pH es estrictamente igual a una constante de equilibrio, las concentraciones de las especies involucradas se igualarán, así por ejemplo si el pH es igual a  $pK_{a_1}(III)$  se cumple que  $[H_3AsO_3] = [H_2AsO_3^-]$ . De forma análoga se puede realizar el mismo análisis en el caso del arseniato. Lo anterior, se puede representar de forma general mediante los gráficos en las Figuras 2.1 y 2.2, en donde, a través de los coeficientes fraccionales ( $\alpha_i$ ) del sistema As (III) y As (V), respectivamente, se observa la predominancia de las especies en función del pH, en donde en líneas punteadas se grafican los  $pK_{a_i}$  de los sistemas de As(III) y As(V).

Tabla 2.1: Estados de oxidación del Arsénico.

Nombre	Símbolos		Estado de oxidación
Gas arsina	$As^{-3}$	As(-III)	-3
As metaloide	$As^0$	As(0)	0
Trivalente	$As^{+3}$	As(III)	+3
Pentavalente	$As^{+5}$	As(V)	+5

Para observar la especiación de los sistemas As(III) y As(V) en función del pH y Eh, se puede construir un diagrama pe-pH, el cual muestra regiones de predominancia de las especies de arsénico, Figura 2.3 y junto a este esquema y los presentados en la Figuras 2.1 y 2.2, se puede establecer que bajo condiciones oxidantes y en aguas naturales en condiciones normales de pH, es decir entre 6 y 9, predominará el sistema del arseniato, con especies que se encuentran cargadas negativamente ( $H_2AsO_4^-$  y  $HAsO_4^{-2}$ ). Por otro lado, en caso que predominen condiciones reductoras y un pH entre 6 y 9, la especie dominante es la de arsenito que se encuentra sin carga ( $H_3AsO_3$ ). Es por esto que en condiciones naturales el arseniato es más fácil de remover que el arsenito, puesto que las cargas de las especies de arseniato permiten captar el As a través de diferentes procesos como la sorción y el intercambio iónico (Lizama Allende, 2013).

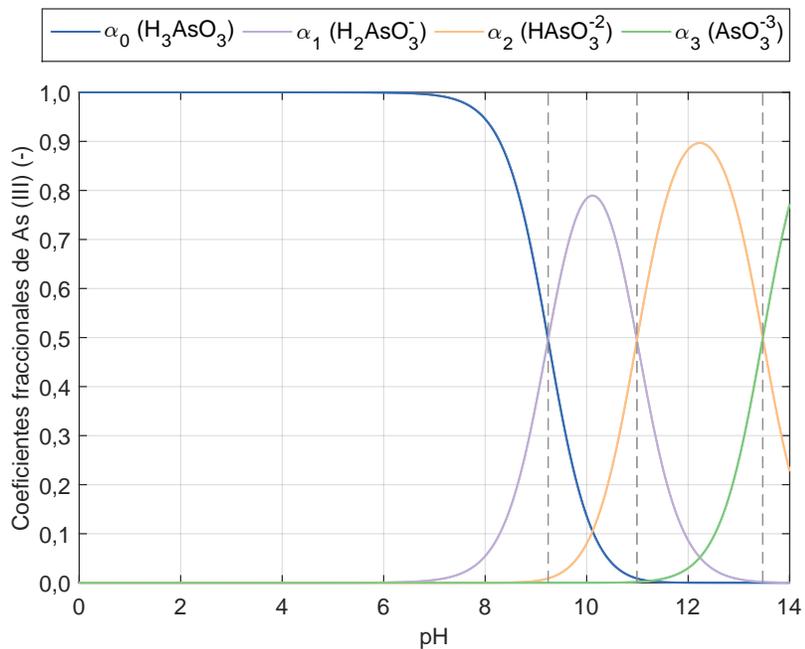


Figura 2.1: Especiación del arsenito As (III) en función del pH.

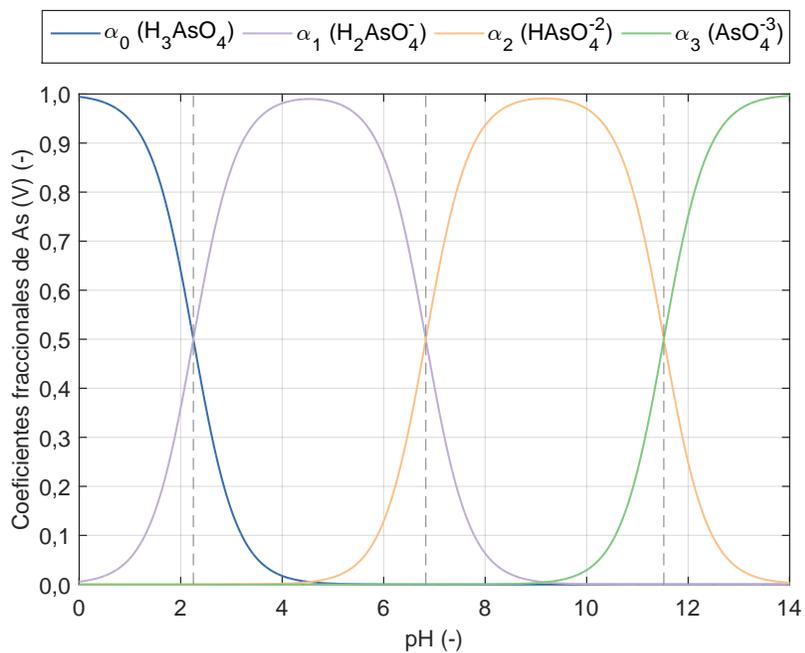


Figura 2.2: Especiación del arseniato As (V) en función del pH.

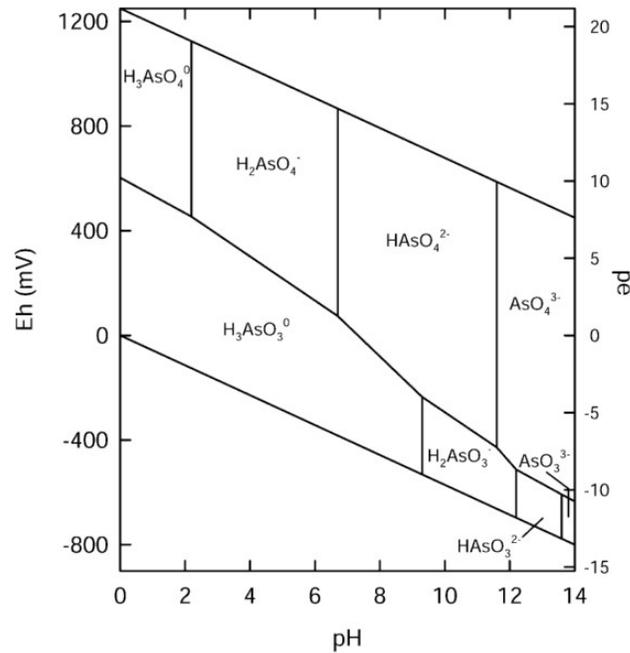


Figura 2.3: Diagrama pe-pH del sistema  $As-O_2-H_2O$ , para especies acuosas de As. Con condiciones de temperatura igual a  $25^\circ C$  y presión total de 1 bar (Smedley & Kinniburgh, 2002).

### Relación de arsénico con hierro y azufre

Tal como se mencionó, otro factor de importancia que influye la especiación y presencia de arsénico en ambientes acuáticos es la interacción con otros elementos químicos como el hierro. Los ciclos biogeoquímicos de As y Fe se encuentran acoplados en sistemas naturales, es decir, la movilidad del As se encuentra controlada por el Fe, reportándose una correlación positiva de remoción de estos elementos en humedales construidos, siendo la formación de oxihidróxidos de hierro una de las vías más importantes de coprecipitación y/o adsorción de arsénico (Lizama Allende, 2013). Por esta razón, el uso de Fe en tecnologías convencionales es ampliamente utilizado, tal como se revisará más adelante en la Sección 2.3. Otro compuesto que también puede lograr la remoción y al cual se encuentra naturalmente asociado el As es el azufre. La eliminación de As se puede lograr, también, por precipitación de arsenosulfuros, proceso que requiere una fuente de sulfato, lo cual se puede generar la acción de bacterias sulfato reductoras. Cabe mencionar en humedales que tratan el drenaje ácido de las minas, el sulfato generalmente está disponible debido a la exposición de minerales que contienen sulfuro al agua y al oxígeno, lo que resulta en la producción de sulfato (Lizama *et al.*, 2011b).

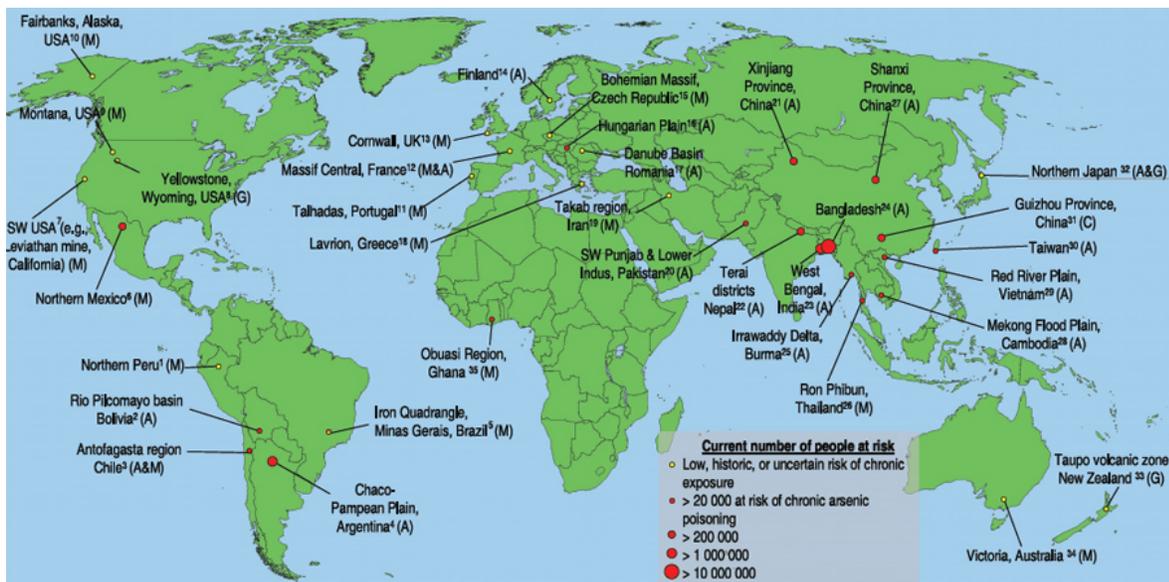
### 2.1.2 Toxicidad, formas de ingreso e impacto del arsénico en la salud humana a nivel internacional y nacional

El As es conocido por su reactividad y toxicidad para algunas especies dependiendo del tiempo de exposición, la concentración, especiación, y si se trata de As orgánico o inorgánico, así como la tasa de absorción y eliminación del cuerpo de algún organismo. En particular para la salud humana ha sido un problema debido a sus efectos, pues dependiendo de los factores mencionados, puede llegar a producir cáncer y afecciones a distintos órganos como la piel, riñón, pulmón y páncreas (ATSDR, 2007). Su forma inorgánica, como por ejemplo arsenitos y arseniatos, es más tóxica que la respectiva valencia orgánica, es decir, cuando el arsénico se combina con carbono e hidrógeno. De este modo, los compuestos de arsénico se pueden ordenar de mayor a menor toxicidad como gas arsina (-III), inorgánicos trivalentes, orgánicos trivalentes, inorgánicos pentavalentes, compuestos orgánicos pentavalentes y As elemental (Garelick & Jones, 2008; Gorby, 1988), destacando que el As (III) es más tóxico que el As (V) y teniendo en cuenta que tal como se mencionó el As(V) resulta ser más fácil remover que el As(III) (Lizama Allende, 2013).

Dada la cantidad y capacidad de transporte del arsénico en el medio ambiente, las vías por las cuales el As puede entrar al cuerpo humano son diversas, principalmente a través del agua y comida y en menor medida por la exposición presente en el aire, las cuales aumentan en zonas de producción industrial, como por ejemplo las mineras con procesos de extracción de cobre (ATSDR, 2007; OMS, 2011).

Los impactos en la salud humana producto de la exposición de As, pueden ser clasificadas dependiendo del tiempo de exposición, dosis y tipo de As, distinguiéndose intoxicaciones del tipo agudas o crónicas. Las intoxicaciones agudas hacen referencia a la exposición de arsénico en altas concentraciones y en un lapso pequeño, semejante a un pulso. Dependiendo de la dosis y forma de ingreso, los efectos varían. En caso que la vía de ingreso haya sido respiratoria, produce en general problemas respiratorios, tales como irritación pulmonar y resequedad en vías respiratorias, tales como boca y garganta. En caso que se haya ingerido, los efectos se asocian al sistema digestivo y nervioso, afectando a órganos como el estómago, intestinos, riñones, hígado y cerebro, con síntomas tales como irritación de paredes intestinales y estomacales, diarrea, vómitos, dolor y debilidad muscular (ATSDR, 2007; OMS, 2011). Por otro lado una intoxicación crónica considera en general una exposición a menores concentraciones de As respecto a las agudas, pero en un lapso mayor lo cual puede conllevar a presentar distintos síntomas destacando a través del tiempo tales como afecciones a la piel, tales como manchas oscuras, en espalda y pecho, y queratosis, en las palmas de las manos y plantas de los pies, y en etapas avanzadas afección a órganos internos llegando a producir cáncer de, entre otros, piel, vejiga, pulmón (Choong *et al.*, 2007).

La contaminación con arsénico en aguas naturales es un problema mundial que ha afectado a varias regiones a lo largo del orbe, tal como se muestra en la Figura 2.4, en donde se observa un rango de personas que tienen riesgo de contraer una intoxicación crónica de arsénico. En base a lo anterior, es que el tratamiento de aguas con As es un tema que concierne a nivel mundial y es de importancia encontrar distintas alternativas de descontaminación. Es posible apreciar que muchos países se ven afectados por el manejo de aguas con As, tales como India, China, Argentina, México, Chile, Estados Unidos, entre otros, lo cual afecta a más de 100 millones de personas, las cuales consumen agua con concentraciones de As por sobre los 1 mg/l, lo cual es cien veces la cantidad recomendada por la OMS (Mohan & Pittman, 2007). Se destaca el caso Bangladesh, país ubicado en el sur de Asia, en donde en el año 2000 entre 35 y 77 millones estaban en riesgo de consumir agua con arsénico (Smith *et al.*, 2000) y que en el año 2014 más de 25 millones de personas se ven afectadas por el uso de aguas contaminadas con As, principalmente de origen subterráneo (Carotenuto *et al.*, 2014).



**Principal sources of As: aquifer (A), mining (M), coal burning (C) and geothermal (G)**

Figura 2.4: Distribución mundial de las regiones contaminadas con arsénico. Se indican cuatro fuentes principales y el número de personas en riesgo de una exposición crónica. Adaptado de Garelick & Jones (2008).

En Chile la problemática de contaminación con arsénico se encuentra principalmente en el norte del país, en cuencas ubicadas en la región de Antofagasta y Arica y Parinacota, como por ejemplo las del Río San José, Río Loa y Lluta. En la parte alta de esta última cuenca se encuentra el río Azufre (Arica y Parinacota) el que por motivos asociados a actividad hidrotermal y remanentes de actividades de minería de azufre puede llegar a presentar concentraciones máximas de 3,5 mg/l (DGA, 2008; Leiva *et al.*, 2014). Históricamente la

región chilena que posee una mayor tasa de morbilidad y mortalidad debido al cáncer es la de Antofagasta, lo cual puede en parte deberse a altas concentraciones de arsénico presentes en el agua de consumo de la región (Cáceres Valencia *et al.*, 1999).

La evolución temporal entre 1952 y 1997 de las concentraciones de As en el agua cruda extraída de las fuentes y en el agua potable en algunas ciudades de la región de Antofagasta se presentan en la Figura 2.5. Se observa que inicialmente entre los años 1952 y 1970 no existe remoción de arsénico por lo cual la fuente y el agua potable tienen la misma concentración, siendo el período más crítico entre 1958 y 1970 en donde se posee un registro de intoxicación crónica por As en 130 mil habitantes, producto de las concentraciones en el agua potable de 850  $\mu\text{g}/\text{l}$ , 290  $\mu\text{g}/\text{l}$  y 680  $\mu\text{g}/\text{l}$  en las ciudades de Antofagasta, Calama y Tocopilla respectivamente (Borgoño *et al.*, 1977). Lo anterior, se debió a que se comenzó a captar agua desde el Río Toconce, tributario del Río Loa con concentraciones de As promedio de 850  $\mu\text{g}/\text{l}$ , a raíz de un crecimiento demográfico de la región (Borgoño *et al.*, 1977; Cáceres Valencia *et al.*, 1999). Luego, a partir de 1970 entró en vigencia la primera normativa de agua potable (NCh409), lo cual se vio reflejado en una disminución de las concentraciones de As, pues se establecieron como límite máximo 120  $\mu\text{g}/\text{l}$  entre 1970 y 1984 (NCh409 1970) y luego se bajó a 50  $\mu\text{g}/\text{l}$  (NCh409 1984). En las ciudades de Antofagasta, Calama y Tocopilla, los niveles de arsénico fueron progresivamente disminuyendo hasta 10  $\mu\text{g}/\text{l}$  entre los años 2004 y 2005, en base a la normativa actual (NCh409 2005), según lo reportado en Ferreccio & Sancha (2006).

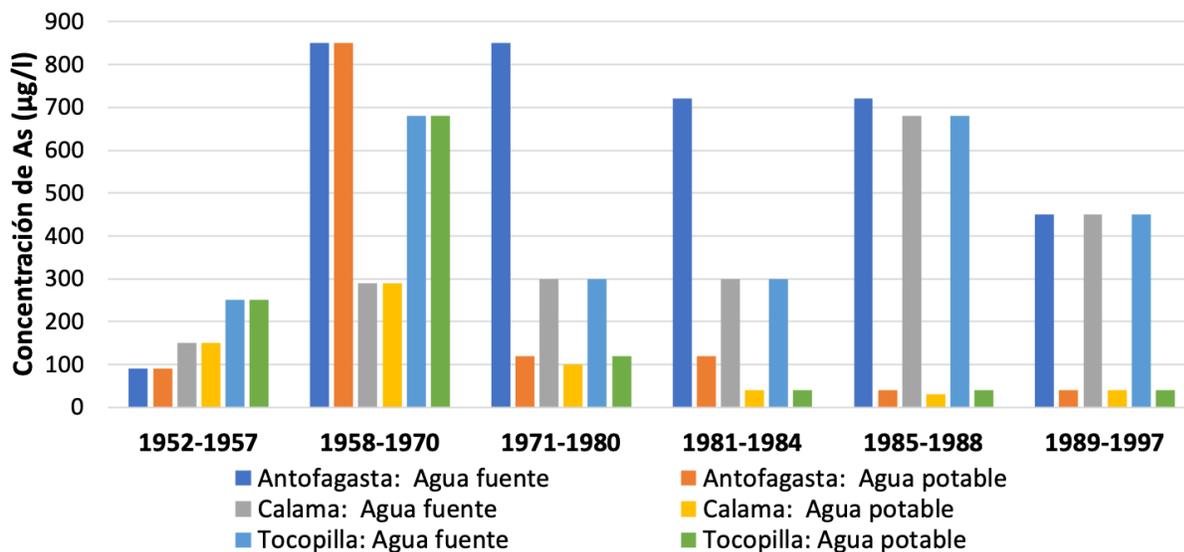


Figura 2.5: Evolución temporal de arsénico en aguas fuente y potable en las ciudades de Antofagasta, Calama y Tocopilla. Datos obtenidos de Cáceres Valencia *et al.* (1999).

### 2.1.3 Normativas y recomendaciones

El consumo de agua o alimentos que contengan elementos químicos tóxicos para la salud humana constituyen un riesgo. Debido a esto es que ciertos organismos internacionales como la OMS, han sugerido concentraciones máximas de elementos contaminantes, con el objetivo de proteger la salud de las personas. Por ejemplo, la OMS en el caso del arsénico ha propuesto distintas recomendaciones a lo largo de la historia respecto a la concentración máxima de As en agua potable; en 1958 estableció un límite de 200  $\mu\text{g/l}$ , el cual fue regulado poco tiempo después en 1963 con un valor de 50  $\mu\text{g/l}$ , luego desde 1993 a la fecha, la concentración máxima recomendada de As se redujo a 10  $\mu\text{g/l}$ . En el caso de la normativa nacional de agua potable (NCh 409), también se ha visto sujeta a regulaciones con un cierto desfase en el tiempo respecto a las recomendaciones internacionales, con valores de 120, 50 y 10  $\mu\text{g/l}$ , adoptados en 1970, 1984 y 2005, respectivamente.

En la Tabla 2.2, se presentan recomendaciones de concentraciones máximas de elementos de interés presentes en la zona de estudio (Sección 2.2) para el caso de agua potable se comparan las consideraciones internacionales de la OMS y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) y la normativa nacional (NCh409/1, 2005) y en caso del agua para riego, que es utilizada en la agricultura, se muestran normativas internacionales como la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) y USEPA, comparada con la normativa nacional sobre requisitos de calidad del agua para diferentes usos, tales como el riego (NCh1333, 1987). Cabe mencionar que elementos como el calcio (Ca), potasio (K) y sodio (Na), no se encuentran en la lista, pues no se encuentran normados por los organismos citados.

Tabla 2.2: Concentraciones límites (mg/l) de parámetros en agua potable y agua destinada a riego, según normativas internacionales y nacionales.

Parámetro	Agua potable			Agua para riego		
	NCh 409 (2005)	OMS (2011)	USEPA (2009)	NCh 1333 (1987)	FAO (1985)	USEPA (2012)
Al	-	-	0,05 - 0,2	5	5	5
As	0,01	0,01	0,01	0,1	0,1	0,1
B	-	2,4	-	0,75	0,7 - 3	0,75
Fe	0,3	-	0,3	5	5	5
Mg	125	-	-	-	-	-
Mn	0,1	-	0,05	0,2	0,2	0,2
Pb	0,05	0,01	0,015	5	5	5
Zn	3	-	5	2	2	2
Cl	400	-	250	200	-	-
SO <sub>4</sub>	500	-	250	250	-	-

## 2.2 Caso de estudio: Río Azufre, norte de Chile

Si bien el agua es un recurso valioso, reviste especial importancia cuando la zona tiene características desérticas. El caso anterior corresponde a la zona norte de Chile, en donde además el recurso hídrico suele ser de mala calidad, contaminado en particular con arsénico, siendo así un riesgo para la salud humana y del ecosistema en general. El caso de estudio de este proyecto se centra en el Río Azufre, ubicado en la XV Región de Arica y Parinacota de Chile, la cual es parte de las 16 regiones del país, siendo la más septentrional, tal como se observa en la Figura 2.6. En dicha imagen se aprecia la cuenca exorreica y preandina del Río Lluta de aproximadamente 147 km de longitud y que cuenta como principales tributarios al Río Azufre y las Quebradas de Caracarani, Colpitas y Socoroma (DGA, 2008).

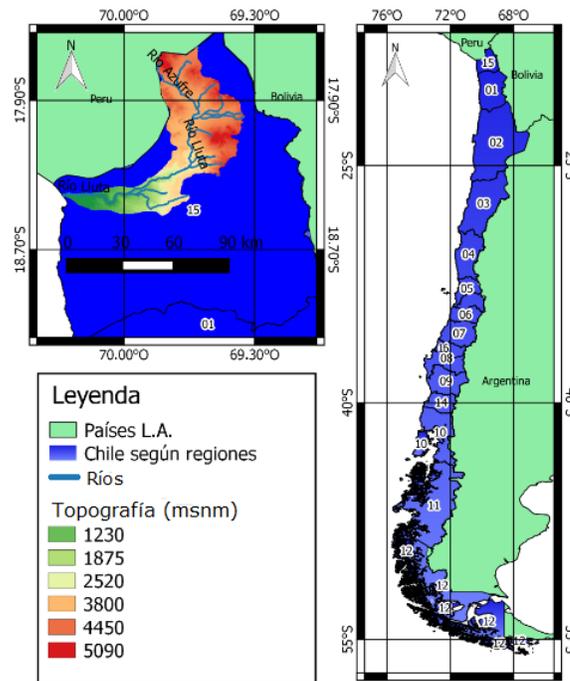


Figura 2.6: Río Lluta: Mapa la cuenca del Río Lluta. Adaptado de Jaque (2017).

En la Figura 2.7 se observa un esquema de los principales cauces que aportan en la cuenca del Río Lluta. En la parte alta de la cuenca, sobre los 4000 m.s.n.m., se encuentra el Río Azufre y el Río Caracarani, los cuales al confluir forman el Río Lluta. El rango de caudales del Río Caracarani fluctúa entre 132 y 12.950 l/s, teniendo valor promedio de 334 l/s, mientras que el Río Azufre, posee valores entre 21 y 1.180 l/s, con un promedio de 89 l/s (Guerra *et al.*, 2016), con una calidad de agua que se ve fuertemente afectado por la presencia del Volcán Tacora el cual aporta metales, sales y acidez ya sea a través de drenaje ácido o afloramientos hidrotermales con altas concentraciones de arsénico disuelto, causando que el río posea una mala calidad de agua (Leiva *et al.*, 2014) y que a su vez sea la principal fuente de As en el río Lluta (DGA, 2008).

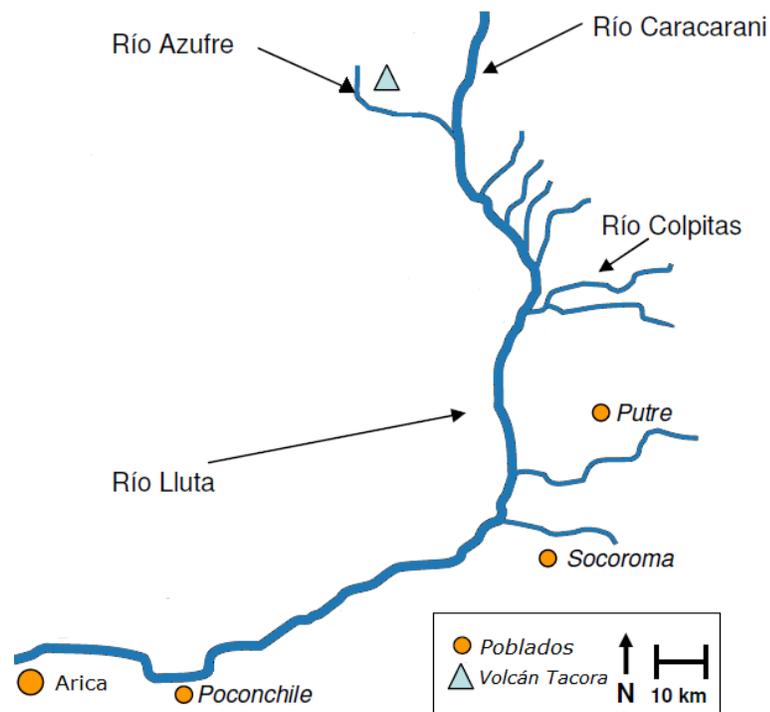


Figura 2.7: Esquema de principales cauces de la cuenca del Río Lluta. Adaptado de DGA (2008).

Respecto a los principales parámetros de calidad del agua del Río Azufre, se tiene la Tabla 2.3, en donde se muestran los valores de pH, conductividad eléctrica y concentraciones promedio de metales presentes en el río. Cabe mencionar que la fuente de información se encuentra en Guerra *et al.* (2016) y en particular el valor de la concentración de As, toma un valor máximo de 3,5 el cual se reporta en Leiva *et al.* (2014).

Tabla 2.3: Concentraciones de los principales parámetros y especies químicas del Río Azufre. Adaptado de Guerra *et al.* (2016).

Parámetro	Unidad	Valor	Parámetro	Unidad	Valor
<b>pH</b>	-	2,0	<b>Zn Total</b>	mg/l	9,8
<b>Conductividad</b>	mS/cm	10,8	<b>Mg<sup>+2</sup></b>	mg/l	174
<b>Temperatura</b>	°C	13,9	<b>Na<sup>+</sup></b>	mg/l	360
<b>Al Total</b>	mg/l	145,2	<b>Ca<sup>+2</sup></b>	mg/l	293
<b>As Total</b>	mg/l	2 - 3,5	<b>K<sup>+</sup></b>	mg/l	92
<b>B Total</b>	mg/l	18,2	<b>Cl<sup>-</sup></b>	mg/l	1320
<b>Fe Total</b>	mg/l	59,1	<b>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup></b>	mg/l	3104

## 2.3 Procesos de tratamiento convencional para la remoción de As

En base a lo revisado, la calidad del Río Azufre sobrepasa los límites máximos normados para el agua potable y el agua destinada a riego de la Tabla 2.2, luego requiere de tratamiento, en particular del arsénico, si es que se le quiere dar algún uso. Actualmente existen distintos procesos de remoción del As presente en el agua, por lo cual en general se debe combinar con elementos como el hierro para formar compuestos no solubles y de esta forma ser removido del agua. Dentro de los procesos convencionales se destacan la adsorción e intercambio iónico, coagulación y floculación, precipitación y mecanismos de membrana como la osmosis inversa (Bissen & Frimmel, 2003; Carotenuto *et al.*, 2014; Choong *et al.*, 2007). En cuanto a los sistemas de tratamiento natural, en la Sección 2.4 se detalla acerca de los humedales construidos, los que fueron elegidos como sistema de tratamiento en esta investigación.

### 2.3.1 Coagulación y floculación

La coagulación y floculación es uno de los procesos más usados para la remoción de arsénico en el agua (Carotenuto *et al.*, 2014; Choong *et al.*, 2007). Dentro de los coagulantes más utilizados están las sales de hierro tales como el sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) y cloruro ( $\text{FeCl}_3$ ) e hidróxido férrico ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ). También es utilizado el sulfato de aluminio  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (Ngo *et al.*, 2002). Tal como se ha mencionado, cuando el pH se encuentra entre 6 y 9, el As (V) resulta más fácil de remover que el As (III), puesto que se encuentra con carga negativa mientras que el As (III) se encuentra neutro. Debido a esto es habitual que se efectúen procesos de preoxidación.

Una vez se ha agregado un coagulante puede ocurrir el proceso de precipitación, es decir, formarse un compuesto entre el As y la sal agregada en fase sólida y de esta forma remover el As de la fase líquida. Con el objetivo de formar conglomerados de mayor tamaño de partículas (*flocs*) se procede a añadir polímeros floculantes, los cuales luego pueden removerse del agua a tratar vía sedimentación y/o filtración. En la Figura 2.8, se puede observar un esquema del proceso de remoción.

### 2.3.2 Adsorción e intercambio iónico

La adsorción es el proceso físico en el que el arsénico se adhiere en la superficie de un medio sorbente. Dentro de los sorbentes más utilizados se encuentran el carbón activado, alumina activada, compuestos de tipo férrico como el hidróxido férrico. Algunos medios sorbentes menos convencionales son la arcilla, carbón, cáscara de arroz, ceniza y zeolita (Choong *et al.*, 2007). Las fuerzas de atracción entre las moléculas del contaminante a remover y el adsorbente pueden ser enlaces químicos, fuerzas electrostáticas o de Van der Waals

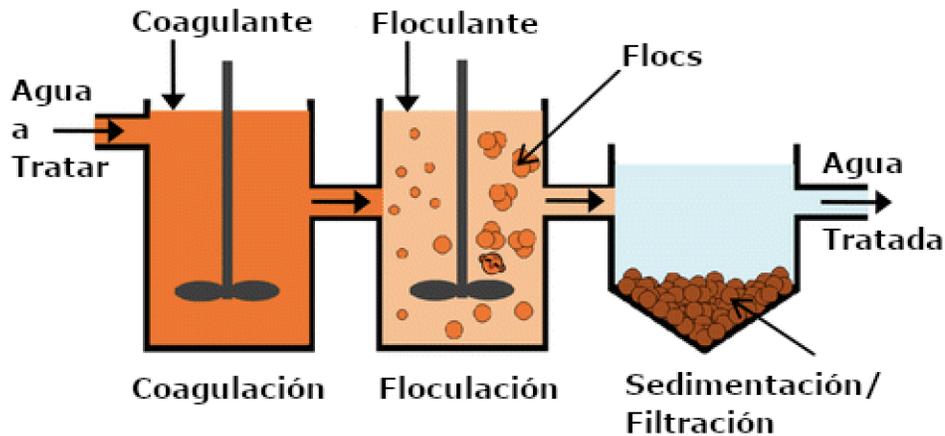


Figura 2.8: Esquema de proceso coagulación y floculación. Adaptado de Teh *et al.* (2016).

(Carotenuto *et al.*, 2014). El intercambio iónico es un tipo de remoción por adsorción en donde existe un intercambio entre partículas y/o moléculas cargadas una vez el agua contaminada entra en contacto y pasa a través del medio sorbente. En el caso del arsénico, las moléculas involucradas en el intercambio son, por un lado, las que son liberadas a partir de un medio sorbente que posee una resina con sitios intercambiables, usualmente ocupados por el ion cloruro, y por otro lado, los aniones a remover de As, los cuales ocupan el sitio que quedó disponible producto de la liberación de los sitios intercambiables, siendo un proceso efectivo tanto para As (III) como As (V), dependiendo del pH, en caso que el agua a tratar tenga un pH menor a 9, la remoción se efectuará para el As (V), pues en dicho rango el As (III) se encuentra predominantemente neutro (Choong *et al.*, 2007).

### 2.3.3 Mecanismos de membrana

Este tipo de procesos se caracteriza por la aplicación de un esfuerzo externo, una presión, de manera de obligar el paso de agua contaminada a través de una membrana con el objetivo de disminuir la concentración del contaminante. Dentro de las tecnologías que funcionan a través de este mismo principio existen distintos tipos, los cuales difieren en el tamaño de poro de la membrana, tales como microfiltración (0,02 - 10  $\mu\text{m}$ ), ultrafiltración (1 nm - 0,02  $\mu\text{m}$ ), nanofiltración (0,1 - 1 nm) y menores a 0,1 nm las membranas semipermeables de osmosis inversa (Datar & Rosén, 1993). Para lograr lo anterior, se debe aplicar sobre la membrana una presión mayor a la cual existe flujo a través de la membrana, dicha presión se define como presión osmótica y a en general a medida que disminuye el tamaño del poro de la membrana, la presión aplicada aumenta. En el caso del As, se utilizan principalmente nanofiltración y osmosis inversa. Dentro de las desventajas se cuenta con que a las membranas se les debe practicar mantenimiento y mantener limpias o reemplazarlas frecuentemente de manera de asegurar la eficiencia del método, con lo cual el tratamiento a través de membranas puede ser más costoso que tratamientos similares (Choong *et al.*, 2007). En la Figura 2.9 se puede observar un esquema del mecanismo de remoción de osmosis inversa.

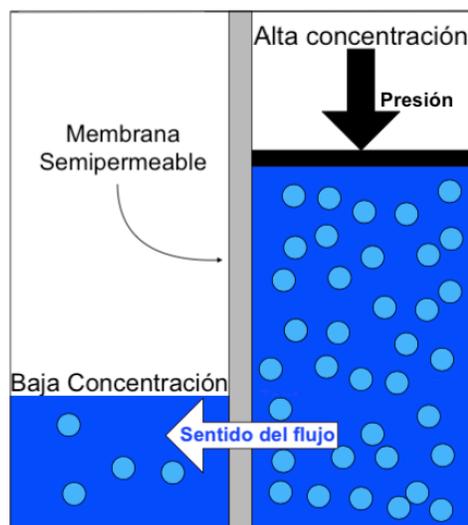


Figura 2.9: Esquema de mecanismo de membrana: osmosis inversa. Adaptado de Delgado (2017).

### 2.3.4 Plantas de tratamiento de arsénico en Chile

En la Tabla 2.4, se muestra la situación nacional respecto a las plantas de agua potable y los tipos de tratamientos utilizados para remover As. Se observa que hay 14 plantas que se encuentran principalmente concentradas en la zona norte-centro del país y que poseen una capacidad de tratamiento de entre 2.600 y 86.000 m<sup>3</sup>/d, con concentraciones entre 16 y 500  $\mu\text{g}/\text{l}$  de As en el afluente. Las aguas superficiales se han tratado en general mediante preoxidación con cloro, coagulación con cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ), sedimentación, filtración y desinfección final. Para las aguas subterráneas, que son la mayor fuente, el paso de sedimentación se omitió en algunos procesos de tratamiento (Hering *et al.*, 2017).

Si bien los tratamientos convencionales son efectivos y se pueden aplicar a gran escala, poseen algunas desventajas como alta cantidad de energía necesaria para operarlos, pueden estar contruidos de concreto y utilizar químicos que no son amigables con el medio ambiente. Desde el punto de vista económico también pueden poseer desventajas, por ejemplo el alto costo del medio sorbente de carbón activado (Choong *et al.*, 2007) o los mecanismos de membrana, los cuales pueden tener un alto costo de inversión, operación y mantención (Mohan & Pittman, 2007). Cabe mencionar que dentro de la misma región donde se encuentra el Río Azufre, XV Región de Arica y Parinacota, existe una planta instalada para la remoción de arsénico, Pago de Gómez en la ciudad de Arica, la cual tal como se observa en la Tabla 2.4, utiliza filtración en lecho adsorbente y osmosis inversa. Dichas tecnologías, tal como se ha discutido, pueden tener como desventaja la producción de lodo tóxico y un alto costo asociado (Bissen & Frimmel, 2003; Carotenuto *et al.*, 2014).

Tabla 2.4: Plantas de tratamiento centralizadas para la remoción de As en Chile. Adaptado de Hering *et al.* (2017).

n°	Ciudad	Compañía	Planta	Fuente (b)	Caudal (m <sup>3</sup> /d)	As (μg/l)	Tratamiento (c)
01	Arica	Aguas del Altiplano	Pago de Gómez	Sub.	13.000	18	FLA, RO
02	Iquique - Alto Hospicio	Aguas del Altiplano	Santa Rosa	Sub.	20.700	60-80	Ox, FD, UF
03	Iquique - Alto Hospicio	Aguas del Altiplano	El Carmelo	Sub.	65.000	16	Ox, FD, RO
04	Pozo Almonte	Aguas del Altiplano	Pozo Almonte	Sub.	2.900	16	RO
05	Calama	Aguas Antofagasta	Cerro Topáter	Sup.	43.000	400-450	Ox, Co, Flo Sed, Fil
06	Antofagasta	Aguas Antofagasta	Salar del Carmen	Sup.	86.000	400-450	Ox, Co, Flo Sed, Fil
07	Taltal	Aguas Antofagasta	Taltal	Sub.	2.600	60-80	Ox, FD
08	Diego de Almagro	Aguas Chañar	Diego de Almagro	Sup.	3.000	100-500	Ox, Fil, RO
09	Santiago Oriente	Aguas Cordillera	Lo Gallo (a)	Sup. y Sub.	56.000	10-50	Ox, Co, Flo Sed, Fil
10	Santiago Oriente	Aguas Cordillera	San Antonio	Sub.	43.000	17-34	Ox, Fil, FLA
11	Lampa	Aguas Manquehue	Alto Lampa	Sub.	4.300	20	Ox, FLA
12	Santiago (Quilicura)	Aguas Andinas	Quilicura	Sub.	8.600	60	Ox, FLA
13	Santiago (Colina)	Aguas Manquehue	Lo Pinto	Sub.	10.400	25	Ox, FLA
14	Rancagua	ESSBIO	Nogales (a)	Sup.	65.000	20	Ox, Co, Flo Sed, Fil

(a): Estas plantas fueron inicialmente construidas para la remoción de turbiedad y luego fueron actualizadas para remover arsénico. (b): Indica la fuente de donde proviene el agua a tratar, en donde, se designan aguas superficiales (Sup.) y subterráneas (Sub.). (c): Los tratamientos se designan como sigue, Co: coagulación, FD: filtración directa, Fil: filtración, FLA: filtración en lecho adsorbente, Flo: floculación, Ox: oxidación, RO: osmosis inversa, Sed: sedimentación y UF: ultrafiltración.

Cabe mencionar que los sistemas de tratamiento convencional son centralizados, es decir, trata el agua en una ubicación central y luego la distribuye a través de redes de distribución dedicadas, sin tomar en cuenta dispositivos en el punto de uso (POU), en el punto de entrada (POE) o sistemas de tratamiento no convencionales los cuales pueden resultar más amigables con el medio ambiente y reducir costos, por ejemplo de inversión y de operación. Este es el caso de los sistemas de tratamiento naturales, los cuales se encuentran diseñados para aprovechar la interacción entre los contaminantes y a los elementos a los cuales se vean naturalmente expuestos, tales como el suelo, plantas y microorganismos. De este modo, los sistemas de tratamiento naturales, como los humedales construidos, resultan una alternativa atractiva en especial para zonas de difícil acceso y por ende con limitaciones de energía, considerando que se pueda proveer la demanda y calidad de agua requerida. Se debe considerar que incluso dentro de los sistemas de tratamiento natural, los humedales construidos tienen bajo costo de inversión y operación (Yeh, 2008).

## 2.4 Humedales construidos como sistema de tratamiento natural

Los humedales se definen como tierra en donde el nivel del agua se encuentra sobre o a ras de suelo, de manera que se mantienen condiciones saturadas y se favorece el crecimiento de vegetación (Crites *et al.*, 2006). Los sistemas de humedales pueden ser naturales o construidos. Los humedales construidos (CW), son sistemas diseñados para simular un humedal natural y con características específicas con énfasis en mejorar el tratamiento de agua residual u otros propósitos (Nuttall *et al.*, 1997).

Los humedales construidos se comenzaron a utilizar como sistema de tratamiento de agua durante las últimas décadas, en particular en la segunda mitad del siglo XX. Inicialmente se emplearon para mejorar la calidad de aguas residuales (Vymazal, 2009), luego para el tratamiento de drenaje ácido de minas, con elementos como el hierro y manganeso, usando medios de soporte tales como piedra caliza o hidróxidos de calcio, en busca de un aumento de pH y así generar precipitados del tipo metales carbonatados o oxihidróxidos (Kadlec & Wallace, 2008).

Los principales componentes de los humedales construidos son la vegetación, el medio de soporte y los microorganismos. Un CW puede ser considerado un complejo biorreactor, pues al igual que en un humedal natural, ocurren procesos de todo tipo, físicos, químicos y biológicos. La remoción de contaminantes ocurre debido a procesos tales como oxidación/reducción asociado a compuestos del medio y/o actividad microbiana, precipitación, coprecipitación, adsorción, filtración y procesos propios a la vegetación tales como incorporación de elementos a sus tejidos (plant uptake) o la estabilización de contaminantes, disminuyendo su movilidad en el medio (Lizama Allende, 2013).

## 2.4.1 Clasificación de humedales

Existen distintos tipos, los cuales se pueden clasificar en base a su tipo de flujo: flujo superficial (SF) en donde el agua a tratar fluye por sobre el medio de soporte y de flujo subsuperficial (SSF) en donde el agua a tratar fluye a través del medio de soporte. Dentro de estos últimos existen dos tipos el flujo vertical (VSSF) y el horizontal (HSSF). Se pueden observar figuras esquemáticas de humedales construidos de tipo flujo superficial (SF CW) y subsuperficial horizontal (HSSF CW) en las Figuras 2.10 y 2.11.

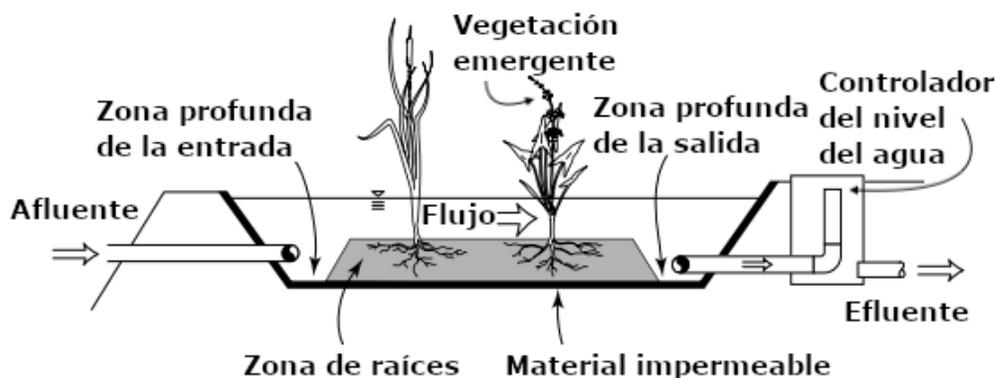


Figura 2.10: Esquema de SF CW. Adaptado de Kadlec & Wallace (2008).

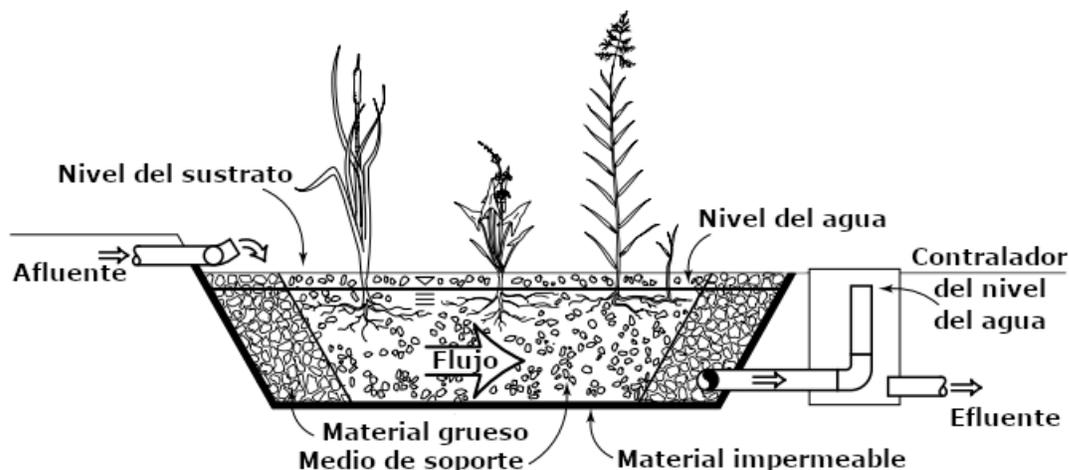


Figura 2.11: Esquema de HSSF CW. Adaptado de Kadlec & Wallace (2008).

Tal como se observa en la Figura 2.10, en el caso de los SF CW los sistemas se asemejan más a un humedal natural, el agua se encuentra en contacto directo con la atmósfera, pudiendo controlar su nivel a través de un tubo de desagüe. Un ejemplo de sus aplicaciones es su uso para tratar aguas lluvia, por su capacidad de manejo de cambios en el nivel de agua (Kadlec & Wallace, 2008).

En la Figura 2.11, se observa un esquema de un HSSF CW, en donde el agua no posee contacto directo con la atmósfera. Este tipo de tratamiento son los más utilizados debido a los hallazgos encontrados en Lizama Allende (2013), en base a que se favorece el contacto del agua contaminada y el medio de soporte, lo cual podría aumentar procesos de remoción de contaminantes a través de por ejemplo adsorción, filtración, precipitación y coprecipitación. Cabe mencionar que los humedales construidos de tipo VSSF, poseen una mayor capacidad de transportar oxígeno respecto a los HSSF, por lo que generan un ambiente más oxidante, en contraparte los HSSF CW podrían favorecer la formación de zonas anóxicas dentro del humedal.

## 2.4.2 Componentes de humedales

Uno de los componentes que toma mayor relevancia en el tratamiento con SSF CW es el medio de soporte, el cual proporciona el sustento y sustrato para el desarrollo de las plantas y microorganismos. En conjunto con las plantas y microorganismos, el medio de soporte a través de sus condiciones físicoquímicas puede contribuir a la generación de zonas con distinta concentración de oxígeno, siendo el sustrato donde ocurren los procesos físicos, químicos y biológicos que remueven los contaminantes (Lizama Allende, 2013). Los medios más utilizados en SSF CW son grava como material grueso y arena como medio de soporte (Kadlec & Wallace, 2008). En base a estudios previos, se ha evidenciado la necesidad de estudiar medios alternativos, tales como zeolita y piedra caliza para la remoción de As (Lizama *et al.*, 2011a).

El rol de la vegetación en CW depende del contaminante que se desee remover, siendo más activo cuando se trata de absorción de nutrientes, mientras que para metales y metaloides en general, se considera que la vegetación posee un rol indirecto, pues podría generar condiciones favorables para su remoción (Garcia *et al.*, 2010), como por ejemplo, cuando se forma una placa precipitados de hidróxido y oxihidróxidos de hierro en las raíces de las plantas (*iron plaque*). Esta placa puede ser altamente reactiva con diferentes metales y metaloides, por ejemplo, As, Mn, Zn y Pb (Buddhawong *et al.*, 2005). Dentro del tipo de vegetación más utilizado se encuentran las plantas macrófitas, puesto que tiene una gran capacidad de adaptación en sistemas acuáticos, un ejemplo es la *Phragmites australis*, perteneciente a la familia de las Poaceae, comunmente denominada carrizo o caña, la cual tiene características perennes, pues resiste temperaturas extremas y altas concentraciones de salinidad y contaminantes (He & Yongfeng, 2009). Una posible desventaja asociada al uso de vegetación es que podría disminuir el tiempo de retención (tiempo promedio en que una partícula de fluido permanece en un volumen determinado), porque puede generar una disminución del contacto del agua contaminada con el medio y así mermar los procesos de remoción asociados (Marchand *et al.*, 2010).

Los microorganismos son una parte esencial para la eliminación de contaminantes en humedales construidos. Son los más importantes respecto a la remoción de carbono y nitrógeno y sus procesos metabólicos juegan un importante rol en la eliminación de metales pesados (Lizama Allende, 2013). Un ejemplo importante de microorganismo son las bacterias, de las cuales la mayoría son heterotróficas, es decir, sus requisitos para la síntesis celular y la nutrición se obtienen de compuestos orgánicos. Dentro de un humedal la mayoría se encuentran en el sustrato, materia orgánica en descomposición y en las superficies sólidas de las plantas (Kadlec & Knight, 1996).

### 2.4.3 Evapotranspiración en humedales

La evapotranspiración (ET) es un proceso que se compone por las pérdidas de agua hacia la atmósfera como resultado de la evaporación directa del agua y del suelo, y la humedad que pasa a través de las plantas vasculares a la atmósfera vía transpiración (Kadlec & Wallace, 2008), y constituye la principal pérdida de agua dentro de un humedal construido. Además en caso que exista una mayor ET, esto genera un aumento en el tiempo de retención hidráulico, aumento en las concentraciones de los contaminantes y afectan la efectividad de remoción de los humedales construidos. El aumento del tiempo de retención real ( $\tau$ ), respecto al nominal ( $\tau_n$ ) se puede estimar considerando la ecuación:  $\tau = 2 \cdot (1 + Q_s/Q_e)^{-1} \cdot \tau_n$  (Kadlec & Wallace, 2008), en donde  $Q_e$  y  $Q_s$  son el caudal de entrada y salida al sistema. Lo anterior tiene una influencia directa en la elección de parámetros de diseño de un CW, como la carga con la cual se opera el sistema, en especial cuando las pérdidas por evapotranspiración son altas (Fuentealba, 2017).

La ET se puede estimar mediante la evapotranspiración de referencia ( $ET_o$ ) y un coeficiente de cultivo ( $K_c$ ), utilizando la relación:  $ET = K_c \cdot ET_o$ . La ( $ET_o$ ) representa la demanda de evapotranspiración por parte de la atmósfera sobre una superficie con un cultivo de referencia estándar, sin considerar limitación de disponibilidad de agua y se calcula utilizando variables climáticas. El método más recomendado para estimar la  $ET_o$  es el FAO Penman-Monteith (Anexo B) debido a que tiene bases físicas e incorpora explícitamente parámetros fisiológicos y aerodinámicos (FAO, 2006). El coeficiente de cultivo integra los efectos de las características que distinguen la superficie con vegetación respecto a la sin vegetación y varía en el tiempo del crecimiento del cultivo, presentando tres valores:  $K_c^i$ ,  $K_c^m$  y  $K_c^f$  que corresponden al coeficiente del cultivo en inicial, a mediados y final de crecimiento, respectivamente. En el caso de la *Phragmites australis*, tiene valores estimados iguales a  $K_c^i=0,9$ ,  $K_c^m=1,2$  y  $K_c^f=0,7$  (FAO, 2006).

## 2.4.4 Procesos de remoción de arsénico en humedales construidos

Como se ha mencionado, se puede considerar que los humedales construidos son complejos biorreactores dado que, producto de la interacción entre los componentes de un humedal y el agua a tratar, ocurren diversas reacciones de carácter biofísicoquímico. Más aún, lo anterior depende del elemento a remover y de las condiciones medioambientales. En la práctica, si bien se ha evidenciado remoción de metales en investigaciones previas, ha resultado difícil identificar el o los procesos específicos por el cuales ocurre, debido a que son interdependientes (Sheoran & Sheoran, 2006). Respeco al arsénico, en el estudio de Lizama *et al.* (2011b), se identificaron los principales procesos de remoción en humedales construidos, los cuales se presentan en la Figura 2.12, destacando los más importantes en negrita.

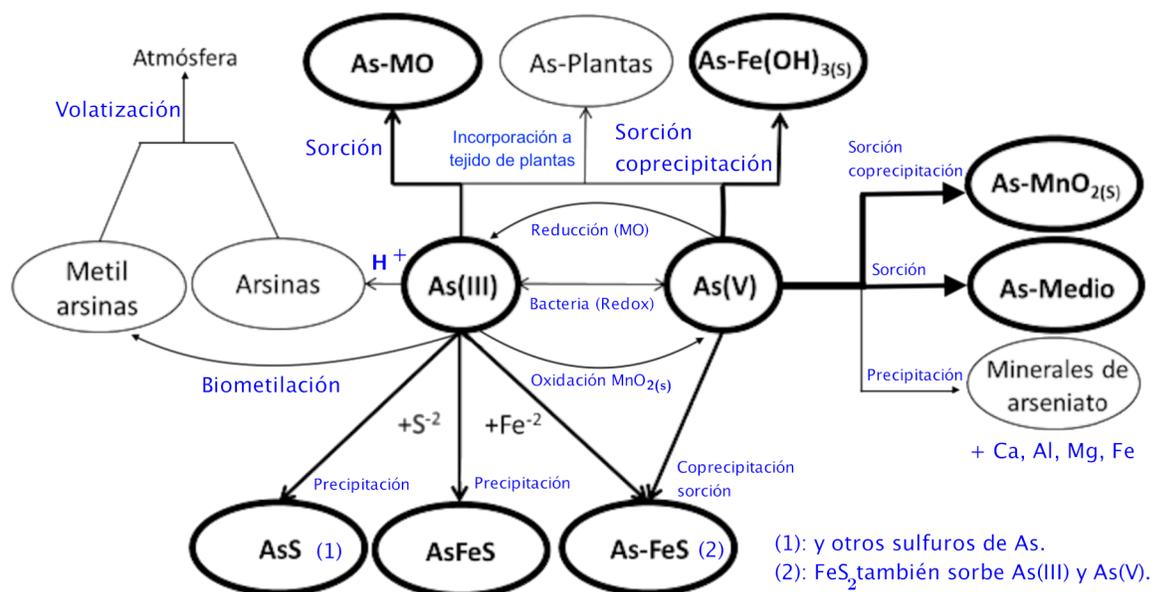


Figura 2.12: Procesos de remoción de As en CW. Adaptado de Lizama *et al.* (2011b).

En el esquema de la Figura 2.12, se observan al centro las especies de arsenito As (III) y arseniato As (V), las que se encuentran interrelacionadas mediante una flecha bidireccional la que representa una reacción de oxidación o reducción, el que puede estar mediado por bacterias. La reacción de oxidación desde As(III) a As(V) puede estar mediada por óxidos de manganeso ( $MnO_{2(s)}$ ), mientras que la reducción de As(V) a As(III), por materia orgánica (MO). La sección superior del esquema indica que tanto el arsenito como el arseniato pueden ser sorbidos o coprecipitados por oxihidróxidos de hierro ( $Fe(OH)_{3(s)}$ ), incorporados a plantas y adsorbidos por MO. La sección inferior ilustra que el arsenito puede precipitar como sulfuro y minerales de hierro como el realgar ( $AsS$ ) y arsenopirita ( $AsFeS$ ), respectivamente. Además, la pirita ( $FeS_2$ ) puede absorber tanto arsenito como arseniato. La sección a la derecha muestra que el arseniato puede ser sorbido/coprecipitado por  $MnO_{2(s)}$ , sorbido por el medio y precipitado como minerales en presencia de Ca, Mg, Al y Fe. La sección de la izquierda muestra que el arsenito puede reaccionar con hidrógeno

(H<sup>+</sup>) y formar arsina. Así mismo, podría ser biometilizado y formar arsinas asociadas con grupos metilos. Ambas arsinas pueden ser volatilizadas hacia la atmósfera (Lizama *et al.*, 2011b).

Dentro de los estudios que se han realizado sobre la remoción de arsénico mediante humedales construidos, Buddhawong *et al.* (2005) obtuvieron mejores tasas de remoción de As y Zn en CWSSF que en CWSF, con grava como medio de soporte, planteando que la remoción de arsénico se produce principalmente debido a la coprecipitación con hierro, en particular en las zonas de la rizósfera que son ricas en oxígeno. En contraposición Arroyo *et al.* (2013), utilizó grava silícea y encontró que los tratamientos con flujo superficial tenían una mejor efectividad que los con flujo subsuperficial. Sin embargo, en ambos estudios las eficiencias son menores que el 30%. Lo anterior se puede deber a que las gravas presentan en general una baja capacidad de adsorción (Buddhawong *et al.*, 2005), uno de los principales procesos para efectuar la remoción de As (Tabla 2.12). Debido a esto, se han realizado experimentos con medios de soporte alternativos tales como piedra caliza y zeolita. Estos medios con *Phragmites australis* como vegetación, en el estudio de Lizama *et al.* (2014), obtuvieron remociones de As en CWHSSF mayores al 99 %, durante un período de operación de seis meses.

#### 2.4.5 Fraccionamiento del arsénico en la fase sólida

Con el objetivo de avanzar en el conocimiento respecto a los principales lugares de acumulación (sumideros) y asociación de arsénico en humedales construidos, en este estudio se realizó un procedimiento de extracción secuencial (SEP). Los SEP buscan dar respuesta al fraccionamiento de un elemento en fase sólida, las cuales se practican adicionando sucesivamente elementos/compuestos químicos (extractantes), con el objetivo de liberar los contaminantes, en este caso al arsénico, asociado a una cierta fase. Si bien el procedimiento de agregar extractantes busca simular posibles cambios mediambientales que podrían generar la liberación de los contaminantes al medio (Gleyzes *et al.*, 2001), en realidad las condiciones físicoquímicas que existen durante el SEP, no coinciden con los procesos naturales que están ocurriendo durante el período de operación de los humedales (Liu & Cai, 2007).

Una de los SEP que más ha sido utilizado y validado es el método de Tessier *et al.* (1979), el cual tuvo como objetivo el estudio estudiar el fraccionamiento de varios metales tales como cadmio, cobalto, cobre, hierro, manganeso, níquel, plomo y zinc. En dicho método se seleccionaron cinco fraccionamientos ligadas a las fases de intercambiables, a carbonatos, óxidos de hierro y manganeso, a materia orgánica y residual. Versiones modificadas del método de Tessier han sido utilizadas para encontrar el fraccionamiento de As Bugueño *et al.* (2014) y métodos específicos para dilucidar el fraccionamiento de As han sido desarrollados y validados tales como Keon *et al.* (2001).

El SEP de Keon, se utilizará en este estudio buscando responder el transporte y fraccionamiento del As, y con esto poder plantear los principales mecanismos de remoción del contaminante presente en el sistema. Consta de ocho fases objetivo: As débilmente adsorbido ( $m_1$ ), As que está fuertemente adsorbido al medio ( $m_2$ ), As coprecipitado con carbonatos, óxidos de manganeso y oxihidróxidos de hierro muy amorfos ( $m_3$ ), As coprecipitado con oxihidróxidos de hierro amorfos ( $m_4$ ), As coprecipitado con oxihidróxidos de Fe cristalinos ( $m_5$ ), óxidos de As y As coprecipitado con silicatos ( $m_6$ ), As coprecipitado con piritita y formas amorfas de oropimente ( $m_7$ ), y la fase residual donde se utiliza el Método 3050B USEPA (1996). Cabe mencionar que los pasos de extracción  $m_6$  y  $m_8$  no se realizaron en este estudio. Es importante destacar que el método de Keon aún no ha sido utilizado en humedales construidos. Algunos estudios como por ejemplo el de Morales (2019); Singhakant *et al.* (2009), han sido aplicado a humedales construidos, pero utilizó el método de Tessier. Cabe mencionar que en Morales (2019) se realizó el SEP de Tessier a las mismas muestras de medio de soporte utilizados en este estudio en donde se aplicó el SEP de Keon, por lo cual será interesante evaluar su comparación. La primera fase objetivo de Keon es similar a la de Tessier y se busca liberar el As débilmente adsorbido, la segunda es de As fuertemente adsorbido, mientras la suma de la segunda y tercera etapa de Tessier, equivaldrían a la de Keon, correspondiente a la fracción de arsénico coprecipitada con carbonatos, óxidos de manganeso y oxihidróxidos de hierro muy amorfos. Desde la etapa quinta a séptima y posterior fase residual de Keon, el método entre Tessier deja de ser del todo comparable, pues la fracción asociada a la materia orgánica (cuarto paso de Tessier) en Keon es parte de la fracción residual.

Luego, para probar la especiación existen técnicas tales como microscopía electrónicos de barrido/espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (SEM/EDS) o cristalografía con rayos X (XRC), que permitan identificar las fases cristalinas de As y Fe (Fases 5-8 de Keon). A pesar de esto, los SEP han sido ampliamente aplicados para evaluar la movilidad, comportamiento y destino de los metales en fase sólida, esto con el objetivo de encontrar los principales mecanismos de remoción de As en humedales construidos, en particular con aguas con alta cantidad de metales y ácidas.

# Capítulo 3

## Metodología

### 3.1 Fase de construcción: materiales y montaje experimental

En esta investigación, para tratar el agua contaminada, se utilizó un montaje experimental, a modo de continuación del estudio realizado en Lizama Allende (2013), de celdas de piedra caliza y zeolita, con y sin vegetación de *Phragmites australis*. Dichos materiales e instalación se describen a continuación.

#### 3.1.1 Medio de soporte: Piedra Caliza Guarello

La piedra caliza es una roca tipo sedimentaria, formada principalmente por carbonato de calcio ( $CaCO_3$ ), (Klein & Hurlbut, 1996). Su nombre: Piedra Caliza Guarello, se debe a que se extrae de la isla Guarello, XII Región de Magallanes y Antártica Chilena. En la Tabla 3.1, se indica la composición de este medio de soporte que se utilizó en la mitad de las celdas del montaje experimental, ver Sección 3.1.4.

Tabla 3.1: Composición química de Piedra Caliza Guarello. Fuente: Compañía Minera del Pacífico.

Nombre del compuesto o elemento químico	Fórmula química	Rango de porcentaje másico (%)
Carbonato de Calcio	$CaCO_3$	[94,0 - 98,0]
Sílice	$SiO_2$	[0,4 - 1,0]
Hierro	$Fe_2O_3$	[0,1 - 1,0]
Óxido de Mg o Carbonato de Mg	$MgO$ o $MgCO_3$	[0 - 0,1]

#### 3.1.2 Medio de soporte: Zeolita Clipnoptilolita-Mordenita

Las zeolitas son minerales que contienen principalmente óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ) y sílice ( $SiO_2$ ), las cuales pueden tener un origen natural en rocas sedimentarias, volcánicas, metamórficas o bien pueden ser sintetizadas artificialmente (Sakadevan & Bavor, 1998). En particular, en este estudio se utiliza una mezcla entre clipnoptilolita y mordenita, debido a su bajo costo y alta disponibilidad, pues existen varios depósitos alrededor del mundo tanto de clipnoptilolita como de mordenita (Colella, 1999; Pitcher *et al.*, 2004).

Tabla 3.2: Composición química de Zeolita Clinoptilolita-Mordenita. Fuente: ficha técnica otorgada por el distribuidor Zeolita del Maule.

Nombre del componente	Símbolo del componente	Porcentaje másico (%)
Sílice	SiO <sub>2</sub>	64,19
Peróxido de titanio	TiO <sub>2</sub>	0,51
Trióxido de dialuminio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,65
Óxido férrico	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,53
Monóxido de manganeso	MnO	0,03
Óxido de magnesio	MgO	0,66
Monóxido de calcio	CaO	3,42
Monóxido de disodio	Na <sub>2</sub> O	0,75
Óxido potásico	K <sub>2</sub> O	1,6
Anhídrido fosfórico	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03
Pérdidas por calcinación	PxC	14,64

En la Tabla 3.2, se indica la composición del tipo de zeolita utilizado como medio de soporte, en donde la fracción de PxC corresponde al material que se pierde al efectuar un proceso de calcinación, el cual se realiza con el objetivo de eliminar la posible humedad de la zeolita, el dióxido de carbono, dióxido de azufre u otros compuestos orgánicos volátiles.

### 3.1.3 Vegetación: *Phragmites australis*

La *Phragmites australis*, comúnmente conocida como carrizo o caña, es una planta que se puede encontrar en todos los continentes a excepción de la Antártida. Pertenece a la familia de las Poaceae y crece en ambientes húmedos, como por ejemplo humedales, orillas de lagos y ríos. En las celdas vegetadas, se eligió plantar *Phragmites australis* debido a su amplio rango de tolerancia del pH y su capacidad de resistencia a sequías y salinidad (Cooper *et al.*, 1996). Si bien se podrían utilizar distintos tipos de especies de vegetación, para luego comparar sus rendimientos, se utiliza solo dicha planta debido a que se cree que el rol de la vegetación en la remoción de metales y metaloides es indirecto (García *et al.*, 2010).

### 3.1.4 Descripción de la instalación experimental

Se construyeron doce celdas de flujo subsuperficial horizontal (HSSF), los cuales fueron emplazados en un terreno de la Universidad de Chile correspondiente al Taller Molina de Ingeniería Mecánica de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas (FCFM), ubicado en la calle Unión Latinoamericana a la altura del N°657, Santiago de Chile. El sistema de humedales se encontraba expuesto, a condiciones medioambientales naturales, es decir, sol, viento, temperatura ambiente y no fue considerada la precipitación, puesto que se operó

bajo un panel de techo de plástico corrugado. El material que se utilizó para construir las celdas fue acrílico, con el objetivo de observar el nivel del flujo, el medio de soporte y algunas raíces de las plantas, en caso que la celda sea vegetada.

Tal como se mencionó, los medios de soporte utilizados fueron zeolita y piedra caliza (Lizama Allende, 2013) y la vegetación elegida fue la *Phragmites australis*. El sistema se compuso de doce celdas, de las cuales la mitad se encuentra sin vegetación, que actuaron como celdas de control, y la otra mitad vegetada, es decir, funcionaron como humedales. De las celdas de control, existieron tres con piedra caliza y otras tres con zeolita. De forma análoga, para el caso de los humedales, una mitad se compuso de piedra caliza y el resto zeolita.

En la Figura 3.1, se muestra un esquema con vista en planta del montaje experimental, en donde las siglas de las celdas representan: caliza vegetada (CV), caliza sin vegetación (CSV), zeolita vegetada (ZV) y zeolita sin vegetación (ZSV). Se observa que debido a la orientación del sistema, la primera celda compuesta por caliza con vegetación (CV01) y la séptima constituida de caliza sin vegetación (CSV07), se ven expuestas a la radiación solar proveniente del este, durante la mañana y parte de la tarde, pues el techo instalado no fue capaz de proveer sombra para dichas celdas. Por otro lado, se observa un cilindro en el costado sur del sistema, el cual representa un estanque de polietileno de 2000 l de capacidad, donde se almacenó el agua ácida, la cual fue tratada. En la zona central del esquema, se encuentra el sistema compuesto por los doce celdas. Entre la celda CSV09 y ZSV10, se encuentra la bomba peristáltica la cual distribuyó agua de entrada al sistema. Por último, en la sección norte del esquema se encuentran cinco contenedores a granel intermedio (IBC), en donde se almacenó agua de salida antes de ser descartada al alcantarillado. Los detalles respecto a estos últimos dos componentes, se desarrollaron en la Sección 3.2.2. La Figura 3.2, corresponde a una foto del montaje experimental, en donde se puede observar, de izquierda a derecha (sur a norte) el estanque con el agua ácida, una estructura de acero donde bajo el techo de plástico, se instalaron las celdas y la bomba peristáltica. Por último en el costado norte se observan los estanques IBC.

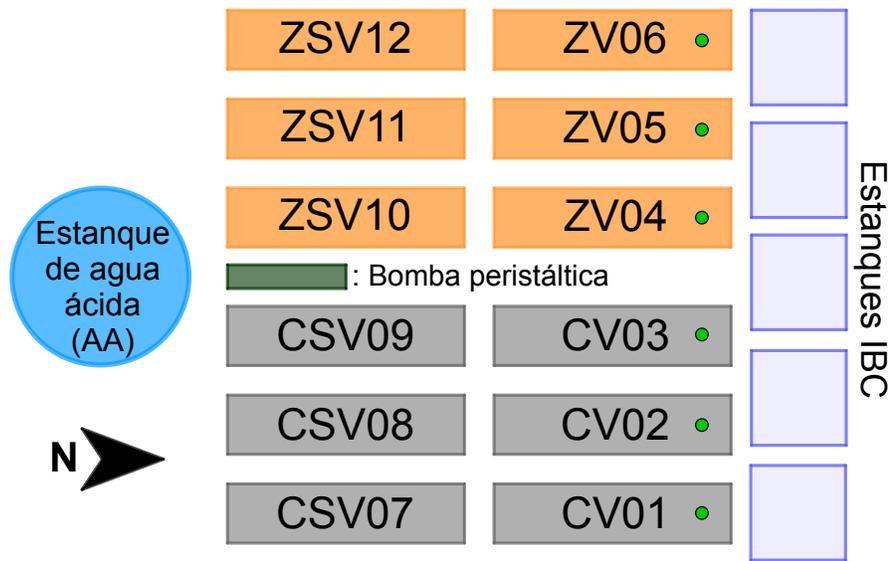


Figura 3.1: Esquema de vista en planta del montaje experimental.



Figura 3.2: Foto del montaje experimental, Taller molina, FCFM.

El diseño de las celdas se basó en investigaciones previas (Olmos-Márquez *et al.*, 2012). En la Figura 3.3 se puede observar un esquema de una celda en donde el flujo subsuperficial fluía de izquierda a derecha. Se observa que las dimensiones de las celdas construidas fueron de 1,9 m x 0,5 m x 0,5 m de largo, ancho y alto, respectivamente. Se destinaron 0,2 m de largo a secciones, tanto al inicio como al fin del humedal, que funcionaron como receptáculos de agua ácida al inicio y agua tratada al final. Entre estas dos secciones se ubicó el medio de soporte, de 1,5 m de largo, entre dos secciones de grava, las cuales funcionaron como filtro. Dichas secciones de grava se ubicaron entre dos tamices de acrílico, los cuales tuvieron por objetivo generar un flujo uniforme. El largo de las secciones de grava es aproximadamente 10 cm, por lo que el largo efectivo del medio fue de alrededor de 1,3 m. A lo alto de las celdas, se observa que el medio de soporte tiene una altura efectiva de 0,3 m, por el cual fluyó agua con un nivel que se mantuvo alrededor de 3 cm por debajo del nivel superior del

medio. Para lograr lo anterior, se utilizaron tubos de desagüe a la salida del humedal, los cuales impusieron el nivel de la cota de agua.

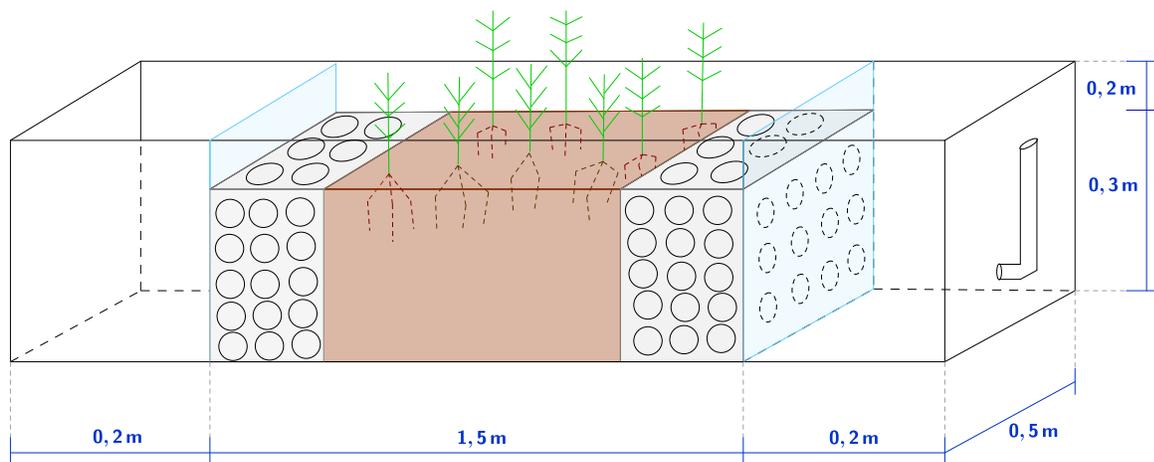


Figura 3.3: Esquema de una celda vegetada.

## 3.2 Fase de operación: muestreo y análisis de agua

### 3.2.1 Preparación de agua ácida representativa del Río Azufre

La fase de operación se dividió en dos períodos (Tabla 3.3) que difieren principalmente en que en el primero se opera con una concentración de diseño de 2,0 mg/l de As en el agua ácida de entrada al sistema, mientras que en el segundo se aumenta a 3,5 mg/l, valor que se encuentra dentro de los rangos de concentración presentes en el Río Azufre (Leiva *et al.*, 2014). Este aumento de concentración se realizó debido a que durante el primer período el As no fue detectado. Por lo tanto, se buscó aumentar la probabilidad de medir, en el agua de salida del sistema, concentraciones de arsénico sobre el límite de detección (LOD) según las técnicas utilizadas (Tabla 3.6). Cabe mencionar, que entre estos dos períodos existe un receso, debido a que la bomba peristáltica que alimenta de agua ácida de entrada al sistema, falló a mediados de febrero de 2017 y pudo ser reparada a mediados de abril de 2017.

Tabla 3.3: Concentración de diseño de As en agua de entrada al sistema según período de operación.

Fase de operación	Período de operación del sistema	Concentración de As en agua ácida (mg/l)
Primer Período	05/08/2016 – 17/02/2017	2,0
Segundo Período	21/04/2017 – 09/11/2018	3,5

Para preparar el agua sintética contaminada de entrada al sistema, en base a las concentraciones de contaminantes representativos del Río Azufre (Tabla 2.3), se utilizó agua potable del taller de Ingeniería Mecánica de la FCFM, más la adición de compuestos químicos de grado analítico, presentes en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4: Reactivos químicos utilizados para la preparación de agua ácida contaminada.

Fórmula química del compuesto	Nombre del reactivo
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Sulfato de magnesio heptahidratado
$NaCl$	Cloruro de sodio
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	Sulfato de aluminio octadecahidratado
$KCl$	Cloruro de potasio
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	Sulfato de zinc heptahidratado
$MnSO_4 \cdot H_2O$	Sulfato de manganeso hidratado
$PbSO_4$	Sulfato de plomo
$CaCl_2$	Cloruro de calcio
$FeCl_3$	Cloruro de hierro
$Fe_2(SO_4)_3$	Sulfato férrico
$H_3BO_3$	Ácido bórico
$As_2O_5$	Pentóxido de diarsénico
$H_2SO_4$	Ácido sulfúrico

Para el cálculo de las concentraciones de cada reactivo a utilizar en la preparación del agua ácida, se utilizó el software de modelación geoquímica Phreeqc v3.3.7, el cual recibe como datos de entrada las concentraciones objetivo de los parámetros del agua ácida a preparar, la calidad del agua potable presente en el taller de Ingeniería Mecánica de la FCFM, resuelve las ecuaciones representativas del agua contaminada, tales como equilibrios ácido base y óxido reducción, y otorga como resultado la concentración molar a utilizar de cada uno de los reactivos para lograr el agua representativa del Río Azufre. De esta manera, en la Tabla 3.5, se presentan las concentraciones objetivo, la calidad de agua potable utilizada y los resultados de las mediciones de cada uno de los parámetros, dependiendo del período de operación del sistema de humedales. Tal como se mencionó, además de la variación en la concentración objetivo de arsénico, de 2,0 a 3,5 mg/l, existió un cambio en el reactivo utilizado para alcanzar la concentración objetivo de hierro en el agua ácida, inicialmente en el primer período se utilizó cloruro férrico ( $FeCl_3$ ), mientras que durante el segundo período, por disponibilidad del producto, se ocupó sulfato férrico ( $Fe_2(SO_4)_3$ ), lo cual a su vez, influye en las concentraciones de cloruro ( $Cl^-$ ) y sulfato ( $SO_4^{-2}$ ).

<sup>1</sup>Todos los resultados de la tabla se presentan en unidades de mg/l, salvo el parámetro de pH, el cual es adimensional.

<sup>2</sup>La fuente de agua potable corresponde a agua de la llave del patio del taller de Ing. Civil Mecánica, donde se encontraba la instalación.

<sup>3</sup>Los resultados se presentan como la concentración media  $\pm$  la desviación estándar.

Tabla 3.5: Concentraciones objetivos y mediciones de parámetros en agua ácida según período de operación. Concentraciones objetivo adaptadas de Guerra *et al.* (2016).

Parámetro <sup>1</sup>	Agua Potable <sup>2</sup> de taller de Ing. Civil Mecánica	Concentración objetivo Primer período	Medición <sup>3</sup> promedio Primer período	Concentración objetivo Segundo período	Medición promedio Segundo período
Na <sup>+</sup>	117	351	356 ± 24	359	-
K <sup>+</sup>	3,84	70	67 ± 13	70	-
Ca <sup>+2</sup>	138	265	296 ± 26	265	-
Mg <sup>+2</sup>	14,8	125	129 ± 4	125	-
Fe Total	0,011	60	70 ± 22	60	49 ± 4
B Total	0,282	4	7 ± 5	4	4 ± 0
Al Total	0,005	60	60 ± 4	60	61 ± 4
Mn Total	0,0001	10	12 ± 1	10	10 ± 0,2
Zn Total	0,0035	10	13 ± 1,1	10	11 ± 0,3
As Total	0,0011	2	2,53 ± 0,9	3,5	3,7 ± 0,1
Pb Total	0,018	1	1 ± 0,2	1	0,9 ± 0,1
Cl <sup>-</sup>	197	957	1054 ± 62	854	-
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	291	1883	3283 ± 991	2038	-
pH (-)	7,2	2	1,9 ± 0,2	2	1,9 ± 0,2

### 3.2.2 Trabajo en instalación experimental: operación y mantenimiento

La carga ( $q$ ) utilizada fue del orden de 20 mm/d, lo cual concuerda con una  $q$  para remoción de As en HSSF (Kröpfelová *et al.*, 2009; Rahman *et al.*, 2011). Este parámetro es el que define el caudal aplicado por unidad de área por celda. Luego, para obtener una carga hidráulica de 20 mm/d, se debe proveer de un caudal de 19 l/d por celda:

$$q = 20 \text{ mm/d} \Rightarrow Q = 19 \text{ l/d} \quad (3.1)$$

Dado lo anterior, el tiempo de retención nominal de las celdas son aproximadamente 7,5 y 9 días, para las celdas de piedra caliza y zeolita, respectivamente. El abastecimiento y regulación del caudal de agua contaminada de entrada al sistema, se logra mediante una bomba peristáltica Masterflex L/S modelo 07557-00, Cole Palmer, la que se encuentra conectada al estanque de polietileno de 2000 l de capacidad, Figura 3.1. El caudal de cada celda es monitoreado tres veces por semana, ajustándose a 13 ml/min, lo cual equivale a 19 l/d. El agua de salida es acumulada en cajas plásticas de capacidad de 58 l, las cuales son vaciadas los lunes, miércoles y viernes. Cabe mencionar que antes de un fin de semana, el caudal se ajustaba a alrededor de 10 ml/min, puesto que si se dejase el sistema con un caudal de 13 ml/min, las cajas a la salida almacenarían un volumen poco manejable para efectuar su vaciado y no darían abasto.

Previo al vaciado de cajas, éstas se pesan en los días impares de la semana, de manera de cuantificar el volumen total de salida de cada humedal. Con los datos registrados, fue posible obtener un caudal medio de entrada y salida, de manera de estimar una corrección de las concentraciones medidas en el agua de salida de los humedales (ver Sección 3.2.4). Para el vaciado de cajas de agua de salida de los humedales, se utiliza una bomba sumergible, Bomba Sumergible 0,5 HP JH-400B Humboldt, la cual traspasa el agua desde las cajas de almacenamiento de agua de salida, hasta cinco estanques IBC de acumulación de 1000 l, luego se dispone en el alcantarillado el agua que había sido acumulada en dichos estanques, la cual cumple lo indicado en el Decreto supremo, en donde se establece una norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos industriales líquidos a sistemas de alcantarillado (DS609, 1998).

### 3.2.3 Muestreo y análisis de agua

El muestreo es realizado tanto en agua de entrada como de salida, se tomó agua ácida del estanque y en la salida de cada celda, respectivamente. Dichas muestras fueron almacenadas y preservadas en botellas plásticas de polietileno de alta densidad (PEHD) de 200ml marca Drug Plastics, dispuestas dentro de un cooler marca Rubbermaid Model No. 1839 y trasladadas desde el taller de Ingeniería Civil Mecánica de la FCFM hasta el Laboratorio de Calidad de Aguas Gabriela Castillo de la Universidad de Chile, donde se realizaron diversos análisis. Durante el primer período de operación la frecuencia de toma de muestras fue de dos semanas, tanto para el agua ácida de entrada como para el agua de salida, mientras que en el segundo período fue de cuatro semanas en el caso del agua de salida y el de entrada, se mantuvo en dos semanas.

El volumen que fue tomado en el muestreo fue el suficiente para realizar los análisis, correspondiente a aproximadamente entre 200 y 300 ml por muestra. Para medir la concentración de contaminantes, las muestras se filtraron a través de filtros de acetato, con tamaño de poro de  $0,45 \mu\text{m}$ , y se acidificaron con ácido nítrico al 65% de manera de asegurar un  $\text{pH} < 2$  y se refrigeraron. De esta forma se preservaron las muestras, según se indica en Standards Methods 1060 Collection and preservation of samples (APHA-AWWA-WEF, 2005). Dicha muestra filtrada y acidificada, fue enviada al Laboratorio de Geoquímica de Fluidos, el cual es una de las dependencias del Centro de Excelencia en Geotermia de los Andes (CEGA) en la Universidad de Chile. En dicho laboratorio se realizan las mediciones de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  y  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{-2}$ , durante el primer período y la medición de las concentraciones de As, Al, B, Fe, Mn, Pb, Zn, durante el primer y segundo período de operación. Cabe mencionar que para cada muestra analizada se guardaron cuatro respaldos refrigerados correspondientes a una muestra natural sin ninguna intervención, una muestra sin filtrar y acidificada, una filtrada y sin acidificar y además una filtrada acidificada. En el laboratorio de Calidad del Agua del Departamento de Ingeniería Civil de la Universidad de Chile, se midieron los parámetros *in situ*: temperatura, pH, conductividad, turbiedad, potencial redox y sólidos disueltos totales. Además, se mide la dureza, alcalinidad y sulfato de las muestras.

A continuación, se listan los principales instrumentos, equipos y técnicas utilizadas, para la medición parámetros *in situ* y concentraciones de elementos.

- Micropipetas Brand de 100-1000  $\mu\text{l}$  y 10-100  $\mu\text{l}$ .
- Pipetas aforadas Corex Num 7100-A de 2 y 10  $\text{mL}$
- Matraces aforados Pyrex de 50  $\text{mL}$  y 1000  $\text{mL}$
- Matraz Erlenmeyer Pyrex de 250  $\text{mL}$
- Probetas Isolab de 50  $\text{mL}$
- Secadora de Material Memmert, modelo typ UFB500, Alemania.
- El pH y temperatura se midieron utilizando el equipo Meter Hanna HI 2550.
- El potencial redox y temperatura se midieron utilizando Meter Hach HQ40d.
- La conductividad eléctrica, sólidos disueltos totales y temperatura se midieron a través del Conductivímetro Corning Check Mate 90.
- La turbiedad se midió con un Turbidímetro Hach 18900.

Otros métodos que fueron utilizados en el Laboratorio de calidad de agua Gabriela Castillo, por ejemplo, se contó con un Espectrofotómetro Hach DR 5000, para medir concentraciones de sulfato ( $\text{SO}_4^{-2}$ ). A su vez, para determinar la alcalinidad y dureza de las muestras se utilizaron las metodologías descritas en *Standards Methods 2320 B Titration Method* y *2340 C EDTA Titrimetric Method* (APHA-AWWA-WEF, 2005), respectivamente.

En cuanto a las técnicas utilizadas por el CEGA en el Laboratorio de Geoquímica de Fluidos para la medición de concentraciones de elementos en el agua, se listan las siguientes.

- Cromatógrafo Iónico Thermo Scientific Dionex ICS-2100 para el análisis de los aniones:  $\text{SO}_4^{-2}$  y  $\text{Cl}^-$ , el cual fue utilizado sólo en el primer período de operación.
- Espectrometría de Emisión Óptica con fuente de plasma de acoplamiento inductivo, ICP-OES, Perkin Elmer Precisely Optima 7300 V para el análisis de los siguientes elementos As, Fe, B, Pb, Zn, Al, Mn, Ca, Mg, K, Na, utilizada durante toda la fase de operación.
- Espectrometría de masas cuadrupolo con fuente de plasma de acoplamiento inductivo y celda de colisión, Thermo Scientific ICP-MS Q iCAP Q, utilizada principalmente en el segundo período de operación en el análisis de As, B, Pb, Zn, Al y Mn, en caso que se encuentren bajo el límite de detección del ICP-OES.

- Espectrofotómetro de absorción atómica con llama (F-AAS) Perkin Elmer PinAAcle 900F, con nebulizador estándar. Técnica utilizada principalmente en el segundo período de operación en el análisis de hierro (*Fe*), en caso que se encuentre bajo el límite de detección del ICP-OES.

Para el cálculo de parámetros estadísticos, en el caso que alguna medición se encuentre bajo el límite de detección, se adoptó una concentración igual a la mitad del límite de detección según la técnica utilizada, ver Tabla 3.6.

Tabla 3.6: Límites de detección según técnica utilizada en análisis de agua.

Parámetro	ICP-OES ( $\mu\text{g/l}$ )	IC ( $\mu\text{g/l}$ )	F-AAS ( $\mu\text{g/l}$ )	ICP-MS ( $\mu\text{g/l}$ )
Na <sup>+</sup>	94	-	-	-
K <sup>+</sup>	44	-	-	-
Ca <sup>+2</sup>	14	-	-	-
Mg <sup>+2</sup>	1,2	-	-	-
Fe Total	4,1	-	0,036	-
B Total	4,6	-	-	0,07
Al Total	54	-	-	0,06
Mn Total	0,9	-	-	0,004
Zn Total	4,2	-	-	0,2
As Total	36	-	-	0,02
Pb Total	18	-	-	0,002
Cl <sup>-</sup>	-	30	-	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-	30	-	-

### 3.2.4 Medición y estimación de la evapotranspiración

La evapotranspiración (ET) se midió registrando los siguientes datos:

- Volumen de entrada a una celda del sistema que se acumula en un minuto, el cual se midió utilizando probetas. Con estos datos se obtuvieron el volumen y caudal de entrada al sistema.
- Pesaje de cajas de salida durante un cierto período de tiempo, anotando la fecha y hora de inicio y fin del llenado de las cajas de salida. Generalmente el pesaje de cajas se realizó los días lunes, miércoles y viernes durante el período de operación. Con estos datos fue posible calcular el volumen y caudal de salida.

Con el volumen de entrada ( $V_e$ ) y salida ( $V_s$ ) a cada una de las celdas, psara períodos de 2-3 días, fue posible estimar la evapotranspiración (mm/d) realizando la diferencia de volúmenes de entrada y salida ( $V_e - V_s$ ) y por área superficial de las celdas.

Por otro lado, la  $ET_o$  se estimó mediante el método FAO Penman-Monteith (Anexo B) utilizando los datos meteorológicos (velocidad del viento, humedad relativa y temperatura del aire) que mide la estación Parque O'Higgins del Sistema de Información Nacional de Calidad del Aire (SINCA), ubicada a aproximadamente 1 km de la instalación experimental.

Con el caudal de entrada y salida al sistema, fue posible calcular un factor de corrección para las concentraciones de los elementos medidos en el efluente asociado a las pérdidas debido a evapotranspiración, utilizando la Ecuación 3.2.

$$C_i^* = C_0^i \frac{Q_{salida}^i}{Q_{entrada}^i} \quad (3.2)$$

Donde  $C_i^*$  es la concentración corregida,  $C_0^i$  es la concentración medida,  $Q_{salida}^i$  es el caudal de salida y  $Q_{entrada}^i$  es el caudal de entrada, según la celda  $i=\{1, 2, \dots, 12\}$  del sistema.

### 3.3 Fase de secado y desmantelamiento de humedales: muestreo y análisis de sólidos

La etapa de la investigación correspondiente al muestreo y análisis de la fase sólida se realizó entre los meses de diciembre de 2017 y agosto de 2018, una vez que las doce celdas del experimento se encontraban drenadas y secas. El procedimiento consistió en la realización de un proceso de extracción secuencial (SEP) del arsénico, compuesta por una serie de pasos, los cuales son interdependientes entre sí. En cada paso se agregó un extractante, es decir, una sustancia o compuesto que produce químicamente la liberación o separación de otras sustancias que se encuentran en el sólido analizado. En particular el experimento realizado se basó en el estudio de Keon *et al.* (2001) con el objetivo de investigar sobre la asociación química del arsénico en fase sólida y la distribución espacial en el humedal, es decir, encontrar las principales zonas en donde se retuvo este contaminante. Así mismo, para obtener las concentraciones totales de arsénico se realizó una digestión de los suelos según lo indicado en el método 3051A de la Agencia de Protección del Ambiental de EE. UU. (USEPA, 2007).

Los instrumentos utilizados para la recolección de muestras fueron materiales inertes con respecto a los medios, utilizando principalmente palas, rastrillos y envases de plástico para cavar, recolectar y almacenar las muestras en un ambiente fresco hasta el momento en que se les practicara la SEP y la digestión total de suelos.

Para analizar la distribución espacial de los sumideros de arsénico, se tomaron muestras del humedal en distintas zonas. A lo largo la celda se dividió en la entrada (E), mitad (M) y salida (S) y a lo alto en distintas profundidades, en la zona superior o más somera (0), en la mitad (1) y en el fondo de la celda (2). Luego, de este modo se tienen nueve posibles zonas en las cuales se puede haber realizado un muestreo: E0, E1, E2, M0, M1, M2, S0, S1 y S2, Figura 3.4.

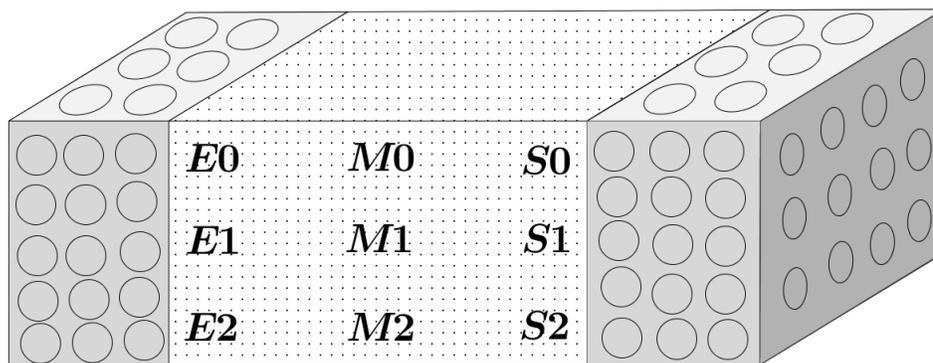


Figura 3.4: Esquema de una celda indicando las zonas en las cuales se realizó un muestreo.

### 3.3.1 Muestras de suelo utilizadas

Para el análisis del arsénico en fase sólida, se tomaron el set de muestras que se encuentra en la Tabla 3.7. Se observa que en total se cuenta con 34 muestras del medio de soporte, existiendo tres posibles casos de zonas de extracción; solamente en la entrada y superficial (E0), en la zona superficial y más profunda en la entrada, mitad y salida de las celdas (E0, E2, M0, M2, S0 y S2) y en todas las posibles zonas definidas en la Figura 3.4 (E0, E1, E2, M0, M1, M2, S0, S1 y S2).

Tabla 3.7: Set de muestras del medio de soporte según celda y zona de extracción.

Celda	Zonas de extracción
CV01	E0
CV02	E0, E1, E2, M0, M1, M2, S0, S1 y S2
ZV05	E0
ZV06	E0, E2, M0, M2, S0 y S2
CSV07	E0
CSV08	E0, E2, M0, M2, S0 y S2
ZSV10	E0
ZSV12	E0, E1, E2, M0, M1, M2, S0, S1 y S2

Luego, dependiendo del análisis llevado a cabo se utilizaron las siguientes muestras:

- **SEP:** El set de muestras completo presentado en la Tabla 3.7.
- **Digestión total, método 3051A (USEPA, 2007):** Del set presentado en la Tabla 3.7, se analizaron las muestras de los sectores E0, E2, S0 y S2, de las celdas CV02, ZV06, CSV08 y ZSV12.

### 3.3.2 Preparación previa muestras de suelos

Dentro de la preparación previa de las muestras, se realiza una fase de secado a 135°C, generalmente durante 24 horas, hasta conseguir una masa constante, aproximadamente 30 g. Luego, esta porción seca de muestra se muele en un mortero de porcelana hasta lograr su homogeneización, asegurando que al menos un 60% de las partículas en la muestras se encuentren del tamaño de la malla N°30 (600  $\mu\text{m}$ ).

### 3.3.3 Digestión total de suelos

Se realizó en las muestras de las zonas de la entrada E0 y E2, y en en la salida S0 y S2, con el objetivo de obtener una distribución de las concentraciones de arsénico a lo largo y a lo alto de las celdas. La metodología empleada corresponde a la indicada en el método

3051A (USEPA, 2007). A continuación se resumen los cinco pasos de metodología que fueron realizados en cada una de las 16 muestras analizadas de las zonas E0, E2, S0 y S2, de las celdas CV02, ZV06, CSV08 y ZSV12.

- Una vez molidas y tamizadas las muestras se pesaron aproximadamente 500 mg de las muestras utilizando balanza analítica, las que fueron depositadas en un recipiente utilizado para la digestión.
- A cada recipiente, bajo una campana de extracción de gases, se agregaron 9 ml de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 65% y 3 ml de ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) 37%.
- Luego, los recipientes fueron dispuestos dentro de un sistema de reacción acelerado por microondas o MARS (Microwave Accelerated Reaction System) modelo 230/60, el cual tiene programado la rutina del método 3051-A.
- Una vez terminado el programa del MARS, se debió esperar que los recipientes se enfriaran por al menos 10 min, luego fueron abiertos bajo una campana extractora para proceder a filtrar, mediante filtros de papel, el contenido de cada recipiente y trasvasarlo a matraces de aforo de 50 ml, los cuales fueron llenados con agua mili-Q.
- El contenido de matraces aforados de 50 ml fue trasvasado a tubos de centrífuga de 50 ml y luego refrigerados a una temperatura menor a 4 °C, hasta el momento en que se les realizara los análisis de concentración de arsénico y hierro.

### 3.3.4 Procedimiento de extracción secuencial

A continuación se describen las etapas de extracción secuencial correspondientes al SEP de Keon *et al.* (2001), para poder identificar el fraccionamiento de As presente en los distintos tipos de tratamiento. Se muestran los primeros siete pasos del SEP y el asociado a la fase residual. En la Tabla 3.8 se muestra un resumen de los pasos indicando el extractante utilizado con su concentración molar, el pH objetivo en caso de existir, sino se utilizó un guión, la duración de las repeticiones en el shaker, el volumen final acumulado en cada paso, su fase objetivo y posible mecanismo asociado. Los colores que se muestran en cada una de las etapas, corresponden a los que se utilizarán en la Sección 4.2 para presentar los resultados gráficos de esta parte del experimento.

El paso Mg  $m_1$ , está asociado a la fase de As débilmente adsorbido, siendo por tanto la más propensa a ser liberada. El arsénico puede ser movilizado por un incremento de la fuerza iónica en la fase acuosa. En el SEP de Keon, se indica que dentro de los posibles mecanismos se encuentra el intercambio iónico de Mg por As y una posible formación de un complejo de Mg-As. En Gleyzes *et al.* (2002) se señala que el  $\text{MgCl}_2$  1 M, es el reactivo más popular de SEP para extraer la fracción débilmente adsorbida, que combina la alta capacidad de intercambio iónico de  $\text{Mg}^{+2}$  y la baja capacidad complexante del  $\text{Cl}^-$ , siendo su rol provocar el reemplazo iónico del catión magnesio con el metal o metaloide traza,

Tabla 3.8: Resumen de metodología del SEP de Keon indicando la fase objetivo de cada paso. Adaptado de (Keon *et al.*, 2001).

Paso Color	Extractante	pH	Repeticiones (rep)	Fase Objetivo	Posible mecanismo de extracción de As
Mg (m1)	1 M $MgCl_2$	8	2 rep: 2h + 2h 1 agua de lavado Vol. Final = 120 ml	Enlaces ionicos As	Intercambio iónico de Cl por As; Posible formación de un complejo de Mg-As
PO <sub>4</sub> (m2)	1 M $NaH_2PO_4$	5	2 rep: 16h + 24h 1 agua de lavado Vol. Final = 120 ml	As fuertemente adsorbido	Intercambio aniónico de PO <sub>4</sub> por AsO <sub>4</sub> y AsO <sub>3</sub>
HCl (m3)	1 N HCl	-	1 rep: 1 h 1 agua de lavado 1 Vol. Final = 80 ml	As coprecipitado con carbonatos óxidos de manganeso y oxihidróxidos de hierro muy amorfos	Disolución protónica; Complejación de Fe-Cl
Ox (m4)	0,2 M ( $H_2C_2O_4$ + $(NH_4)_2C_2O_4$ )	3	1 rep: 2 h 1 agua de lavado Vol. Final = 80 ml	As coprecipitado con oxihidróxidos de hierro amorfos	Promueve disolución de ligandos
Ti (m5)	0,05 M ( $TiCl_3$ + $Na_2C_{10}H_{14}N_2O_8$ + $C_6H_5Na_3O_7$ + $NaHCO_3$ )	7	2 rep: 2h + 2h 1 agua de lavado Vol. Final = 120 ml	As coprecipitado con oxihidróxidos de hierro cristalinos	Reducción de Fe(III) a Fe(II)
HF	10 M HF	-	2 rep: 1h + 24h 1 agua de lavado Vol. Final = 120 ml	Óxidos de As y As coprecipitado con silicatos	Coordinación tetrahédrica de Si-Fe; Disolución de óxidos
HNO <sub>3</sub> (m7)	$HNO_3$ 65 %	-	2 rep: 2h + 2h 1 agua de lavado Vol. Final = 120 ml	As coprecipitado con pirita y formas amorfas de $As_2S_3$	Oxidación de sulfuros cristalinos
Res.	16 N $HNO_3$	-	3050B USEPA (1996)	$As_2S_3$ y minerales recalcitrantes	Fuerte oxidación de sulfuros y M.O.

mientras que el cloruro genera complejos que dificultan la reabsorción del contaminante. Por otro lado, cabe mencionar que en Tessier *et al.* (1979) se indica que este paso de extracción no afecta a sulfuros, silicatos ni materia orgánica, pero sí puede a disolver carbonatos en un 2-3%. El paso de extracción  $m_2$ , tiene por objetivo liberar la fase de arsénico que está fuertemente adsorbido y está asociado a la movilización de arsénico (III) y (V) producto del potencial intercambio aniónico con la especie la  $H_2PO_4^-$ , generando desplazamiento competitivo del As por los sitios de sorción. Es probable que el As esté fuertemente adsorbido ya sea por óxidos de hierro o ácidos húmicos.

El paso HCl  $m_3$ , tiene por objetivo extraer la fracción de arsénico coprecipitada con carbonatos, óxidos de manganeso y oxihidróxidos de hierro muy amorfos. La disolución promovida en el paso Ox  $m_4$  de óxidos de Fe y Al amorfos y la disolución del paso Ti  $m_5$  de los óxidos de Fe cristalinos, libera As que estaba coprecipitado en dichas fases. Los pasos de Ox y Ti, proporcionan distinciones importantes respecto a la evaluación de la potencial movilización de As, ya que los óxidos de Fe más cristalinos son generalmente más recalcitrantes que los óxidos de hierro amorfos, luego, en caso de formarse es más difícil que se liberen a la fase acuosa.

El paso HF  $m_6$  está asociado a los óxidos de As y As coprecipitado con silicatos. En los SEP practicados, se decidió no realizar el paso  $m_6$  asociado al ácido fluorhídrico (HF) como extractante, pues el HF disuelve el vidrio y este material que se emplea en la técnica de medición disponible: ICP-MS. Este paso de extracción (HF  $m_6$ ) se realizó en las extracciones secuenciales de las muestras de la zona superficial a la entrada (E0) de las celdas CSV02E0, CSV08, ZV06 y ZV12, sin embargo, por la razón expuesta no se pudieron medir las concentraciones de As. Además, existe peligrosidad asociada al HF, el cual puede producir una toxicidad local y sistémica significativa independiente cual sea la vía de exposición. Puede ocasionar, por ejemplo, problemas respiratorios debido a su inhalación y quemaduras cutáneas debido a algún derrame sobre la piel. Su ingestión en pequeñas cantidades puede producir una intoxicación sistémica rápida y la muerte (Caravati, 1988; Kirkpatrick *et al.*, 1995). Debido a lo anterior, cabe mencionar que si los óxidos de As o los coprecipitados con silicatos no son una fase probable, este paso podría omitirse (Keon *et al.*, 2001). El paso  $HNO_3$   $m_7$ , está asociado a la liberación de As coprecipitado con piritita y formas amorfas de oropimente ( $As_2S_3$ ), a través de la oxidación de sulfuros cristalinos. Cabe mencionar que la etapa de extracción de As residual utilizada el SEP de Keon, correspondiente al Método 3050B USEPA (1996), no se realizó, siendo su fase objetivo la oropimente y el los minerales que contienen As recalcitrante, y podrían ser liberados a través de una fuerte oxidación de los sulfuros y de la materia orgánica, utilizando como reactivos 16 N  $HNO_3$  y 30 %  $H_2O_2$ .

En Tabla 3.9, se nombran los extractantes utilizados, según paso extractivo realizado, los cuales se han enumerado del uno al siete. Cabe mencionar que en algunos pasos se utilizan más de un compuesto, así por ejemplo, el Paso 5 ( $m_5$ ) tiene un total de cuatro extractantes.

Tabla 3.9: Extractantes utilizados según el paso efectuado del SEP de Keon.

Paso	Fórmula química del compuesto	Nombre del extractante
1	$MgCl_2 \cdot 6 H_2O$	Cloruro de magnesio 1 M
2	$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$	Bifosfato de sodio 1 M
3	HCl 32%	Ácido clorhídrico 1 N
4	$H_2C_2O_4 \cdot 2 H_2O$	Ácido oxálico 0,2 M
4	$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$	Oxalato de amonio 0,2 M
5	$TiCl_3$ 15%	Cloruro de titanio (III) 0,05 N
5	$Na_2C_{10}H_{14}N_2O_8 \cdot 2 H_2O$	Disodio EDTA 0,05 M
5	$C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2 H_2O$	Citrato de sodio 0,05 M
5	$NaHCO_3$	Bicarbonato de sodio 0,05 M
6	HF 40%	Ácido fluorhídrico 10 N
7	$HNO_3$ 65%	Ácido nítrico 14,3 N

Una vez realizada la preparación previa de la muestra indicada en la Sección 3.3.2, se pesaron 0,4 g de la muestra a analizar, la cual es vertida en un Tubo Falcon para centrífuga de polipropileno de 50 ml de capacidad. Luego, se procede a agregar en cada paso 40 ml de extractante, logrando una razón de 1 g de muestra por cada 100 ml de extractante, razón indicada en Keon *et al.* (2001), lo cual asegura que éste no se agote y se transforme en una limitante para la liberación del arsénico asociado a algún paso del SEP.

A continuación, se describen procesos que son comunes a los pasos efectuados:

### Fase de filtrado y recolección

Cada vez que se termina un paso o subpaso se requiere recolectar la fase líquida, la cual debe ser previamente filtrada. Se describe la metodología asociada a este proceso.

- Se extrae el sobrenadante filtrando con jeringas estériles de 30 ml. Se filtra con filtros pirinola de  $0,22 \mu m$ . Se recolecta el sobrenadante de las repeticiones en un recipiente de 150 ml, procurando no arrastrar sólido.

### Fase de lavado

Antes del término de un paso, se realiza una fase de lavado, de manera de minimizar la cantidad de extractante remanente.

- Se adicionan 40 ml de agua MilliQ al Tubo Falcon.
- Se agita en el shaker orbital a 300 RPM y 25 °C durante 30 minutos.
- Se centrifuga por 30 minutos a 7690 RCF.
- Se realiza una Fase de filtrado y recolección del agua de lavado.

### **Fase de ajuste de pH**

Así mismo, en caso de que en algún paso se indique de forma explícita el pH de la solución extractante, se realizan los siguientes pasos.

- Se prepara un vaso precipitado con el extractante correspondiente y se mide el pH del extractante con un peachímetro mientras la solución se encuentra en agitación.
- Se adiciona NaOH o HCl, base o ácido fuerte, lo cual incrementa o disminuye el pH, respectivamente.
- Una vez se alcanza el pH objetivo, la solución extractante se encuentra lista para ser extraída con una micropipeta para ser adicionada a la muestra de suelo analizada.

Teniendo en cuenta la preparación previa de la muestra y los procedimientos comunes realizados, se describe la metodología de cada uno de los pasos:

#### **Paso $Mg$ ( $m_1$ ):**

- a) Se adicionan 40 ml de  $MgCl_2$  1 M con pH igual a 8, al tubo Falcon con 0,4 g de muestra previamente molida.
- b) Se agita en shaker orbital a 300 RPM y 25 °C, durante 2 horas.
- c) Se centrifuga durante 30 minutos a 7690 RCF, lo cual permite separar la fase líquida de la sólida.
- d) Se realiza la fase de filtrado y recolección.
- e) Repetir el procedimiento anterior, desde a) hasta d).
- f) Se realiza la fase de lavado, acumulando un volumen final de 120 ml.

#### **Paso $PO_4$ ( $m_2$ ):**

- a) Se adicionan 40 ml de  $NaH_2PO_4$  1 M con pH igual a 5, al sólido obtenido del paso anterior.
- b) Se agita en shaker orbital a 300 RPM y 25 °C, durante 16 horas.

- c) Se centrifuga durante 30 minutos a 7690 RCF.
- d) Se realiza la fase de filtrado y recolección.
- e) Repetir el procedimiento anterior, desde a) hasta d), con la salvedad que la agitación en el shaker orbital realizada en b) esta vez dura 24 horas.
- f) Se realiza la Fase de lavado, acumulando un volumen final de 120 ml.

**Paso *HCl* ( $m_3$ ):**

- a) Se adicionan 40 ml de *HCl* 1 N, al sólido obtenido del paso anterior.
- b) Se agita en shaker orbital a 300 RPM y 25 °C, durante 1 hora.
- c) Se centrifuga durante 30 minutos a 7690 RCF.
- d) Se realiza la Fase de filtrado y recolección.
- e) Se realiza la Fase de lavado, acumulando un volumen final de 80 ml.

**Paso *Ox* ( $m_4$ ):**

- a) Se adicionan 40 ml de  $H_2C_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4$  1 N con pH igual a 3, al sólido obtenido del paso anterior. Además, durante este paso el Tubo Falcon, se cubre con papel alusa de aluminio.
- b) Se agita en shaker orbital a 300 RPM y 25 °C, durante 2 horas.
- c) Se centrifuga durante 30 minutos a 7690 RCF.
- d) Se realiza la Fase de filtrado y recolección.
- e) Se realiza la Fase de lavado, acumulando un volumen final de 80 ml.

**Paso *Ti* ( $m_5$ ):**

- a) Se adicionan 40 ml de  $TiCl_3 + Na_2C_{10}H_{14}N_2O_8 + C_6H_5Na_3O_7 + NaHCO_3$  0,05 M a pH igual a 7, al sólido obtenido del paso anterior.
- b) Se agita en shaker orbital a 300 RPM y 25 °C durante 2 horas.
- c) Se centrifuga durante 30 minutos a 7690 RCF.
- d) Se realiza la fase de filtrado y recolección.
- e) Repetir el procedimiento anterior, los pasos desde a) hasta d).
- f) Se realiza la Fase de lavado, acumulando un volumen final de 120 ml.

### **Paso $HNO_3$ ( $m_7$ ):**

- a) Se adicionan 40 ml de  $HNO_3$  65 %, al sólido obtenido del paso anterior.
- b) Se agita en shaker orbital a 25 °C durante 2 horas.
- c) Se centrifuga durante 30 minutos a 7690 RCF.
- d) Se realiza la fase de filtrado y recolección.
- e) Repetir el procedimiento anterior, los pasos desde a) hasta d).
- f) Se realiza la Fase de lavado, acumulando un volumen final de 120 ml.

Respecto a los instrumentos y equipos utilizados en el Laboratorio de calidad de agua Gabriela Castillo en los SEP de Keon, se presenta el siguiente listado:

- Para moler las muestras del medio de soporte, se usó un mortero de porcelana 200 mm de diámetro y pistilo de porcelana. Las muestras molidas se almacenan en envases de plástico de 30 ml.
- Para preparar los solventes de las soluciones extractantes y el agua de lavado, se utilizó un sistema de purificación Milli-Q.
- Para la preparación de soluciones extractantes se utilizaron un matraz aforado Pyrex de 1000 ml, vasos precipitados de 500 ml, probetas de 500 ml y pesa de precisión.
- Para almacenar las soluciones extractantes se usaron envases plásticos de polipropileno y botellas de vidrio de 1000 ml.
- Para medir el pH se utilizó un peachímetro Meter Hanna HI 2550, según el procedimiento previamente descrito.
- Para traspasar el extractante al Tubo Falcon con la muestra del medio de soporte, se usó una micropipeta Dragon Lab de volumen variable entre 1000 a 5000  $\mu$ l, la cual se fijó en 5 ml.
- Para mezclar el extractante con la muestra de suelo, se utilizó un Shaker orbital Zhicheng ZHWY-200D.
- Para separar la fase sólida de la líquida de los Tubos Falcon, se utilizó una Centrifuga Hettich Universal 320.
- Para almacenar las muestras producidas al final de cada paso, se utilizaron envases plásticos de polipropileno de 250 ml.
- Secadora de Material Memmert, modelo typ UFB500, Alemania.

Los análisis realizados para la medición del arsénico presente en las muestras, se llevó a cabo en el Laboratorio de Geoquímica de Fluidos, utilizando la técnica de espectrometría de masas cuadrupolo con fuente de plasma de acoplamiento inductivo y celda de colisión, Thermo Scientific ICP-MS Q iCAP Q. Con límite de cuantificación que fluctúa entre 0,06 y 6  $\mu\text{g/l}$ .

### 3.3.5 Corrección de concentraciones medidas de As debido a interferencia con $\text{Cl}^-$

Tal como se señala en May & Wiedmeyer (1998), una de las interferencias más comunes al utilizar la técnica de medición ICP-MS<sup>4</sup>, es la poliatómica, debida a iones atómicos o moleculares que tienen la misma relación entre masa y carga que el analito a medir. En la Tabla 3.10, se presentan las interferencias poliatómicas para el caso del As.

Tabla 3.10: Interferencias poliatómicas de As en ICP-MS (May & Wiedmeyer, 1998).

Isótopo	Interferencias
<sup>75</sup> As	<sup>40</sup> Ar <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>59</sup> Co <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>38</sup> Ar <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>39</sup> K, <sup>43</sup> Ca <sup>16</sup> O <sub>2</sub> , <sup>23</sup> Na <sup>12</sup> C <sup>40</sup> Ar, <sup>12</sup> C <sup>31</sup> P <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>

Debido a que en la técnica ICP-MS se utiliza un gas plasmático que posee argón (Ar) y algunos de los extractantes de los pasos del SEP contienen cloruro ( $\text{Cl}^-$ ), Tabla 3.9, las interferencias poliatómicas de mayor interés de la Tabla 3.10 son <sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup> y <sup>38</sup>Ar<sup>37</sup>Cl<sup>+</sup>, siendo preponderante la primera interferencia, pues la abundancia de los isótopos de <sup>40</sup>Ar y <sup>35</sup>Cl, son los que se encuentran en mayor porcentaje en la naturaleza, siendo mayores al 99% y 75%, respectivamente.

Se efectuó una corrección a las mediciones en donde se utilizaron extractantes que poseen cloruro, puesto que tienen la potencialidad de, junto con el argón asociado a la técnica de medición ICP-MS, generar la interferencia mencionada (<sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>) y de esta forma marcar la detección de As, cuando en realidad se debe a dicha interferencia.

Para llevar a cabo lo anterior, se midieron en el CEGA un total de 20 muestras de los extractantes de los pasos m<sub>1</sub> (1 M  $\text{MgCl}_2$ ) y m<sub>3</sub> (1 N HCl), de forma de determinar la interferencia base que marca arsénico por la presencia de <sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>. Se midieron 10 muestras de  $\text{MgCl}_2$  1 M y 10 muestras de 1 N HCl, las muestras fueron diluidas en un factor de 102, por lo cual el límite de cuantificación (LOQ) pasó a ser  $\approx 6 \mu\text{g/l}$ .

<sup>4</sup>Con límite de cuantificación (LOQ) = 0,06  $\mu\text{g/l}$ , para el caso en que el parámetro a medir sea arsénico y no exista dilución al efectuar la medición.

Los resultados de las interferencias presentes en los reactantes de los pasos  $m_1$  y  $m_3$ , se presentan en la Tabla 3.11. En la Ecuación 3.3, se presenta la corrección realizada, que corresponde a la resta entre la concentración de As medida en los pasos en donde se utilizaron extractantes que poseen cloruro ( $m_1$  y  $m_3$ ) y la interferencia promedio. En caso que dicha resta sea menor que el LOQ se adoptó la mitad del valor del límite de cuantificación. En donde,  $i$  puede tomar los valores 1 o 3, haciendo referencia a los pasos de extracción  $m_1$  y  $m_3$ , el límite de cuantificación  $LOQ$  es igual a  $6 \mu\text{g/l}$  y en caso que el extractante sea  $m_1$  la variable *Promedio* ( $m_1$ ) adopta el valor  $159,5 \mu\text{g/l}$  y en caso de  $m_3$ , se tiene que *Promedio* ( $m_3$ ) es  $17,5 \mu\text{g/l}$ .

Tabla 3.11: Promedio de la interferencia asociada a As en los extractantes de los pasos  $m_1$  y  $m_3$ , considerando el factor de dilución igual a 102.

	$m_1$ : 1 M $MgCl_2$	$m_3$ : 1 N HCl
<b>Promedio (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>	159,5	17,5
<b>Desviación estándar (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>	4,3	0,7

$$Concen. corregida (m_i) = \begin{cases} Concen. medida (m_i) - Promedio (m_i), & > LOQ \\ LOQ/2 = 3\mu\text{g/l}, & \leq LOQ \end{cases} \quad (3.3)$$

### 3.3.6 Muestras y análisis de plantas

Durante el desarrollo de esta fase también se tomaron muestras y analizaron las plantas *Phragmites australis*, de las celdas CV02 y ZV06, incluyendo raíces y hojas, a la entrada, mitad y salida de los humedales construidos. Cabe mencionar que las raíces se encontraban en una fracción considerable del espacio disponible, principalmente en el fondo de los humedales construidos. La metodología utilizada en la medición de la masa corresponde a Metodología 5.3 y 5.9 de B y Fe Total, (Zadzawka *et al.*, 2007), respectivamente, mientras que la medición del arsénico foliar se midió a través de EPA (2007).

# Capítulo 4

## Resultados y Discusión

### 4.1 Funcionamiento del sistema de humedales

El sistema se operó por un total de aproximadamente un año y un mes, identificando un primer y segundo período, los cuales difieren principalmente en la concentración de arsénico en el agua de entrada y duraron alrededor de 28 y 29 semanas, respectivamente, ver Tabla 3.3. Si bien durante ambos períodos de operación existieron algunas fallas en las celdas asociadas mayormente a filtraciones, se pudieron solucionar. Dentro de las celdas que destacan con fallas cuando se realizaron muestreos, se encuentran la primera réplica del humedal de zeolita (ZV04) y la segunda réplica de las celdas de control de zeolita (ZSV11). En el caso de la celda ZSV11, existió una falla estructural a comienzos del primer período y pudo ser reparada para gran parte del segundo período. Respecto al humedal ZV04, éste sufrió un desprendimiento parcial de la pared del costado este de la celda de acrílico, la que se pandeó y fue imposible de arreglar, por lo que se descartó su funcionamiento durante el segundo período. Considerando que las celdas CV02, CV03, CSV08 y ZSV10, siempre se encontraron en funcionamiento al momento de realizar un muestreo, en la Tabla 4.1 se muestran todos los muestreos realizados durante ambos períodos de operación, indicando el estado de funcionamiento de las celdas al momento de realizar el muestreo.

Dependiendo del tipo de tratamiento y del contaminante se observaron distintos rendimientos. Respecto a los porcentajes de remoción de los contaminantes, en la Tabla 4.2 se presentan los promedios según período y tipo de tratamiento, es decir, CV: caliza vegetada, ZV: zeolita vegetada, CSV: caliza sin vegetación y ZSV: zeolita sin vegetación. En caso que en algún período de tiempo no se hayan tomado datos, se escribió un guión.

Tal como se mencionó previamente en la Sección 3.2.3, para efectuar el cálculo de los estadísticos de la Tabla 4.2 y los realizados posteriormente, en caso que alguna medición del análisis de muestras de agua se encuentre bajo el límite de detección, se adoptó una concentración igual a la mitad del límite de detección según la técnica de medición que haya sido empleada (Tabla 3.6). En las siguientes secciones se muestran los volúmenes tratados en cada una de las celdas y la evapotranspiración presente en el sistema de humedales.

Tabla 4.1: Registro de muestreos y estado de funcionamiento de las celdas. Las celdas CV02, CV03, CSV08 y ZSV10, siempre se encontraron en funcionamiento.

Muestreos	CV01	ZV04	ZV05	ZV06	CSV07	CSV09	ZSV11	ZSV12
22/08/2016	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
05/09/2016	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	-	Sí
12/09/2016	Sí	Sí	-	Sí	-	Sí	-	Sí
11/10/2016	Sí	-	Sí	Sí	Sí	Sí	-	Sí
07/11/2016	-	Sí	Sí	Sí	-	Sí	-	Sí
05/12/2016	Sí	Sí	Sí	Sí	-	Sí	-	Sí
03/01/2017	Sí	Sí	Sí	Sí	-	Sí	-	-
30/01/2017	Sí	-	Sí	Sí	Sí	Sí	-	-
02/05/2017	Sí	-	Sí	Sí	Sí	Sí	-	-
30/05/2017	Sí	-	Sí	Sí	Sí	Sí	-	-
27/06/2017	Sí	-	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
24/07/2017	Sí	-	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
06/09/2017	Sí	-	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
17/10/2017	-	-	Sí	-	Sí	Sí	Sí	Sí
09/11/2017	Sí	-	Sí	-	Sí	-	Sí	Sí

Tabla 4.2: Porcentajes de remoción promedio de cada componente según tipo de celda y período.

	Primer Período (%)				Segundo Período (%)			
	CV	ZV	CSV	ZSV	CV	ZV	CSV	ZSV
Na <sup>+</sup>	4,4	61,0	5,7	61,0	-	-	-	-
K <sup>+</sup>	14,4	91,9	16,2	92,2	-	-	-	-
Ca <sup>+2</sup>	-208,4	-201,3	-235,4	-217,6	-	-	-	-
Mg <sup>+2</sup>	-4,6	-33,1	-3,1	-31,8	-	-	-	-
Fe Total	97,3	99,8	99,5	99,9	96,4	82,4	99,3	99,3
B Total	-13,0	-10,8	-16,2	6,8	7,5	23,3	12,2	16,3
Al Total	99,9	17,9	99,9	58,1	94,9	-100,0	98,7	-99,8
Mn Total	34,8	13,4	36,2	47,1	52,5	2,8	56,3	-4,5
Zn Total	73,0	50,7	60,2	75,3	25,8	26,1	39,6	23,8
As Total	99,3	99,3	99,3	99,4	97,7	99,6	99,3	99,6
Pb Total	99,1	98,6	98,6	97,0	95,8	99,1	99,0	99,1
Cl <sup>-</sup>	8,2	11,9	10,3	17,7	-	-	-	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	44,1	31,4	45,8	33,3	24,7	12,5	29,5	6,8

### 4.1.1 Volumen de agua tratada

El volumen de entrada y salida en cada una de las celdas, considerando ambos períodos de operación, se muestra en la Figura 4.1. El total de agua de entrada al sistema de humedales que se trató fue de aproximadamente 47 m<sup>3</sup>.

La principal causa de las variaciones de los volúmenes tratados se debe a que algunas celdas estuvieron inactivas producto de fallas físicas de la estructura de acrílico, lo cual hacía necesario interrumpir el funcionamiento de la celda en cuestión para reparar la filtración. Esto se puede apreciar en el registro del estado de funcionamiento de las celdas (Tabla 4.1).

Se destaca el poco funcionamiento y por tanto con poco volumen tratado las celdas ZV04 y ZSV11, las que tuvieron fallas estructurales de pandeo del acrílico. Es así que se cuentan con pocos registros para estas celdas: ZV04 sólo operó durante el primer período, pues no se pudo reconstruir el humedal y ZSV11, principalmente, el final del segundo período de operación, puesto que si bien la celda falló al principio del primer período de operación, luego pudo ser reconstruida.

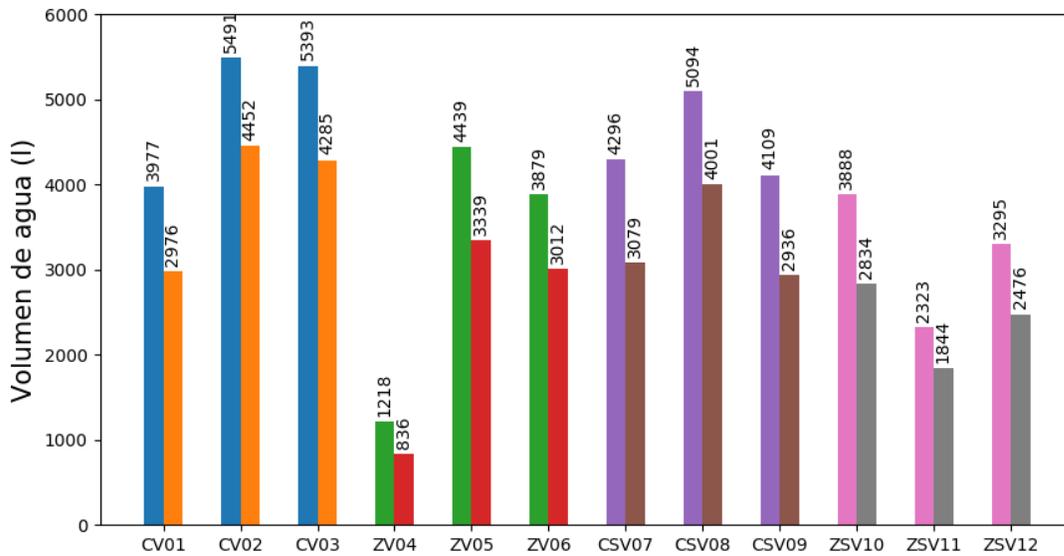


Figura 4.1: Volumen tratado por tipo de celda. Para cada celda se muestra una barra a la derecha (volumen de entrada) y a la izquierda (volumen de salida).

Luego, sin considerar las celdas ZV04 y ZSV11, se observa que el volumen de entrada se encuentra aproximadamente entre 3300 l y 5500 l. Producto a las pérdidas debido a la evapotranspiración/evaporación los volúmenes de agua de salida son menores, variando entre 2476 l y 4452 l. En la siguiente sección se muestran los resultados asociados a la evapotranspiración observada en el sistema de humedales.

### 4.1.2 Análisis de la evapotranspiración

Los resultados de evapotranspiración indican que la ET promedio resulta igual a 3,2 mm/d, con mayores pérdidas en verano (27%) que en invierno (13%). En la Figura 4.2, se observa que no existe una mayor variación de la ET entre celdas con y sin vegetación, por esta razón el coeficiente de cultivo (*Phragmites australis*) del método de la FAO Penman-Monteith para estimar la evapotranspiración,  $K_c^{Phrag}$ , se consideró igual a 1.

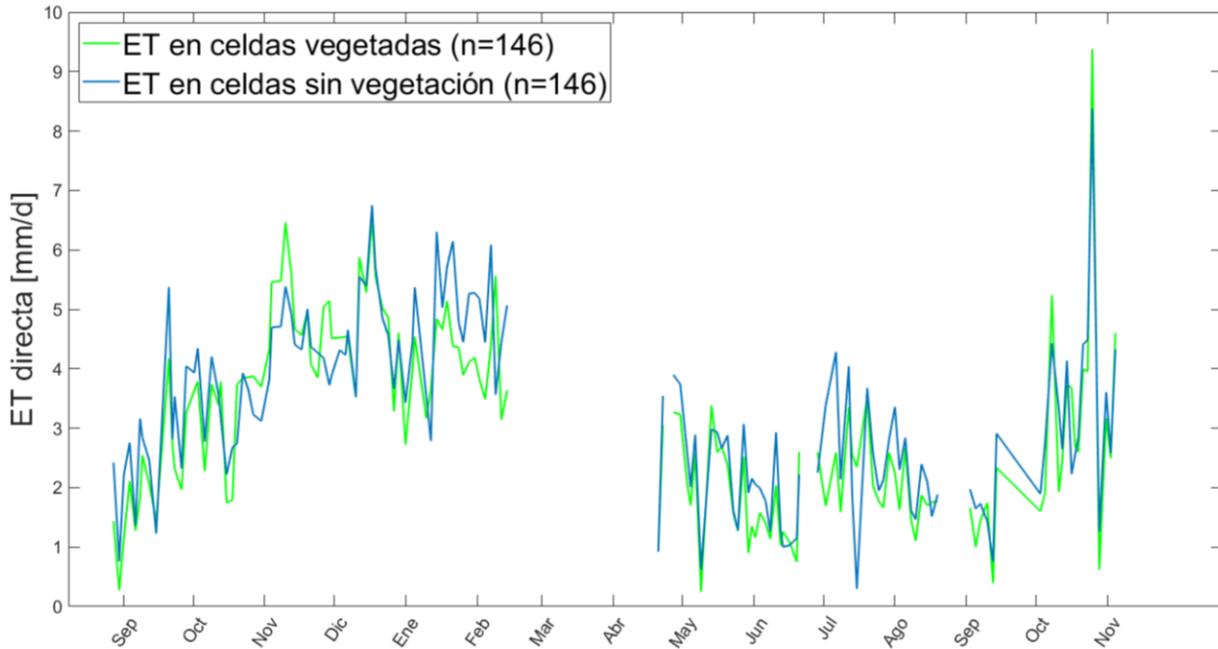


Figura 4.2: ET promedio medida en celdas con y sin vegetadas durante la fase de operación del sistema, Echeverría (2018).

Al analizar los datos de evapotranspiración estimados a través de medición directa (ET in situ) se observa que las diferencias de los valores de ET entre las celdas, independientemente del tipo de medio de soporte y si es que tienen o no vegetación, son bajas. Por otro lado, estos valores se validan al compararlos con la ET estimada a través del método FAO Penman-Monteith (Anexo B), denominada  $ET_o$  FAO, pues se observa que en general los datos siguen la misma tendencia, salvo en los meses de verano y de invierno, en donde existe una subestimación y sobreestimación de ET in situ respecto a  $ET_o$  FAO, respectivamente. Esto se aprecia en la Figura 4.3, en donde se grafican los valores medios de la ET estimada a través de medición directa y la ET de referencia estimada a través del método FAO.

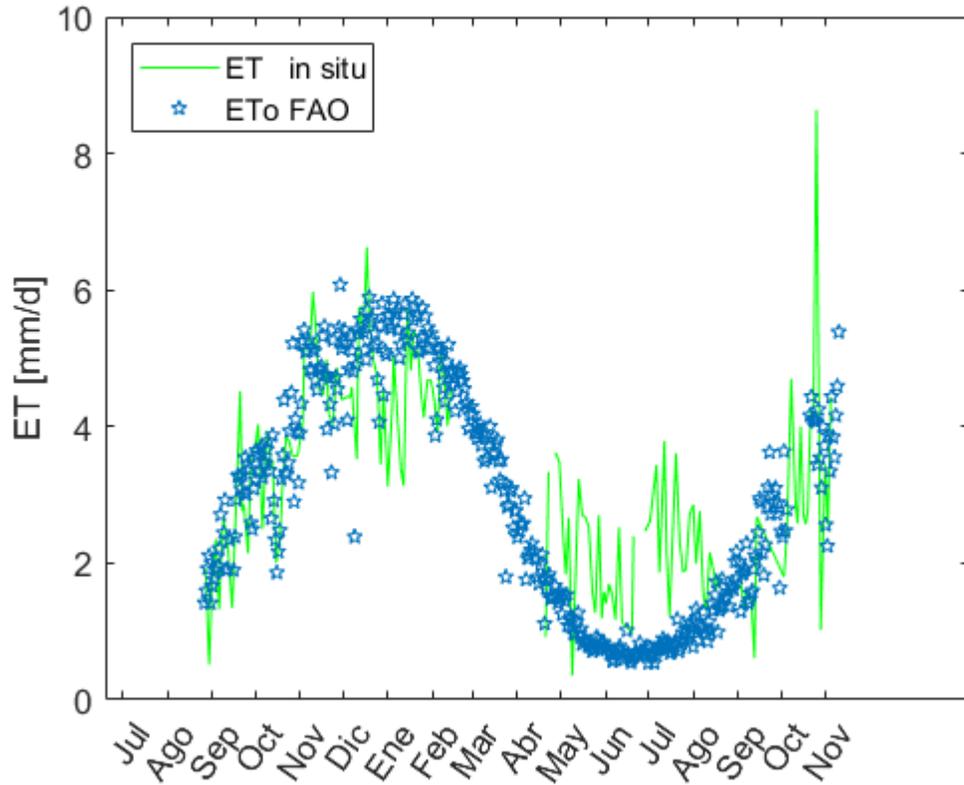


Figura 4.3: Comparación entre ET medida y ET de referencia  $ET_o$  estimada a través del método FAO Penman-Monteith, Echeverría (2018).

En las siguientes secciones se muestran las remociones y concentraciones de cada uno de los contaminantes, las cuales se han corregido según lo indicado en la Ecuación 3.2 de la Sección 3.2.4. Los datos sin corregir, se muestran en el Anexo A.

### 4.1.3 Remoción de As

Durante ambos períodos de operación, todos los tipos de tratamiento poseen una alta capacidad de remoción de As, lo cual fue relativamente independiente del tipo de tratamiento y de la concentración de As en el afluente, correspondiente a 2,0 y 3,5 mg/l, en el primer y segundo período, respectivamente. Lo anterior, se respalda al observar la Tabla 4.2, en donde el porcentaje de remoción promedio por tipo de tratamiento es mayor o igual al 97,7 %.

Al analizar en detalle las mediciones de arsénico en el agua de salida de las celdas, en la mayoría de las muestras no se detectó As y se tiene un subconjunto reducido por sobre el límite de detección según la técnica empleada, el cual se presenta en la Tabla 4.3, en donde se indica la celda o humedal de procedencia y la fecha en la cual se realizó el muestreo. En la Tabla 3.6, se muestran los límites de detección (LOD) dependiendo del método utilizado, los cuales son ICP-OES e ICP-MS, con LOD de 36 y 0,02  $\mu\text{g/l}$ , respectivamente. Además, se indica si la concentración medida se encuentra por sobre el límite establecido en la norma NCh1333 (1987), respecto al agua destinada a riego, que es igual a 100  $\mu\text{g/l}$ .

Tabla 4.3: Mediciones de concentración de As en el efluente por sobre el LOD. Las mediciones realizadas por ICP-MS se destacan en negritas.

Humedal o celda	Técnica de medición	Fecha de toma de muestra	Concentración de As ( $\mu\text{g/l}$ )	Mayor que límite NCh 1333
<b>CV01</b>	<b>ICP-MS</b>	<b>24/07/2017</b>	<b>655,3</b>	<b>Sí</b>
CV01	ICP-OES	06/09/2017	630	Sí
<b>CV02</b>	<b>ICP-MS</b>	<b>24/07/2017</b>	<b>1,9</b>	-
<b>CV03</b>	<b>ICP-MS</b>	<b>24/07/2017</b>	<b>1,9</b>	-
CV03	ICP-OES	17/10/2017	72	-
CSV07	ICP-OES	27/06/2017	177	Sí
<b>CSV07</b>	<b>ICP-MS</b>	<b>24/07/2017</b>	<b>21,6</b>	-
<b>CSV08</b>	<b>ICP-MS</b>	<b>24/07/2017</b>	<b>2,6</b>	-
<b>CSV09</b>	<b>ICP-MS</b>	<b>05/09/2016</b>	<b>6,0</b>	-
<b>CSV09</b>	<b>ICP-MS</b>	<b>24/07/2017</b>	<b>6,0</b>	-
CSV09	ICP-OES	17/10/2017	53	-
<b>ZSV11</b>	<b>ICP-MS</b>	<b>24/07/2017</b>	<b>4,3</b>	-

De la Tabla 4.3, se desprende que las mediciones con mayor concentración de arsénico en el efluente, corresponden a las registradas el 24 de julio y 6 de septiembre de 2017 en la celda CV01. Ambas equivalen a un porcentaje de remoción de aproximadamente 83% de As. Lo anterior, se puede explicar debido a que este humedal junto con la celda CSV07 son las más expuestas a radiación solar, pues, tal como se observa en el esquema de la Figura 3.1 y en la foto del montaje experimental de la Figura 3.2, dichas celdas reciben luz solar de forma directa, proveniente del este. A pesar de que se efectuó una corrección de las

concentraciones según la Ecuación 3.2, puede existir un aumento en la concentración de As debido a una mayor evapotranspiración producto a la exposición solar directa.

Junto a las dos mediciones mencionadas, destaca la efectuada el 27 de junio de 2017 en la celda CSV07, la cual equivale a un porcentaje de remoción de aproximadamente 95 %. Cabe mencionar que esta medición puede estar alterada, debido a que el tubo de desagüe ese día se encontraba tapado, generando una condición anómala en la operación de la celda de control CSV07, pues la cota de agua se encontraba por sobre la usual. Estas tres mediciones son las únicas que durante todo el período de operación sobrepasan el límite de concentración de arsénico para riego, por sobre 100  $\mu\text{g}/\text{l}$  (Tabla 2.2).

Del resto de las mediciones presentadas en la Tabla 4.3, se observa que la mayoría son las efectuadas mediante la técnica de ICP-MS el día 24/07/2017, las que fueron destacadas en negrita. De este subconjunto de mediciones todas se encuentran bajo 22  $\mu\text{g}/\text{l}$ . Otras mediciones que destacan son las efectuadas el 17/10/2017 en las celdas CV03 y CSV09 de 72 y 53  $\mu\text{g}/\text{l}$  de concentración de As, respectivamente. Ambas lograron ser detectadas mediante ICP-OES, sin embargo, existe un muestreo posterior y último con fecha el 9 de noviembre de 2017, el cual fue analizado bajo la misma técnica y todas las mediciones de concentración de As efectuadas al agua de las celdas del sistema de humedales resultaron bajo el LOD.

De este modo, si bien se podría plantear que los humedales y celdas de zeolita tuvieron un mejor desempeño que los de caliza, este efecto se encuentra fuertemente influenciado por el hecho de la exposición a radiación solar sobre las celdas CV01 y CSV07, las cuales no solo presentaron una deficiencia en la remoción de arsénico, sino que se evidenció un deterioro generalizado, el cual era visible a través del parámetro de turbiedad (ver Sección 4.1.12.4).

En base a la Tabla 4.3 y al resto de datos, en los cuales el As no fue detectado, por ende se les asignó la mitad del LOD según la técnica utilizada. Estos resultados podrán ser discutidos de mejor forma a través del análisis de la fase sólida efectuada en la Sección 4.2. En la Figura 4.4, se observan los resultados de la concentración de As en el afluente y la concentración promedio de As efluente según el tipo de tratamiento: caliza con vegetación (CV), caliza sin vegetación (CSV), zeolita con vegetación (ZV) y zeolita sin vegetación (ZSV). A su vez, los extremos de las barras de error asociadas a las concentraciones promedio, representan la medición máxima y mínima registradas en las réplicas, según tipo de celda<sup>1</sup>. Cabe mencionar que respecto al afluente, es posible observar la variación de concentración de arsénico efectuada entre cada uno de los períodos.

---

<sup>1</sup>Notar que a lo largo de esta sección los extremos de una barra de error en los gráficos representan la medición máxima y mínima según tipo de tratamiento.

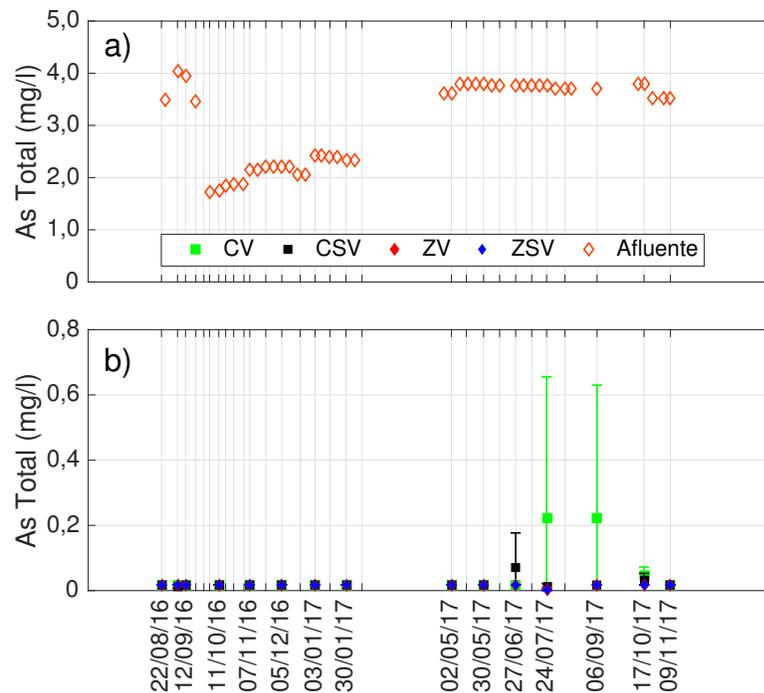


Figura 4.4: a) Concentraciones de As total en afluente y b) concentración mínima, promedio y máxima de As total en el efluente según tipo de tratamiento.

#### 4.1.4 Remoción de Fe

En la Tabla 4.2 es posible observar que la remoción de hierro es alta, en promedio es mayor a 99% y 94% en el primer y segundo período, respectivamente. Se observa que durante el primer período, las remociones son altas en promedio en todos los tipos de tratamiento, siendo mayores al 97%, mientras que en el segundo a excepción de las celdas de zeolita con vegetación la cual presenta una remoción promedio de aproximadamente un 82%, los tratamientos presentan en promedio una remoción de al menos un 96%.

Para analizar en detalle las remociones promedio mencionadas, en la Figura 4.5, se presentan los resultados de la concentración de Fe en el afluente y la concentración máxima, promedio y mínima de Fe efluente según el tipo de tratamiento. Es importante mencionar que durante el primer período existió un cambio en la concentración objetivo del agua de entrada, la cual bajó desde 120 hasta 60 mg/l. Se cree que este cambio, afectó a las concentraciones en la salida, principalmente en las celdas vegetadas de caliza, alcanzándose la concentración máxima que se haya registrado en efluente, el 12/09/16, en la celda CV02, correspondiente a aproximadamente 25 mg/l. Considerando que al inicio de la fase de operación la concentración en el afluente era de aproximadamente 120 mg/l, dicha remoción equivalió a 79 %. La causa de que se haya visto principalmente afectados los humedales de caliza, se puede deber a una fase de estabilización de dichas celdas, considerando que previo al inicio del período de operación, el humedal CV02 se debió reparar. A partir de

11/10/16, cuando se baja la concentración de Fe en el afluente a 60 mg/l, todos los tipos de tratamiento, durante el primer período, tienen remociones de al menos 96% y en promedio superiores a 99%.

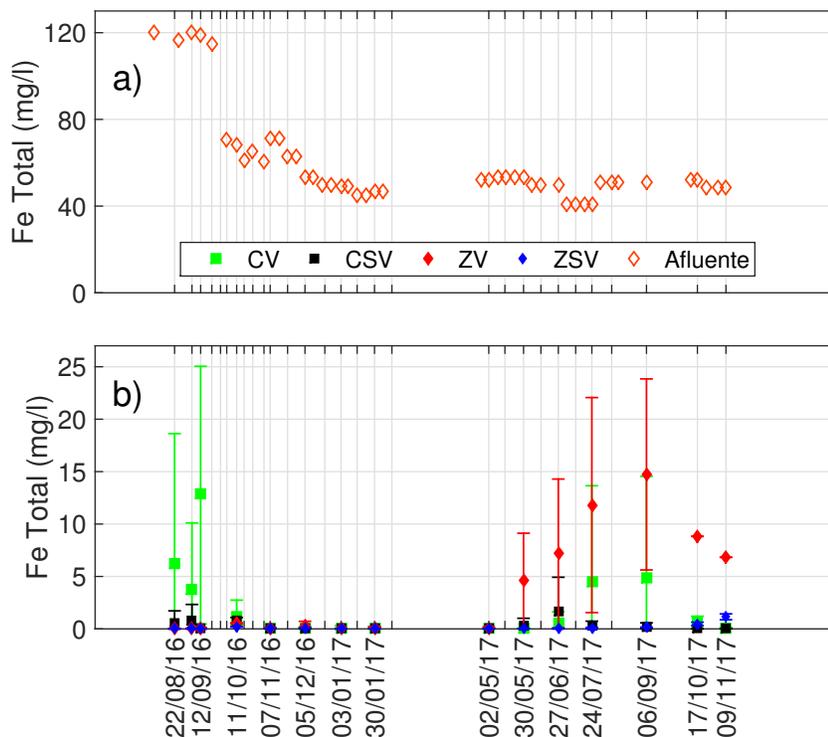


Figura 4.5: a) Concentraciones de Fe total en afluente y b) concentración mínima, promedio y máxima de Fe total en el efluente según tipo de tratamiento.

En el segundo período se evidencia un aumento en las concentraciones en el efluente principalmente de las celdas vegetadas, tanto de zeolita como de caliza. Analizando la línea temporal de las celdas que tienen concentraciones de Fe en el agua de salida mayores a 5,0 mg/l, límite establecido en la calidad de agua según la NCh 1333 y otras normativas de agua de riego (Ver Tabla 2.2). Respecto a los humedales de caliza la única réplica que sobrepasa dicho límite, es la más expuesta al sol de la tarde (CV01), teniendo concentraciones de alrededor de 13,7 mg/l los días 24/07/17 y 06/09/17, para luego bajar el 09/11/17 a 0,04 mg/l.

Respecto a los humedales de zeolita, durante el segundo período, destacan las mediciones de la celda ZV06 la cual va en aumento desde 9,1 mg/l hasta 22,4 mg/l de concentración de Fe, entre el 30/05/17 y 06/09/17. Lamentablemente, la celda falló producto de filtraciones, por lo cual en los siguientes dos muestreos no existió medición, según el registro de la Tabla 4.1. En cuanto a la celda ZV05, se puede observar su tendencia en el gráfico de la Figura 4.5, a partir del 06/09/11 hasta el 09/11/17, con concentraciones de 5,4 mg/l, 8,8 mg/l y 6,8 mg/l.

Cabe mencionar que durante el segundo período la celda CSV07 también presentó una concentración cercana a 5,0 mg/l, el 27/06/17 registró una medición de 4,9 mg/l de Fe, la cual se puede encontrar alterada debido a que ese día durante el muestreo el tubo de desagüe de dicha celda se encontraba tapado. El resto de mediciones, en todas las celdas durante el segundo período, se encuentra bajo 1,6 mg/l.

Se observa que los tratamientos de celdas de control fueron más efectivos que los humedales, pues cumplieron con el estándar de concentración de Fe en agua de riego (NCh1333, 1987). Al observar las mediciones de Fe y las mediciones de As, exclusivamente las que fueron detectadas (sobre el LOD, ver Tabla 4.3) y mayores a 70  $\mu\text{g/l}$ , se encontró una correlación positiva entre las mediciones de concentración de As y Fe en el afluente.

#### 4.1.5 Remoción de B

Se observa en la Tabla 4.2, que durante el primer período los porcentajes de remoción promedio son irregulares y se encuentran fuertemente influenciados por una fase de estabilización de la concentración objetivo del boro en el agua ácida a tratar, la cual paso por dos concentraciones previas de 30 mg/l y 10 mg/l, antes de llegar a la que finalmente se adoptó, igual a 4 mg/l, variaciones que se pueden observar en la Figura 4.6, en donde se grafican los resultados de la concentración de B en el afluente y concentración mínima, promedio y máxima de B en el agua de salida según tipo de tratamiento, en dos subgráficos, el primero con todo el rango de concentraciones entre 0 y 30 mg/l y el segundo entre 1,8 y 4,8 mg/l, de manera de apreciar la variación de concentraciones a partir de noviembre de 2016. Existe un cambio en la tendencia de la concentración de B en el efluente durante el primer período entre los días 07/11/16 y 30/01/17, pues todas las mediciones en el efluente se encuentran por debajo del afluente y la remoción promedio, de los cuatro muestreos que comprenden dichas fechas, es de aproximadamente 15,8%, lo cual es parecido y consistente con el promedio durante el segundo período, igual a 14,8%. Más aún los promedios de remoción por tipo de tratamiento, entre dichas fechas son CV: 14,9%, ZV: 21,3%, CSV: 13,0% y ZSV: 15,3%, los cuales son similares con los registrados en la Tabla 4.2, iguales a CV: 7,5%, ZV: 23,3%, CSV: 12,2% y ZSV: 16,3%.

En la Tabla 4.4, se observan las remociones registradas a partir del día 07/11/16, fecha a partir de la cual se produjo la estabilización en las concentraciones efluentes mencionada, donde la mayoría de las mediciones se encuentran bajo la concentración de B en el afluente. Es posible observar que las celdas con mejor rendimiento corresponden a las de zeolita vegetadas, seguidas de las celdas de control de zeolita, lo cual es apreciable en la Figura 4.6, en el subgráfico b), en el rango de resultados entre 1,8 y 4,8 mg/l.

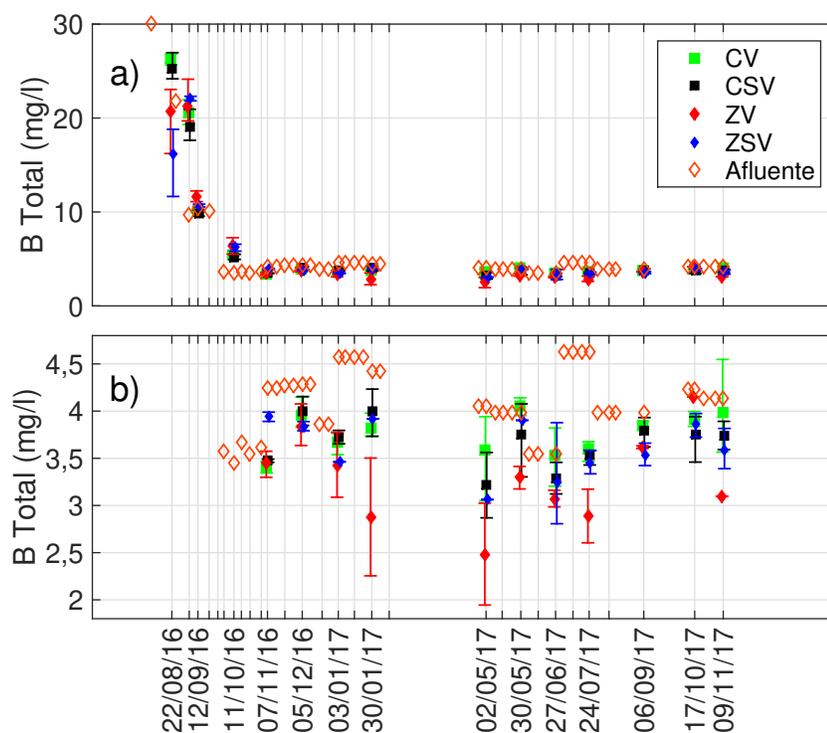


Figura 4.6: Concentraciones de B total en afluyente y concentración mínima, promedio y máxima de B total en el efluente según tipo de tratamiento. Notar que los subgráficos a) y b) poseen distinta escala en el eje de las ordenadas.

Tabla 4.4: Remociones promedio de B por tipo de tratamiento y réplica a partir de 07/11/16.

Réplica	CV (%)	ZV (%)	CSV (%)	ZSV (%)
1	8,8	-	13,4	16,4
2	9,7	26,8	9,5	17,1
3	11,7	20,5	14,7	12,3
<b>Promedio</b>	<b>10,1</b>	<b>23,6</b>	<b>12,5</b>	<b>15,2</b>
<b>Desviación estándar</b>	<b>1,5</b>	<b>4,4</b>	<b>2,7</b>	<b>2,6</b>

### 4.1.6 Remoción de Al

En la Tabla 4.2, podemos observar que existen diferencias entre ambos medios en cuanto a la efectividad en la remoción de aluminio, la caliza tiene un mejor rendimiento respecto a la zeolita, en ambos períodos. En el medio de caliza, durante el primer período no se detectó, por lo cual las remociones alcanzan porcentajes mayores al 99%, mientras que en el segundo período si se detectó aluminio en el agua de salida proveniente de celdas con medio de caliza. Principalmente en las celdas vegetadas, en particular en la celda CV01, la cual es la más expuesta a la radiación solar de ese tipo de réplicas, a partir del muestreo del 27/06/17, se obtuvieron mediciones de 6,5 mg/l, 21,7 mg/l, 25,9 mg/l, sin registro y 0,1 mg/l, lo cual se puede apreciar en la Figura 4.7, el resto de las mediciones del agua de salida de las celdas vegetadas de caliza se encuentran por debajo de 0,4 mg/l, salvo la medición del 17/10/17 en CV03 igual a 2,1 mg/l. Debido a lo anterior, en promedio las remociones durante el segundo período, para este tipo de tratamiento corresponden a 94,9%.

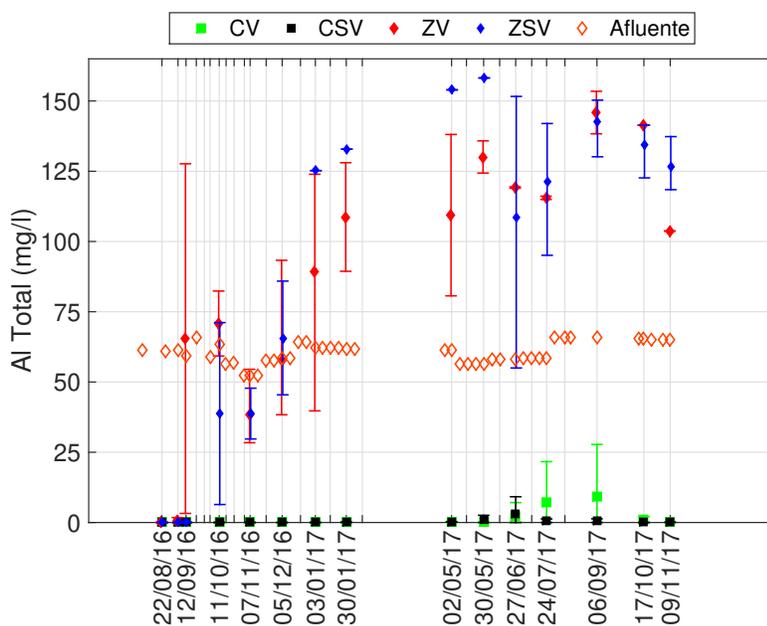


Figura 4.7: Concentraciones de Al total en afluente y concentración mínima, promedio y máxima de Al total en el efluente según tipo de tratamiento.

Por parte de las celdas de control de caliza, todas las mediciones se encuentran bajo 2,6 mg/l, salvo la registrada en la celda CSV07 el día 27/06/17 igual a 9,2 mg/l, medición que se puede encontrar alterada debido a que ese día durante el muestreo el tubo de desagüe de dicha celda se encontraba tapado. Cabe mencionar que en los siguientes muestreos de la celda CSV07, bajan a concentraciones menores a 1,28 mg/l, luego, a excepción del caso mencionado, las mediciones se encuentran bajo 5 mg/l, límite establecido en la normativa de agua para riego (NCh1333, 1987). De este modo las celdas de control de zeolita son las celdas que fueron más efectivas, con una remoción promedio de 98,7% durante el segundo

período. Los resultados en zeolitas durante el segundo periodo se muestran en la Sección 4.1.13.

### 4.1.7 Remoción de Mn

En la Figura 4.8, es posible observar que los tratamientos de las celdas de caliza son más efectivos que los de zeolita, los cuales siempre remueven en algún porcentaje de Mn, salvo la celda CSV09, el día 02/05/17. Lo anterior se puede deber a que el medio de zeolita está compuesto en parte por MnO, Tabla 3.2. De este modo, si bien en el primer muestreo las celdas de zeolita no se detectó Mn, a partir del segundo muestreo sí se detectó, con una gran variación en las réplicas de zeolita vegetadas (12/09/16), sin embargo, dicha variación entre las concentraciones efluentes de las réplicas de zeolita disminuye en el tiempo.

Por parte de las piedra caliza, destaca que, tal como se indica en la Tabla 4.2, las remociones promedio en el efluente de Mn, sube en el segundo período, respecto al primero, tanto para el tratamiento CV como CSV. Respecto a estos dos tratamientos, si bien las concentraciones mínimas corresponden en general a las celdas de control de caliza (CSV), así mismo, en general tienen máximos mayores a los registrados por los humedales de caliza (CV). Ninguno de los tratamientos efectuados cumpliría con el estándar de agua para regadío de la norma NCh 1333, que tiene un límite de concentración para el Mn igual a 0,1 mg/l, Tabla (2.2).

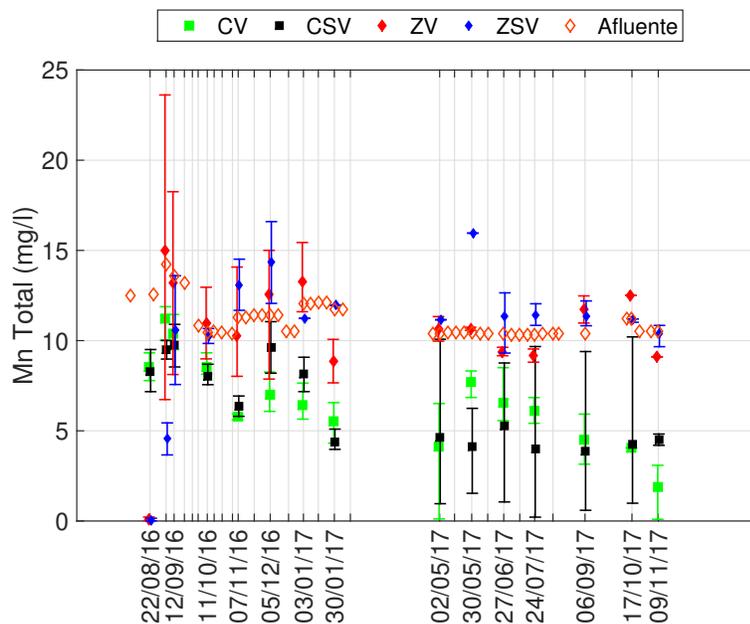


Figura 4.8: Concentraciones de Mn total en afluente y concentración mínima, promedio y máxima de Mn total en el efluente según tipo de tratamiento.

### 4.1.8 Remoción de Zn

En la Figura 4.9, se aprecia que el tratamiento de caliza vegetada inicialmente, en el primer período tiene una remoción promedio de Zn pareja, la cual tal como se muestra en la Tabla 4.2, corresponde a 73%. Luego, en el segundo período, es más dispar, pues la diferencia entre la concentraciones máxima y mínima de Zn, de las réplicas de CV es alta, sobre todo el día 02/05/17. A partir del 30/05/17, los registros indican que la concentración promedio en el efluente del tratamiento CV, disminuye de forma sostenida en el tiempo, hasta el 09/11/17, donde las mediciones son similares a las que se obtuvieron durante el primer período. Por otra parte las celdas de control de caliza, presentan remociones promedio que son siempre positivas, siendo 60,2% y 39,6%, siendo el tratamiento más efectivo y estable del sistema de humedales.

Respecto al tratamiento del Zn efectuado por las celdas de zeolita, cabe mencionar que siempre existió remoción, salvo el día 30/05/17 en el tratamiento ZSV. Presentó un comportamiento dispar en el primer período en el caso del tratamiento de zeolita vegetada, el cual tiene menores diferencias inter-réplicas en el segundo período. Por parte de las zeolitas sin vegetación inicialmente el Zn no es detectado y luego aumentó paulatinamente, durante el primer período y en el segundo período se estabilizó y tuvo una remoción promedio muy parecida a los humedales de zeolita, los cuales son ZSV: 23,8% y ZV: 26,1%.

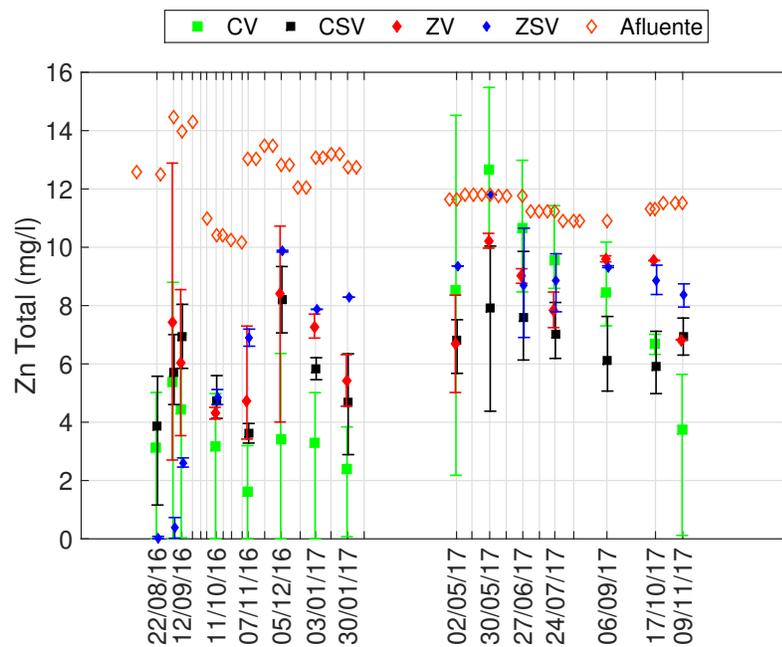


Figura 4.9: Concentraciones de Zn total en afluente y concentración mínima, promedio y máxima de Zn total en el efluente según tipo de tratamiento.

### 4.1.9 Remoción de Pb

En la Tabla 4.2, se puede apreciar que las remociones de plomo en ambos períodos es alta, independiente del tratamiento, siendo de al menos un 95%. En la Figura 4.10, es posible observar las concentraciones de plomo en el afluente y efluente. Se obtuvo que el plomo fue detectado en pocos días y celdas:

- 22/05/16: CSV08, ZSV10 y ZSV11.
- 12/09/16: ZSV04 y ZSV12.
- 24/07/17: CV01, ZV05 y CSV07, siendo menor a 0,02 mg/l en estas últimas dos celdas.
- 06/09/17: CV01.

En el resto de mediciones de concentraciones de Pb efluentes efectuadas en todas las celdas, no se detectó plomo. Las concentraciones medidas al inicio el 22/05/16 y 12/09/16, son menores a 0,2 mg/l, mientras que las mediciones más altas corresponden a las registradas el 24/07/17 y 06/09/17, las cuales son menores a 0,27 mg/l y se registraron en la celda CV01, la cual puede haber visto disminuido su rendimiento debido a la exposición solar a la cual estaba expuesta dicha celda.

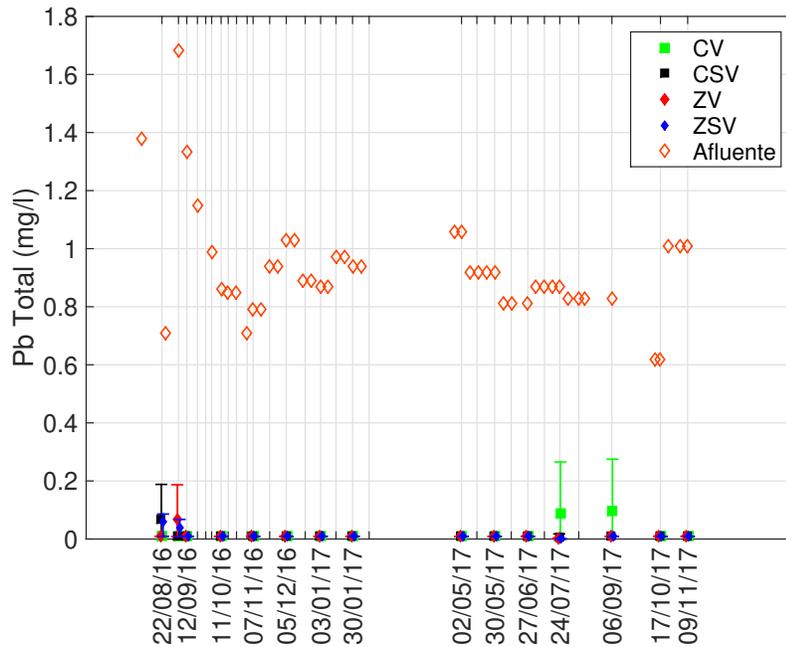


Figura 4.10: Concentraciones de Pb total en afluente y concentración mínima, promedio y máxima de Pb total en el efluente según tipo de tratamiento.

#### 4.1.10 Remoción de $\text{SO}_4^{-2}$

En la Figura 4.11, se observa que las celdas con caliza tienen una mayor efectividad en la remoción de sulfato que los de zeolita. Respecto a las remociones promedio, las celdas de CSV resultan ser las más efectivas, con promedios de 45,8% y 29,5%, en el primer y segundo período, respectivamente (Tabla 4.2). Mientras que las celdas con peor rendimiento resultan ser las celdas de control de zeolita con promedios de remoción de  $\text{SO}_4^{-2}$ , iguales a 33,3% y 6,8%, en el primer y segundo período respectivamente.

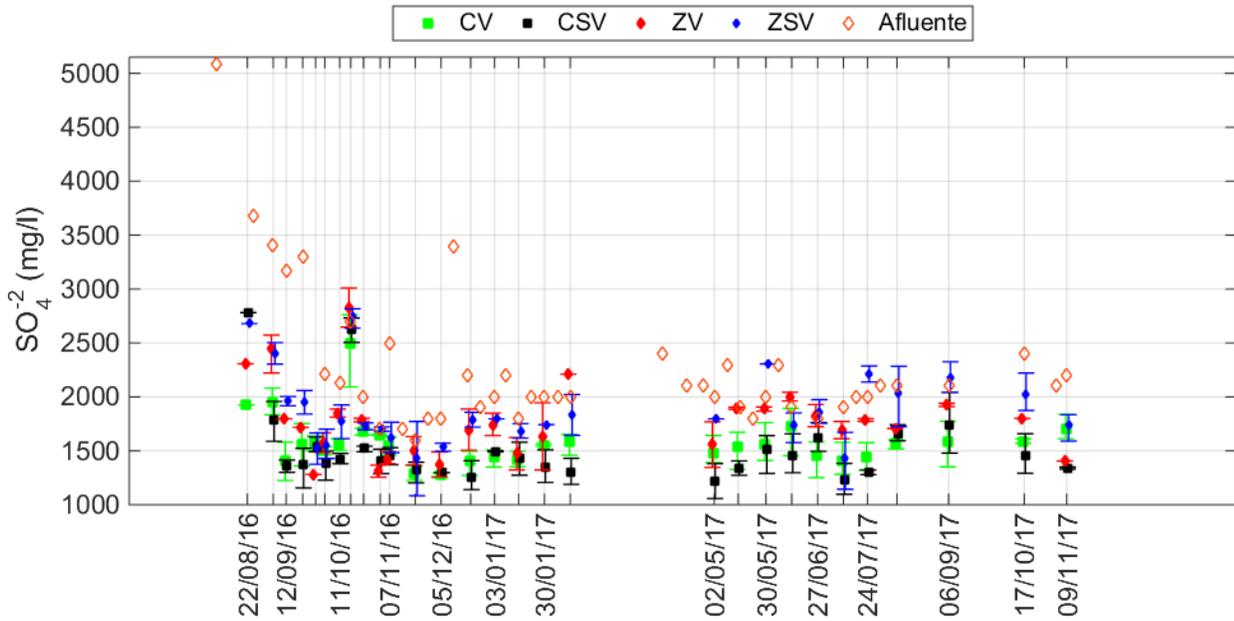


Figura 4.11: Concentraciones de  $\text{SO}_4^{-2}$  en afluente y concentración mínima, promedio y máxima de  $\text{SO}_4^{-2}$  en el efluente según tipo de tratamiento.

## 4.1.11 Remoción de otros contaminantes durante el primer período

### 4.1.11.1 Cationes: $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{+2}$ y $\text{Mg}^{+2}$

En las Figuras 4.12 y 4.13, se pueden apreciar los registros efectuados de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$ , respectivamente. Cabe mencionar que en el día 11/10/2016, solamente se midieron las concentraciones en los efluentes de las celdas de zeolita. Respecto a las concentraciones medidas de  $\text{Na}^+$ , se observa que las diferencias entre las celdas de zeolita, con vegetación (ZV) y sin vegetación (ZSV), son pocas y además siempre existe remoción en estos tratamientos. Además, la eficacia de remoción promedio de las celdas de zeolita (ZV y ZSV) disminuye desde un 72,6% hasta 47,3%, con un promedio prácticamente idéntico en ambos tipos de tratamiento de aproximadamente 61%, Tabla 4.2. Respecto al comportamiento de las celdas de caliza, es muy parecido entre los tratamientos de CV y CSV, prácticamente sin dispersión, en promedio presentan una remoción de 3,4%, -7,9% y 19,9%, lo cual explica sus remociones promedio de CV: 4,4% y CSV: 5,7%.

Respecto a la remoción de  $\text{K}^+$ , en la Figura 4.12 es posible apreciar que las tendencias en ambos tipos de medios, zeolita y caliza, son prácticamente constantes y con poca influencia de la vegetación y de variación inter réplicas. Entre las 22/08/2016 y 12/09/2016, los porcentajes de remoción promedio para los tratamientos de caliza fluctúan entre 13% y 18%, mientras que los de zeolita, entre 91% y 95%. El porcentaje promedio de los tratamientos el 11/10/2016 para los tratamientos de de ZSV y ZV corresponde a 85%, el cual es menor respecto a las fechas previas, debido al cambio registrado en la concentración afluente de  $\text{K}^+$ .

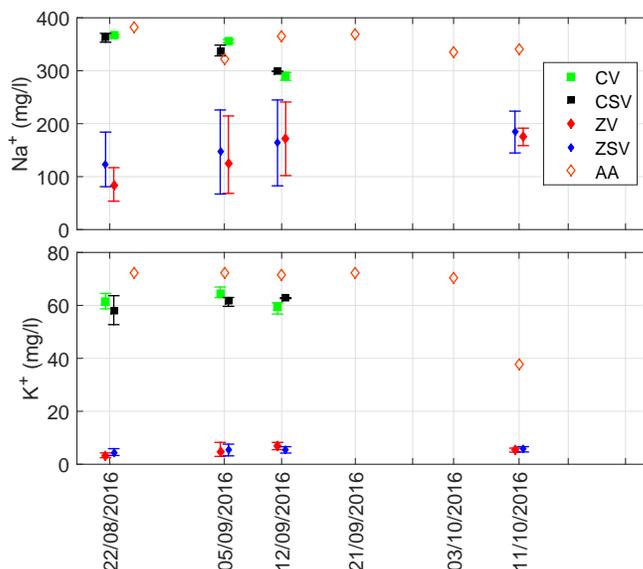


Figura 4.12: Concentraciones de  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ , en afluente (AA) y concentración mínima, promedio y máxima de  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  en el efluente según tipo de tratamiento.

En ambos casos, tanto el de  $\text{Na}^+$  como  $\text{K}^+$ , los porcentajes de remoción que se producen en los tratamientos con zeolita son preponderantes, lo cual se puede deber a los sitios de intercambio iónico que posee éste medio (Colella, 1996; Yalcuk & Ugurlu, 2009).

En cuanto a la remoción de  $\text{Ca}^{+2}$ , en la Figura 4.13, se observa que es nula en los cuatro tipo de tratamientos, con concentraciones de  $\text{Ca}^{+2}$  en el efluente que tienen entre 2,5 y 4,7 veces la del afluente. Lo anterior se puede explicar porque ambos medios se componen en parte de calcio, Tablas 3.1 y 3.2, siendo el carbonato de calcio preponderante en la composición química de la piedra caliza (> 94%) y bajo para el caso de zeolita ( $\approx 3,4\%$ ). Luego, los medios al entrar en contacto con agua ácida se encuentran sujetos a una posible disolución la cual aumentaría la concentración de  $\text{Ca}^{+2}$  en los efluentes. Las diferencias entre los cuatro tipos de tratamientos no son cuantiosas y en todos los tipos de tratamiento existió una tendencia a la baja en las concentraciones promedio en el efluente, salvo en el caso de CV en donde hubo una fluctuación, siendo mayor la concentración promedio el día 05/09/16, respecto a las medidas los días 22/08/16 y 12/09/16.

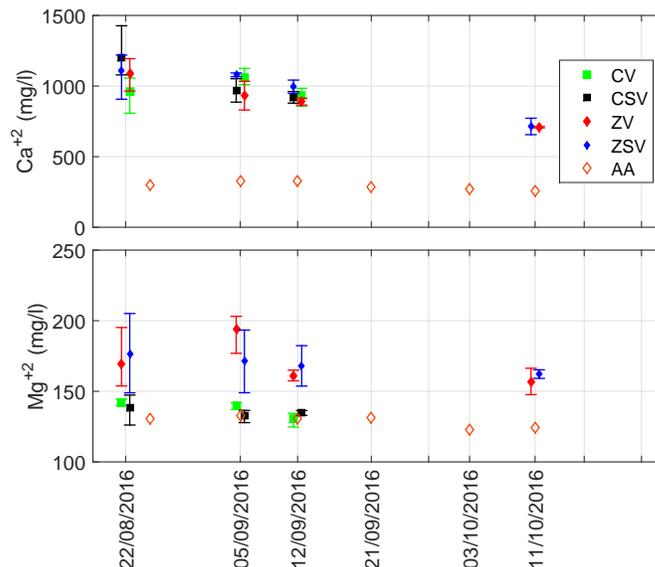


Figura 4.13: Concentraciones de  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$ , en afluente (AA) y concentración mínima, promedio y máxima de  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$  en el efluente según tipo de tratamiento.

Respecto a la remoción de  $\text{Mg}^{+2}$ , se observa que en general las concentraciones efluentes de ambos tipos de medios se encuentran por sobre las registradas en el afluente, en cuanto a los tratamientos de zeolita, se encuentran siempre por sobre el afluente siendo entre 1,1 y 1,6 su valor. Por parte las calizas, las remociones fluctúan entre una remoción del 4,7% y un factor de 1,1 de la concentración de  $\text{Mg}^{+2}$  en el afluente. De este modo, se tiene que las celdas con caliza, tienen un mejor rendimiento (Tabla 4.2), lo cual puede ser explicado por la liberación de  $\text{Mg}^{+2}$  producto de intercambio iónico por parte del medio de soporte de zeolita que posee un su composición química más magnesio que la caliza, considerando que

ambos son bajos, en el caso de caliza  $<0,1\%$ , mientras que en las zeolitas un poco más alto  $\approx 0,7\%$ , Tablas 3.1 y 3.2.

#### 4.1.11.2 $\text{Cl}^-$

En la Figura 4.14 se observan las concentraciones de cloruro durante parte del primer período. Se observa que existe una variación en la concentración del afluente en torno a 1000 mg/l, la cual se puede deber a las variaciones de este parámetro en el agua potable utilizada en la preparación del agua ácida, obtenida del Taller Molina de Ingeniería Mecánica de la FCFM. Si bien inicialmente existe remoción de parte de todos los tipos de tratamientos en las mediciones del día 11/10/16, los tratamientos se encuentran entorno a la concentración medida en el afluente  $\pm 4\%$ . Lo anterior se puede deber a la baja reactividad del cloruro considerando que es una base débil. Sin embargo, durante este período, en promedio resultaron remociones de CV: 8,2%, ZV: 11,9%, CSV: 10,3% y ZSV: 17,7%, Tabla 4.2, siendo porcentajes parejos, salvo el registrado el día 22/08/16 en la celda ZSV11, lo cual explica el aumento de la eficiencia promedio asociada a dicho tratamiento (ZSV).

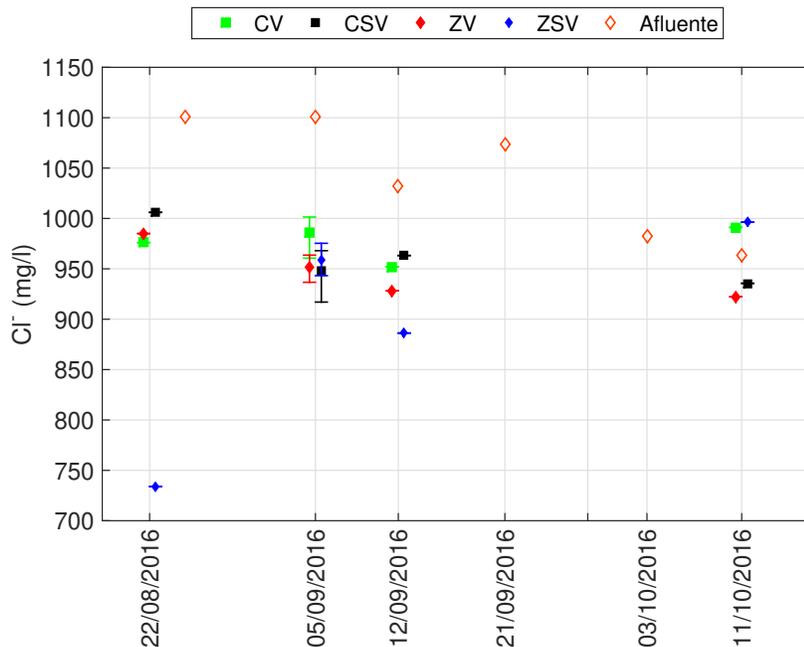


Figura 4.14: Concentraciones de  $\text{Cl}^-$  en afluente y concentración mínima, promedio y máxima de  $\text{Cl}^-$  en el efluente según tipo de tratamiento.

### 4.1.12 Cambios de parámetros *in situ*

En base a las mediciones de los parámetros *in situ* efectuadas, a modo de resumen en la Tabla 4.5, se presentan los promedios para el afluente (AA) y el efluente según tipo de tratamiento: caliza vegetada (CV), zeolita vegetada (ZV), caliza sin vegetación (CSV) y zeolita sin vegetación (ZSV). En las siguientes secciones se muestran los resultados de los parámetros *in situ*.

Tabla 4.5: Promedio de parámetros *in situ* en afluente y efluente según tipo de tratamiento.

	AA	CV	ZV	CSV	ZSV
<b>pH (-)</b>	1,9	5,2	3,7	7,0	4,0
<b>Potencial Redox (mV)</b>	644,1	303,4	422,8	314,6	410,9
<b>Conductividad (mS/cm)</b>	8,9	4,9	4,4	4,7	4,5
<b>Turbiedad (UNT)</b>	1,0	18,2	1,5	7,0	1,8
<b>Alcalinidad (mg de CaCO<sub>3</sub>/l)</b>	-	350,4	73,2	336,1	66,8
<b>Dureza (mg de CaCO<sub>3</sub>/l)</b>	1535,1	2678,6	2331,4	2551,2	2420,2

#### 4.1.12.1 pH

En la Figura 4.15 se muestran las mediciones de pH en el afluente y el pH máximo, promedio y mínimo en el agua efluente al sistema de humedales. Tal como era esperable, los tratamientos que utilizan piedra caliza como medio de soporte tienden a elevar el pH, en mayor medida que las celdas de zeolita. Lo anterior es consistente con los sistemas ácido base que predominan en solución según la composición de los medios, por un lado, la caliza está principalmente formada por carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>), Tabla 3.1, mientras que la zeolita de sílice (SiO<sub>2</sub>). De este modo, el carbonato de calcio en solución tiene la capacidad de formar el sistema ácido base del ácido carbónico, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (pK<sub>a</sub> = 6,3), con base conjugada de ión bicarbonato, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (pK<sub>b</sub> = 7,7) y el sílice de formar el sistema ácido base del ácido ortosílico H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> (pK<sub>a</sub> = 9,5), con base conjugada de ión trihidrógeno de silicato, H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup> (pK<sub>b</sub> = 4,5).

Por lo tanto, tanto la piedra caliza como la zeolita son capaces de captar protones (H<sup>+</sup>) y así elevar el pH (Echeverría, 2018; Jaque, 2017). Se cree que los resultados de pH en el efluente del sistema están influenciados por los sistemas ácido base mencionados y por los demás componentes presentes en solución, siendo éstos determinantes pues, salvo excepciones, las mediciones en el caso de las celdas con caliza oscila entre sus constantes de ácido base pK<sub>b</sub> y pK<sub>a</sub>, mientras que los resultados de las celdas de zeolita, si bien en un principio se encontraban en un valor intermedio entre sus pK<sub>a</sub> y pK<sub>b</sub>, luego de unas semanas de operación se acercan al valor de pK<sub>b</sub>, siendo incluso menores, en promedio, durante el segundo período. Lo anterior se puede explicar, principalmente, por la concentración total de carbonato de calcio y sílice remanente en los sustratos de las celdas de tratamiento, la cual a través del tiempo va disminuyendo.

Considerando que el pH se define bajo la siguiente ecuación:

$$pH = -\log_{10}(\{H^+\}) \quad (4.1)$$

para realizar promedios de pH primeramente se obtienen las actividades de  $H^+$ , se promedian estos valores y luego se aplica el operador  $p() = -\log_{10}()$ , obteniendo así el promedio. Debido a que la diferencia entre mediciones a veces es de ordenes de magnitud, basta con que exista una medición de pH baja, para que el promedio se acerque más a dicho valor. Teniendo en cuenta lo anterior, se calcularon los promedios de pH por celda y tipo de tratamiento en cada uno de los períodos de operación, Tabla 4.6. Se observa que existe una disminución de pH generalizada en todos los tipos de tratamiento en el segundo período, respecto al primero. Se tiene que para el caso de los humedales de caliza, las réplicas con valores de pH más bajo son las expuestas a radiación solar directa durante las tardes, es decir, CV01 y CSV07, lo cual se evidencia durante el segundo período. Debido a lo anterior, se explica que el promedio de pH, en estos tratamientos, baje y lo haga ostensiblemente para el caso de CV, pues el resto de promedios de pH de las réplicas de caliza está entre 6,8 y 6,9. Así mismo, se explica la dispersión de los datos observada en el gráfico de la Figura 4.15 y se establece que de no ser por las celdas CV01 y CSV07, las diferencias entre los promedios de los tratamientos CV y CSV son de aproximadamente 0,1. Mientras que en el caso de las zeolitas sí se logra apreciar un tendencia en el fin del segundo período en donde el tratamiento de las celdas de control (ZSV) fue más efectivo en aumentar el pH que los humedales (ZV). Por último, en el primer período se observa un peak en el máximo de una celda de ZV, en una medida de pH entre los días 12/09/16 y 11/10/16, debido a un error de operación pues ingresó agua potable a la celda ZSV11, lo cual hizo aumentar el pH (Jaque, 2017).

Tabla 4.6: Promedio de pH por celda, tipo de tratamiento y afluente (AA).

	<b>Primer Período</b>	<b>Segundo Período</b>	<b>Tipo de tratamiento</b>	<b>Promedio 1er período</b>	<b>Promedio 2do período</b>
<b>AA</b>	1,8	1,9			
<b>CV01</b>	7,2	4,3			
<b>CV02</b>	7,3	6,8	<b>CV</b>	7,2	4,8
<b>CV03</b>	7,3	6,9			
<b>ZV04</b>	4,2	-			
<b>ZV05</b>	4,3	3,4	<b>ZV</b>	4,2	3,3
<b>ZV06</b>	4,2	3,2			
<b>CSV07</b>	7,2	6,5			
<b>CSV08</b>	7,2	6,9	<b>CSV</b>	7,2	6,7
<b>CSV09</b>	7,2	6,9			
<b>ZSV10</b>	4,3	3,8			
<b>ZSV11</b>	4,9	3,8	<b>ZSV</b>	4,4	3,8
<b>ZSV12</b>	4,3	3,8			

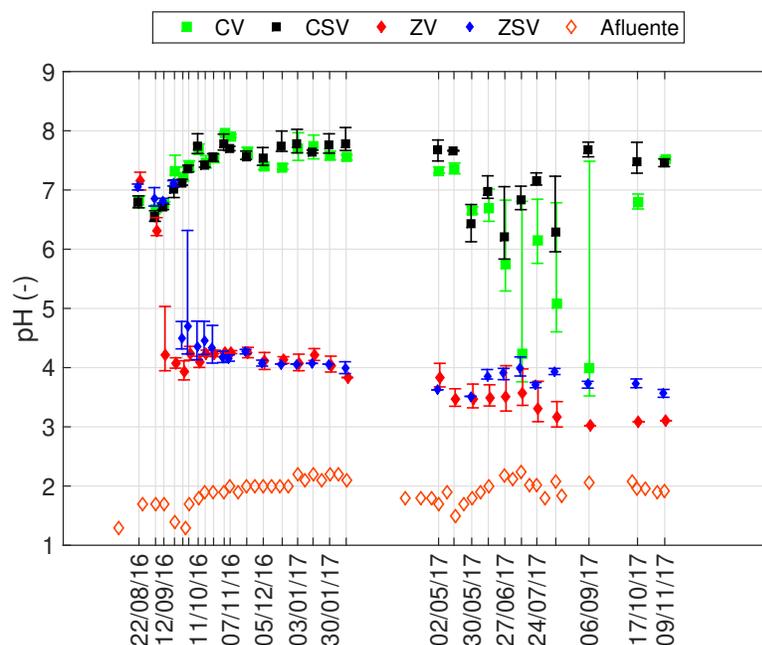


Figura 4.15: Mediciones de pH en afluente y perfil de pH mínimo, promedio y máximo en el efluente según tipo de tratamiento.

#### 4.1.12.2 Potencial redox

En la figura 4.16 se observan las mediciones de potencial redox (Eh) en el afluente y el perfil promedio, máximo y mínimo de Eh según tipo de tratamiento. Se observa que en general los valores son positivos mayores a 100 mV, independiente del tratamiento. Como era de esperar, dado que las muestras de agua se encontraron expuestas a la atmósfera, los componentes en solución en general estuvieron en un medio acuoso oxidante el cual influyó en la especiación de los elementos y compuestos del agua tratada. Se observa que los tratamientos con zeolita tienen efluentes más Eh que los medios con piedra caliza, a las especies en solución. Respecto a las diferencias de los medios con y sin vegetación, son menos cuantiosas. Así mismo, en promedio siempre existió una tendencia al alza en el tiempo del Eh en cada uno de los medios: CV, ZV, CSV y ZSV, cual se puede apreciar en la Tabla 4.7. En el segundo período, los tratamientos de caliza y zeolita aumentan su Eh respecto al primero en aproximadamente 30 mV y 84 mV, respectivamente, a pesar de la dispersión observada en las celdas con sustrato de caliza, principalmente durante el segundo período.

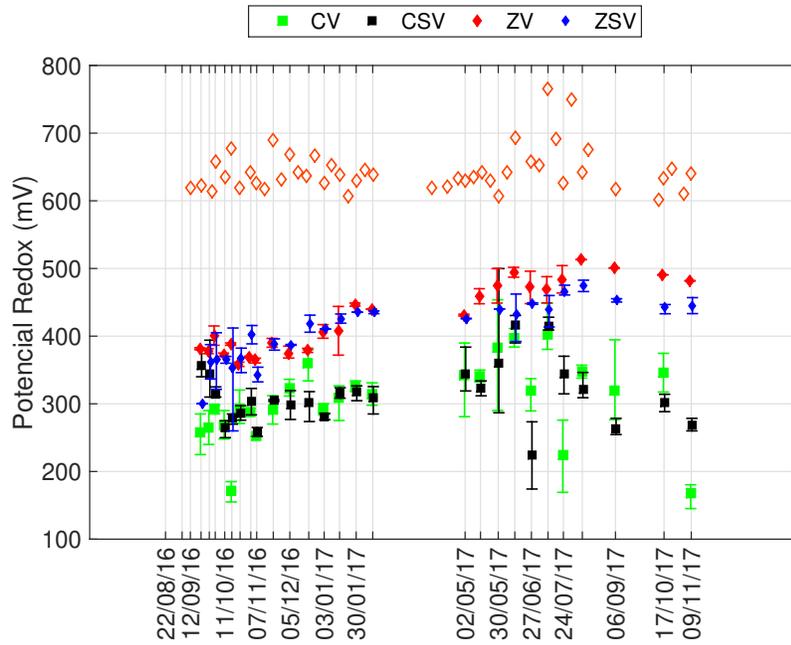


Figura 4.16: Mediciones de Eh en afluente y perfil de Eh mínimo, promedio y máximo en el efluente según tipo de tratamiento.

Tabla 4.7: Promedio de Eh por celda, tipo de tratamiento y afluente (AA). Resultados en mV, de la forma:  $\mu(\sigma)$ , en donde  $\mu$  es el promedio y  $\sigma$  la desviación estándar.

	Primer Período	Segundo Período	Tipo de tratamiento	Promedio 1er período	Promedio 2do período
<b>AA</b>	638 (290)	652 (43)			
<b>CV01</b>	302 (145)	322 (136)	<b>CV</b>	288 (15)	325 (8)
<b>CV02</b>	273 (113)	319 (123)			
<b>CV03</b>	291 (116)	334 (67)			
<b>ZV04</b>	380 (191)	-	<b>ZV</b>	387 (6)	479 (14)
<b>ZV05</b>	391 (197)	469 (26)			
<b>ZV06</b>	390 (169)	489 (199)			
<b>CSV07</b>	311 (158)	332 (85)	<b>CSV</b>	305 (7)	328 (4)
<b>CSV08</b>	304 (119)	324 (67)			
<b>CSV09</b>	298 (141)	326 (143)			
<b>ZSV10</b>	382 (170)	449 (136)	<b>ZSV</b>	373 (17)	449 (9)
<b>ZSV11</b>	354 (152)	439 (206)			
<b>ZSV12</b>	384 (179)	457 (214)			

### 4.1.12.3 Conductividad eléctrica

En la Figura 4.17 se observa la conductividad eléctrica en el tiempo según tipo de tratamiento y en el afluente al sistema. Los valores de conductividad en el efluente resultan ser siempre menores que los del afluente al sistema, lo cual indirectamente indica que la cantidad de sólidos disueltos totales (SDT) del agua tratada disminuye. Cabe mencionar que al inicio del período de operación las conductividades en el afluente y efluente al sistema son mayores debido al período de ajuste del sistema.

Durante ambos períodos de operación el mínimo y máximo de los promedios de conductividad de las celdas son 4,18 y 4,96 mS/cm, respectivamente. Luego, se calcula el promedio y la desviación estándar en el afluente (AA) y en cada uno de los tratamientos en el primer y segundo período, Tabla 4.8. En general, los tratamientos con caliza muestran valores mayores de conductividad respecto a los de zeolita, lo cual se puede explicar debido a la presencia de carbonatos en el efluente de las celdas del tipo CV y CSV (Jaque, 2017), los cuales podrían disminuir en el tiempo, lo cual es consistente, pues en el segundo período los tratamientos de CV y CSV disminuyen su conductividad promedio.

Tal como se mencionó la conductividad es una medida indirecta de los SDT, en particular fue registrada con el instrumento *Conductivímetro Corning Check Mate 90*, el cual tiene incorporado el siguiente ajuste:

$$SDT = \frac{1}{2} Cond \quad (4.2)$$

en donde *SDT*: sólidos disueltos totales medidos en g/l, *Cond*: conductividad medida en mS/cm. De este modo, basta dividir por dos los valores expuestos de conductividad para obtener los SDT en g/l, es decir, los resultados de SDT en promedio se encontraron entre 2,1 g/l y 2,5 g/l, incluyendo ambos períodos de operación, por lo cual la calidad del agua obtenida se podría utilizar en cultivos de plantas tolerantes, en suelos permeables, con un manejo cuidadoso, según la clasificación del agua destinado a riego de la norma NCh1333 (1987).

Tabla 4.8: Promedio de conductividad por tipo de tratamiento y afluente (AA). Resultados en mS/cm, de la forma:  $\mu(\sigma)$ , en donde  $\mu$  es el promedio y  $\sigma$  la desviación estándar.

Período	AA	CV	ZV	CSV	ZSV
<b>Primer</b>	9,12 (4,69)	4,93 (0,02)	4,32 (0,15)	4,75 (0,11)	4,47 (0,05)
<b>Segundo</b>	8,66 (0,37)	4,87 (0,07)	4,51 (0,20)	4,67 (0,19)	4,61 (0,18)

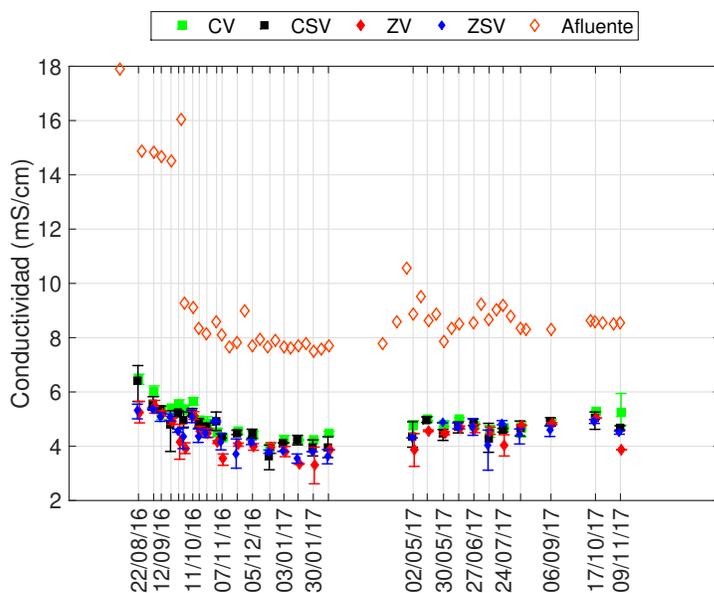


Figura 4.17: Mediciones de conductividad en afluente y perfil de conductividad mínima, promedio y máxima en el efluente según tipo de tratamiento.

#### 4.1.12.4 Turbiedad

En la Figura 4.18 se observa que la turbiedad del afluente al sistema se encuentra en un rango entre 0,45 y 1,7 UNT, con un promedio de ambos períodos de 0,95 UNT. Por parte de los tratamientos de caliza y zeolita se aprecia que inicialmente existe un período en que los valores de turbiedad tienen fluctuaciones considerables debido a la adaptación del sistema, en el cual existe un ajuste de las concentraciones objetivos de los compuestos del afluente, las que parten siendo mayores a las finalmente fijadas, y puede que en el agua tratada exista presencia de material fino proveniente de las los sustratos, el cual disminuyó en el transcurso de la fase de operación. A partir del día 24/10/16 se aprecia que los valores se estabilizan en ambos medios, en el caso de las celdas con zeolita durante el resto de la fase de operación con un valor máximo de 2,8 UNT y en el caso de los tratamientos con caliza al menos durante el primer período con un valor máximo de 4,9 UNT, pues luego durante el segundo período se vuelven a apreciar fluctuaciones y un aumento de la turbiedad en los tratamientos CV y CSV.

En la Tabla 4.9, se observa un resumen del promedio de las turbiedades, en el primer período se aprecia que en el caso de las celdas CV las que poseen una mayor variabilidad y valores elevados son las celdas CV02 y CV03 pues dichas muestras presentaban un color anaranjado atribuible a la presencia de óxidos de hierro (Jaque, 2017), mientras que durante el segundo período las muestras eran de coloración blanco/gris, principalmente en la celda CV01, debido a la calcita (Echeverría, 2018), la cual es la celda que se encontraba con más exposición solar junto con la CSV07, la cual explica las mayores fluctuaciones del tratamiento CSV en ambos períodos de operación.

Tabla 4.9: Promedio de turbidez por celda, tipo de tratamiento y afluente (AA). Resultados en UNT, de la forma:  $\mu(\sigma)$ , en donde  $\mu$  es el promedio y  $\sigma$  la desviación estándar.

	Primer Período	Segundo Período	Tipo de tratamiento	Promedio 1er período	Promedio 2do período
<b>AA</b>	0,9 (0,5)	1,0 (0,4)			
<b>CV01</b>	1,4 (1,8)	55,5 (68,2)			
<b>CV02</b>	40,2 (68,4)	0,7 (0,3)	<b>CV</b>	17,8 (20,1)	18,9 (31,7)
<b>CV03</b>	11,7 (22,6)	0,6 (0,2)			
<b>ZV04</b>	2,2 (2,3)	-			
<b>ZV05</b>	1,3 (1)	0,8 (0,4)	<b>ZV</b>	1,9 (0,5)	0,8 (0,0)
<b>ZV06</b>	2,1 (4,4)	0,8 (0,4)			
<b>CSV07</b>	12,1 (23,7)	30,3 (34,1)			
<b>CSV08</b>	1,0 (0,3)	1,3 (1,4)	<b>CSV</b>	4,8 (6,3)	10,8 (16,9)
<b>CSV09</b>	1,3 (0,9)	0,8 (0,4)			
<b>ZSV10</b>	2,2 (3,4)	0,9 (0,4)			
<b>ZSV11</b>	4,7 (2,5)	0,7 (0,3)	<b>ZSV</b>	2,9 (1,5)	0,8 (0,1)
<b>ZSV12</b>	1,9 (2,3)	0,9 (0,5)			

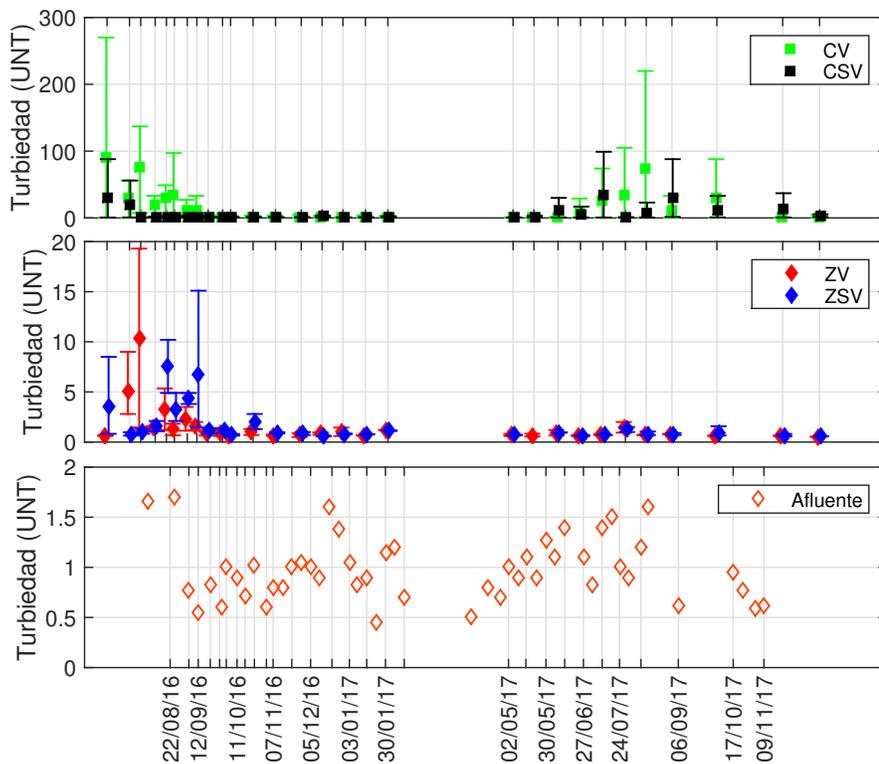


Figura 4.18: Perfil de turbiedad mínima, promedio y máxima en el efluente según tipo de medio y mediciones de turbiedad en afluente.

#### 4.1.12.5 Alcalinidad

La alcalinidad total se puede definir como el ácido fuerte requerido para llevar el pH de una muestra a  $\text{pH}_{\text{CO}_2}$ , el cual es un pH entre 4,5 y 4,8, Tal como se mencionó, para calcular la alcalinidad se utiliza el método: *Standards Methods 2320 B Titration Method*, APHA-AWWA-WEF (2005). Cualquier muestra que tenga un pH menor a  $\text{pH}_{\text{CO}_2}$  presenta acidez, por lo tanto, al observar el gráfico de las mediciones de pH en la Figura 4.15, se desprende que el afluente y las muestras de zeolita a partir del día 28/09/16, presentan acidez.

En la Figura 4.19 se observa que inicialmente los valores de la alcalinidad en las celdas CV y CSV parten en valores en torno a 700 mg/l de  $\text{CaCO}_3$ , los cuales decrecen y se estabilizan en el primer período a partir de noviembre de 2016 entre 160 y 340 mg/l de  $\text{CaCO}_3$ . Luego, durante el segundo período la alcalinidad presenta variabilidad, lo cual se explica y se encuentra en directa relación con los valores de pH medidos (Sección 4.1.12.1). En la Tabla 4.10, se presenta un resumen de los promedios de la alcalinidad registrada en ambos períodos y por tipo de tratamiento. Se observa que tanto en CV como CSV la alcalinidad promedio en el segundo período disminuye respecto al primero, lo cual se explica principalmente por los valores registrados durante el inicio de la fase de operación entre agosto y noviembre de 2016, período en el cual se observa una disminución continua de la alcalinidad ligada a una baja en la disponibilidad de las especies que tienen la capacidad de captar protones en el sustrato de piedra caliza, en particular del bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) y carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ).

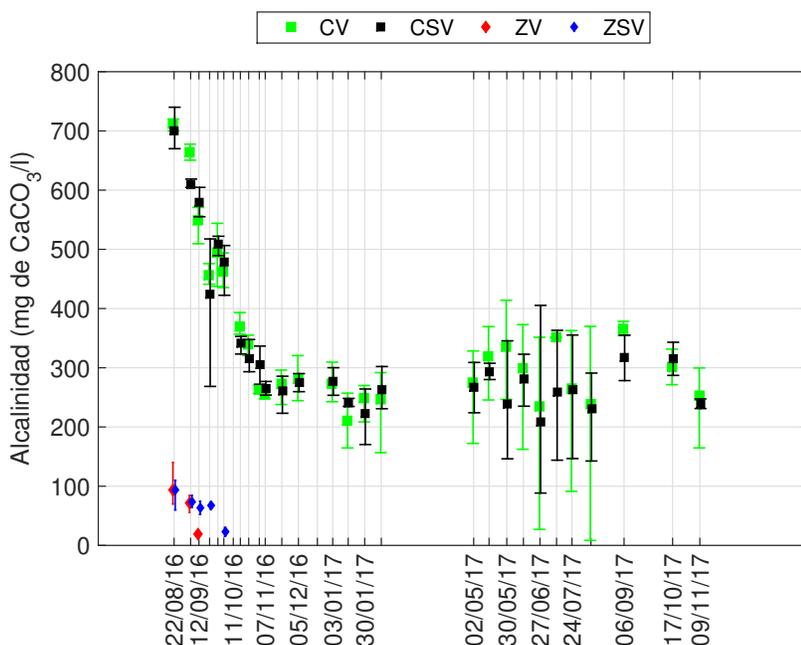


Figura 4.19: Perfil de alcalinidad mínima, promedio y máxima en el efluente según tipo de medio.

Tabla 4.10: Promedio de alcalinidad por tipo de tratamiento. Resultados en mg/l de  $\text{CaCO}_3$ , de la forma:  $\mu(\sigma)$ , en donde  $\mu$  es el promedio y  $\sigma$  la desviación estándar.

Período	CV	ZV	CSV	ZSV
Primer	390 (16)	77 (32)	386 (15)	62 (24)
Segundo	276 (118)	-	260 (57)	-

#### 4.1.12.6 Dureza

En la Figura 4.20, se muestran los resultados de las mediciones de dureza.

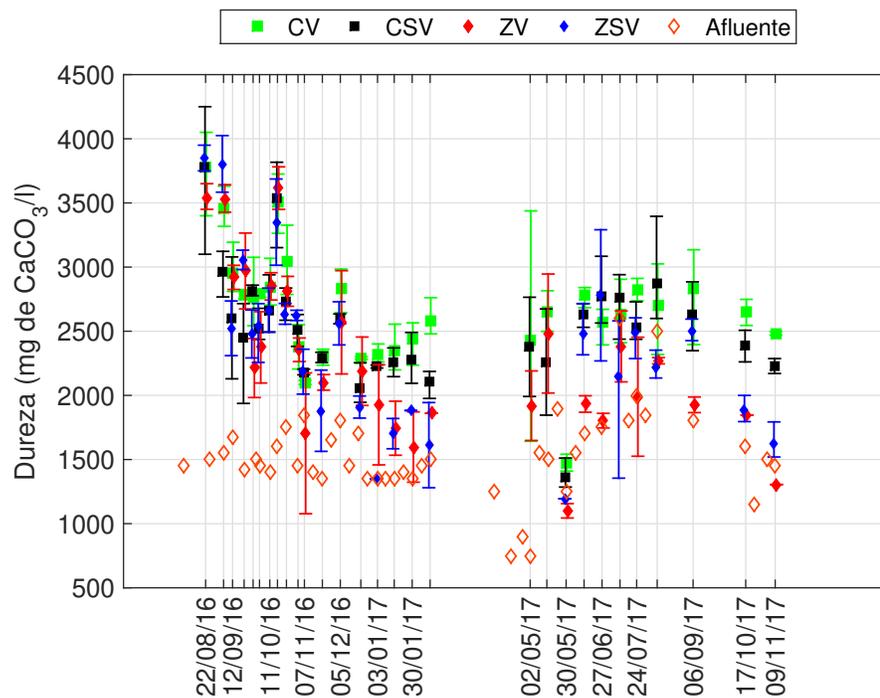


Figura 4.20: Perfil de dureza mínima, promedio y máxima en el efluente según tipo de medio y mediciones de dureza en afluente.

Se observa que los valores de dureza en el efluente son en general siempre mayores a los registrados en el afluente. Todas las mediciones registradas corresponden a la clasificación de aguas muy duras, pues el mínimo registrado corresponde al afluente al comienzo del segundo período con un valor de 750 mg de  $\text{CaCO}_3/\text{l}$ . En la Tabla 4.11, se presenta un resumen con los valores promedios de la dureza registrada en ambos períodos, por tipo de tratamiento y en el afluente al sistema. La variabilidad de la dureza está asociada principalmente a la concentración de calcio y magnesio, de los cuales se presume que inicialmente existía más disponibilidad en los medios.

Lo anterior, se evidencia durante el inicio de la fase de operación entre agosto y noviembre de 2016 en donde existe una disminución paulatina de la dureza de valores que inician en 3750 mg de  $\text{CaCO}_3/\text{l}$  y terminan en 2250 mg de  $\text{CaCO}_3/\text{l}$ , aproximadamente. A su vez, dichas durezas registradas al inicio del primer período, sobre 3000 mg de  $\text{CaCO}_3/\text{l}$ , explican el hecho de que en todos los tipos de tratamiento sea menor la dureza promedio durante el segundo período. Por otro lado, se podría suponer que los medios de caliza presentasen mayor dureza debido a la composición del sustrato, principalmente carbonato de calcio, lo cual en promedio ocurre, en particular en los efluentes provenientes del tratamiento con celdas vegetadas (CV), las que tienen la mayor dureza promedio en ambos períodos de operación.

Tabla 4.11: Promedio de dureza por tipo de tratamiento y afluente (AA). Resultados en mg/l de  $\text{CaCO}_3$ , de la forma:  $\mu(\sigma)$ , en donde  $\mu$  es el promedio y  $\sigma$  la desviación estándar.

<b>Período</b>	<b>AA</b>	<b>CV</b>	<b>ZV</b>	<b>CSV</b>	<b>ZSV</b>
<b>Primer</b>	1447 (616)	2764 (65)	2539 (62)	2608 (115)	2631 (199)
<b>Segundo</b>	1678 (723)	2539 (158)	1947 (127)	2457 (108)	2234 (282)

### 4.1.13 Cambios y correlaciones observadas durante la etapa de operación

#### 4.1.13.1 Cambio temporal de oxihidróxidos de hierro

Dentro de los cambios registrados durante los periodos de operación del sistema se encuentra el cambio de coloración de los sustratos, siendo más pronunciados en las celdas/humedales de caliza. Los cambios visuales que más destacaron fue el avance en el tiempo de una mancha anaranjada, tal como se muestra en la Figura 4.21. Dicho cambio de coloración se atribuye a la precipitación, coprecipitación y adsorción de hidróxidos de hierro. Se observa que la mancha avanza primero en la zona superficial de la entrada (Figura 4.21 (a)), luego cubre el sector de la entrada en toda su altura (Figura 4.21 (b)) y por último avanza longitudinalmente preferentemente por la zona superficial de la celda (Figura 4.21 (c)). Esta hipótesis será analizada en la Sección 4.2.

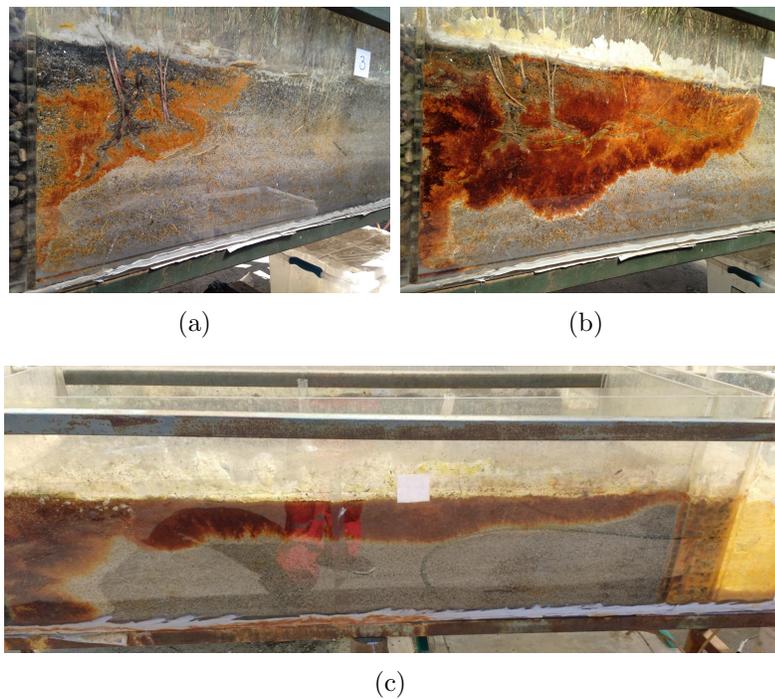


Figura 4.21: Avance de mancha de precipitados de hidróxidos de hierro en el tiempo en tratamientos con piedra caliza. Las fotografías fueron tomadas luego de (a): 46 días, (b): 150 días y (c): 1 año y 2 meses de operación.

#### 4.1.13.2 Correlación de concentraciones de Fe y Al con el pH

En cuanto a las concentraciones a las concentraciones de hierro en el efluente, se observa que las que tienen un mayor valor, sobre todo durante el segundo periodo, son los humedales de zeolita (ZV), Figura 4.5. Al construir las relaciones de los contaminantes en la salida en función del pH, se encuentra una correlación entre el aumento de la concentración de hierro en el afluente para pH menores o cercanos a 3, puesto que bajo esos pH es más factible encontrar al hierro en un estado disuelto ( $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ), dejando de formar parte de un precipitado/coprecipitado y liberandose en el afluente. Esto se puede apreciar, en los tratamientos de zeolita en la Figura 4.22, los cuales durante el último periodo oscilaron en una franja de pH entre 3 y 4, Figura 4.15. Este resultado se considera fundamental y será analizado en la Sección 4.2.

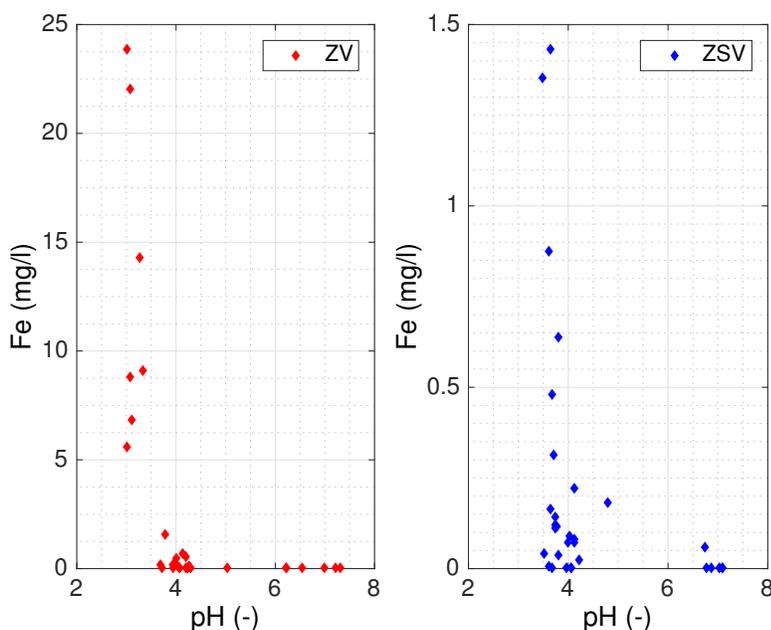


Figura 4.22: Relación entre hierro y el pH en agua afluente de zeolita vegetada (ZV) y sin vegetación (ZSV). Notar la diferencia de escala entre la concentración de Fe en ZV y ZSV.

Respecto a los resultados de remoción de aluminio por parte de las celdas con zeolita, resultó ser efectiva hasta que el agua de salida tuvo un pH alto, por sobre 6. Una vez el pH bajó, en torno a 4, así mismo lo hizo la efectividad en la remoción de aluminio (Figura 4.15), lo cual se puede explicar porque para un pH mayor a 4,5 el aluminio tiende a precipitar, formando hidróxido de aluminio, quedando retenido en la fase sólida. Este comportamiento, entre la relación entre el aluminio y el pH en las celdas de zeolita vegetada (ZV) y sin vegetación (ZSV) se puede observar en la Figura 4.23. Por otro lado, se observa que las variaciones entre las concentraciones máximas y mínimas de una celda de zeolita es en general alta y que disminuye en el tiempo, lo cual se evidencia el día 06/09/17, en donde hay al menos dos réplicas en funcionamiento de cada tipo de celda, con y sin

vegetación, Figura 4.7. Así mismo, se observa que algunas concentraciones medidas en el agua efluente son incluso el doble de la del afluente al sistema. Lo anterior se puede deber a la composición del medio, Tabla 3.2, en donde se indica que existe un 11,65% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Luego, este componente puede estar sujeto a disolverse al entrar en contacto con el agua ácida a tratar, aumentando así la concentración en el efluente de las celdas con zeolita. Por otro lado se también se podría dejar de remover el aluminio que contiene el agua ácida de entrada, el cual inicialmente podría haber removido por la precipitación/coprecipitación de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , así como puede existir la disolución de dichos compuestos en condiciones ácidas.

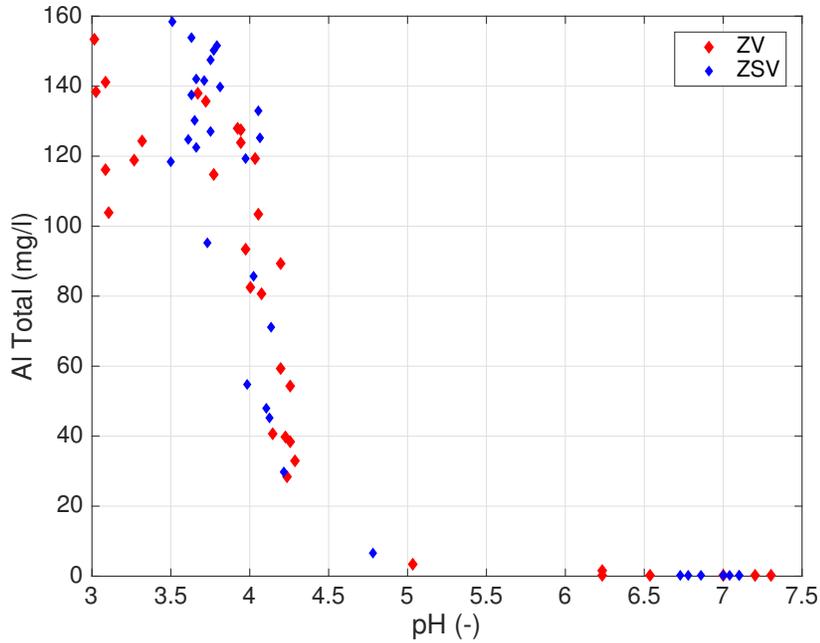


Figura 4.23: Relación entre hierro y el pH en agua afluente de zeolita vegetada y sin vegetación.

## 4.2 Distribución y fraccionamiento del As en la fase sólida

### 4.2.1 Digestión total de medios de soporte

En la Tabla 4.12, se muestran los resultados de la digestión total de As en cada uno de los tipos de tratamiento en los sectores de la entrada y salida de las celdas a distintas profundidades. Para apreciar de forma más directa la información de las digestiones totales de As, se construye a Figura 4.24.

Tabla 4.12: Concentraciones promedio de mg de As por kg de muestras de suelo según celda y zona de extracción.

Celda	E0	E2	S0	S2
<b>CV02</b>	3221,6	961,1	2,6	1,9
<b>CSV08</b>	1544,7	592,2	3,7	1,8
<b>ZV06</b>	180,9	382,8	3,5	3,7
<b>ZSV12</b>	323,7	414,9	4,4	5,0

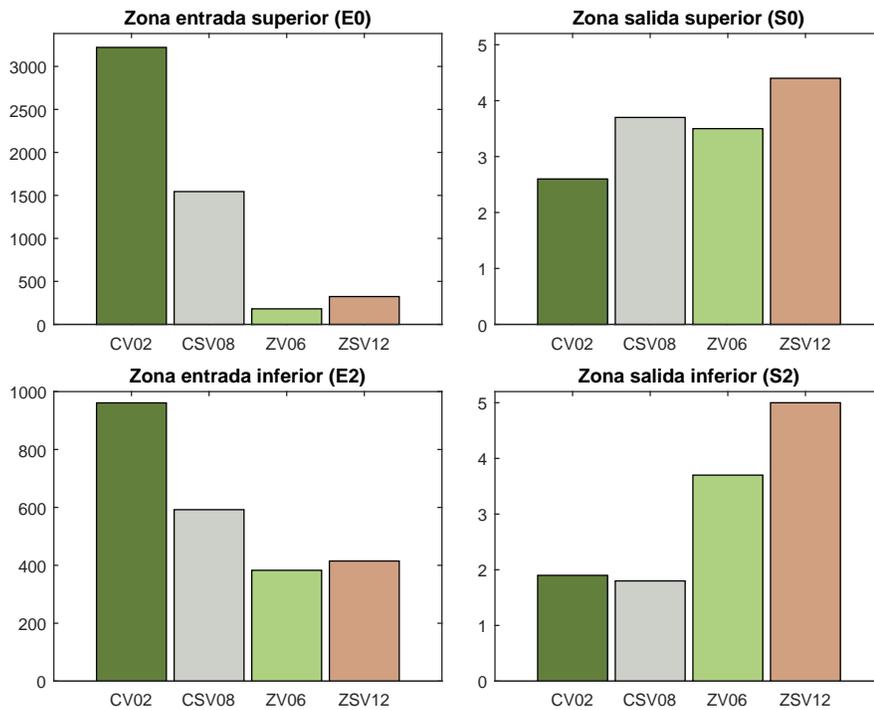


Figura 4.24: Concentraciones promedio de mg de As por kg de muestras de suelo según celda y zona de extracción.

Se destaca que existe una mayor acumulación en el sector de la entrada, lo cual ocurre en todos los tipos de tratamiento, con concentraciones mayores en tres ordenes de magnitud a las presentadas en el sector de la salida. En la entrada las concentraciones más altas de As se encuentran en las celdas de caliza, siendo mayor la caliza vegetada, por sobre las medidas en las celdas de zeolita. Respecto a la variación en profundidad del sector de la entrada, en las celdas de caliza, se tiene que en la zona superior (E0) hay más del triple de concentración que en la inferior (E2), en el caso de las celdas de zeolita varían aproximadamente entre 180 y 415 mg de As por kg de muestra, siendo mayores en las celdas de control de zeolita en la zona más profunda (E2). En la salida las concentraciones varían entre 1,9 y 5,0 mg de As por kg de muestra, siendo la celda de control de zeolita la con mayor acumulación de As, en la zona profunda (ZSV12/S2).

En la Tabla 4.13 se presentan los resultados de la digestión total de Fe, los cuales son graficados en la Figura 4.25. Se aprecia que la zona con más Fe acumulado es la entrada en la superficie (E0), seguido de la entrada en una zona profunda (E2). En la salida las concentraciones de Fe, son menores que en la entrada y sin una gran variación en la profundidad, es decir, entre S0 y S2. Al observar los gráficos de las Figuras 4.24 y 4.25, se observa una clara correlación en el sector de la entrada entre el As y el Fe, mientras que en la salida si bien el patrón de correlación se cumple para S2, en S0 no es claro. Lo anterior se puede deber a que las concentraciones de As medidas son bajas en el sector de la salida, las que tienen un rango entre 1,9 y 5,0 mg de As por kg de muestra, luego cualquier variación de la concentración de 3,1 mg de As por kg de muestra, podría generar que la tendencia cambie.

Tabla 4.13: Concentraciones promedio de g de Fe por kg de muestras de suelo según celda y zona de extracción. Notar diferencias de escala entre sectores de entrada y salida.

Celda	E0	E2	S0	S2
<b>CV02</b>	54,3	32,2	9,5	9,7
<b>CSV08</b>	22,8	20,8	3,2	2,3
<b>ZV06</b>	16,4	22,4	20,7	21,9
<b>ZSV12</b>	18,8	24,9	26,2	23,9

Cabe mencionar que la mayor acumulación de arsénico y hierro, en la entrada, es por parte de las celdas de caliza CV02 y CSV08, lo cual se puede deber a que estas celdas tienden a neutralizar el agua, lo cual se aprecia marcadamente, al menos, durante el primer período de operación, donde se observa que los pH en promedio son 7,2 para las celdas de caliza (CV) y 4,2 para las de zeolida (ZV) (4.6). Este aumento de pH, que en la caliza es más pronunciado que en las celdas de zeolita, provoca la coprecipitación/sorción de As, por medio de la precipitación de oxihidróxidos de Fe.

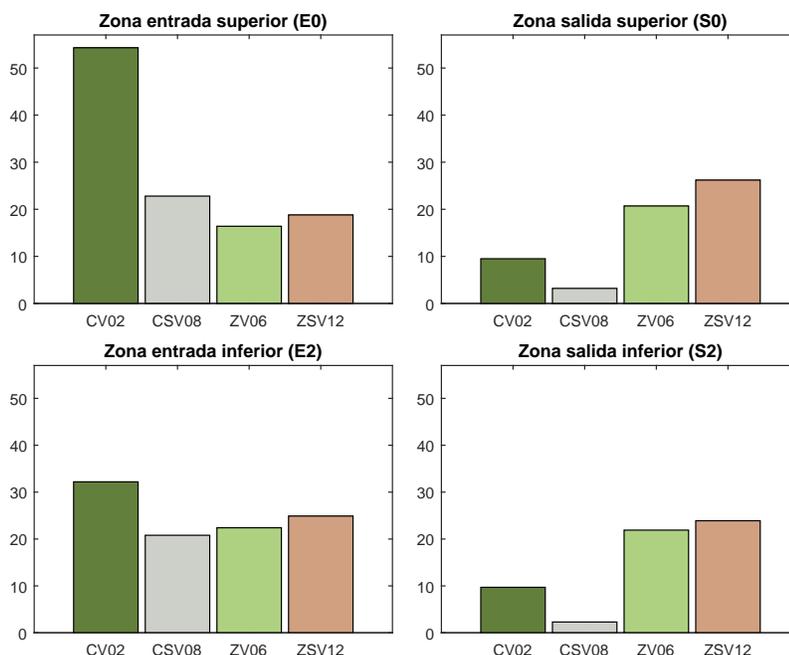


Figura 4.25: Concentraciones promedio de g de Fe por kg de muestras de suelo según celda y zona de extracción. Notar que los subgráficos poseen la misma escala.

## 4.2.2 Estimación de remoción de metales en términos de masa

En base a la información de los volúmenes de agua tratada y las concentraciones de metales en la entrada y la salida del sistema, en la Tabla 4.14, se muestra una estimación de la masa que fue removida por cada una de las celdas y entre paréntesis se muestra el porcentaje aproximado de remoción en base a las concentraciones de entrada y salida, omitiendo las celdas ZV04 y ZSV11 por no considerarse porcentajes representativos, debido a que según los registros estuvieron menos tiempo en operación (Figura 4.1) y su volumen tratado fue menor (Tabla 4.1), por lo mismo, estas celdas se dejarán fuera del análisis presentado a continuación. Respecto al hierro se observa que destacan las remociones efectuadas por los tratamientos de caliza, con y sin vegetación a excepción de las celdas CV01 y CSV07 las cuales eran las más expuestas a radiación solar directa. Estos tratamientos removieron máximos de 338 g (CV) y 325 g (CSV). Lo anterior concuerda con lo señalado en cuanto a las manchas de la oxihidróxidos de hierro, en la Sección 4.1.13, donde se señala una predominancia de la coloración anaranjada en las celdas de caliza.

En cuanto al aluminio se destaca que sólo existe remoción por parte las celdas de caliza, con y sin vegetación, las que tienen rendimientos por sobre 93 % y alcanzan remociones máximas de 348 g (CV) y 324 g (CSV). Las remociones de manganeso se comportan de forma similar que las de aluminio, alcanzando remociones máximas de 28 g (CV) y 31 g (CSV). Las remociones de Zn y Pb son parejas respecto a los tipos de tratamiento, acumulando un máximo de Zn de 37 g (CV) y 5 g de Pb (CV - CSV), destacándose la

Tabla 4.14: Estimación de la remoción de masa de metales y metaloides (g) en cada celda del sistema de tratamiento<sup>a</sup>.  $C_a$  es la concentración promedio en (mg/l) y  $Vol_a$  en (l) el volumen en el afluente.

	Fe	B	Al	Mn	Zn	As	Pb	$Vol_a$
$C_a$	64.1	5.7	60.3	11.2	12.0	3.0	1.0	-
<b>CV01</b>	222 (95)	0 (-5)	201 (93)	16 (46)	20 (53)	12 (96)	3 (94)	3977
<b>CV02</b>	331 (96)	0 (-3)	348 (99)	28 (42)	37 (55)	18 (99)	5 (99)	5491
<b>CV03</b>	338 (98)	0 (-3)	341 (99)	25 (40)	29 (43)	18 (99)	5 (99)	5393
<b>ZV04</b>	100 (-)	0 (-)	32 (-)	0 (-)	6 (-)	4 (-)	1 (-)	1218
<b>ZV05</b>	261 (96)	2 (10)	0 (-35)	4 (11)	20 (40)	15 (99)	4 (99)	4439
<b>ZV06</b>	231 (88)	1 (-1)	0 (-38)	3 (10)	17 (40)	13 (99)	4 (99)	3879
<b>CSV07</b>	225 (98)	0 (-3)	223 (97)	25 (59)	21 (50)	13 (99)	4 (98)	4296
<b>CSV08</b>	325 (99)	0 (-1)	324 (99)	36 (59)	31 (48)	17 (99)	5 (98)	5094
<b>CSV09</b>	275 (99)	0 (0)	264 (99)	9 (22)	23 (48)	14 (99)	4 (99)	4109
<b>ZSV10</b>	257 (99)	1 (0)	0 (-46)	5 (11)	21 (41)	13 (99)	4 (98)	3888
<b>ZSV11</b>	84 (-)	3 (-)	0 (-)	0 (-)	7 (-)	7 (-)	2 (-)	2323
<b>ZSV12</b>	224 (99)	0 (-9)	0 (-24)	4 (9)	17 (46)	11 (99)	3 (98)	3295

<sup>a</sup>: Entre paréntesis se muestra el cajón inferior del porcentaje de remoción.

alta remoción que tuvo el Pb. En cuanto al boro, se observa a que en general la remoción fue nula, salvo en algunos tratamientos con zeolita en donde el balance parcial muestra la retención de parte del boro ( $\leq 10\%$ ).

Respecto a la acumulación de masa de arsénico se observa que las máximas son 18 g (CV), 15 g (ZV), 17 g (CSV) y 13 g (ZSV). Si se considera la primera medición de As por sobre el límite establecido para agua destinada a riego igual a 0,1 mg/l (NCh1333, 1987), presentada en la Tabla 4.3, se puede calcular una masa total de As acumulada hasta el 27 de junio de 2017, luego de 44 semanas de operación, la cual podría representar una limitante para determinar la vida útil del sistema. Dicha masa resulta igual a 7,4 g de As, por lo cual, para esta instalación y tomando únicamente el As como limitante respecto a la normativa de riego, se recomienda cambiar el sustrato luego de que se hayan tratado 7 g de As.

En la Tabla 4.15 se muestran las concentraciones promedio acumuladas de mg de As, Fe y B por kg de muestra en raíces y hojas de *Phragmites australis*, y la concentración promedio entre las zonas profundas y superficiales acumulada en los sustratos. Para analizar estos resultados se calcularon los factores de translocación (TF) que es la razón entre la concentración de contaminante contenida en las hojas respecto a las raíces y el factor de bioconcentración (BF) que es la razón entre la concentración de contaminante en las hojas y la contenida en el sustrato. Se observa que los factores de TF y BF en el caso del As y Fe son menores a la unidad y que localmente las concentraciones de los contaminantes removidos pueden llegar a ser del orden que se encuentra presente en el suelo, por ejemplo

en la salida del humedal CV02 S 4.15. El hecho que los factores BF y TF sean menores a uno, indican que la *Phragmites australis* se comportó como exclusora para el caso de As y Fe, es decir, con alta resistencia a metales y una baja translocación de estos (Baker, 1981; Rámila *et al.*, 2015). Por otro lado, los resultados del TF en el caso del boro indican que la planta es acumuladora, comportamiento que concuerda con otros estudios Rámila *et al.* (2015); San Miguel (2017). En particular en el estudio San Miguel (2017) en donde se trató agua representativa del Río Azufre (igual que en este estudio) utilizando plantas *Typha angustifolia* y *Puccinellia frigida*, se obtuvieron valores del TF entre 2 y 5,8 en el caso de *Typha angustifolia*, para el caso de la planta *Puccinellia frigida* no se reportaron mediciones en las raíces.

Tabla 4.15: Concentraciones promedio mg As, Fe y B por kg de muestra en hojas, raíz de *Phragmites australis* y sustrato por sectores de humedal (E: entrada, M: mitad, S: salida).

	As					Fe					B		
	Hojas	Raíz	Sustrato	TF	BF	Hojas	Raíz	Sustrato	TF	BF	Hojas	Raíz	TF
<b>CV02 E</b>	11,3	128	2090	0,09	0,01	344	3369	43275	0,1	0,01	62	47	1,3
<b>CV02 M</b>	12,3	21	-	0,59	-	215	2815	-	0,08	-	41	39	1,1
<b>CV02 S</b>	1,3	13	1,4	0,1	0,93	96	3351	9589	0,03	0,01	50	56	0,9
<b>ZV06 E</b>	3,1	31	281	0,1	0,01	360	937	19422	0,38	0,02	28	12	2,3
<b>ZV06 M</b>	0,5	5,8	-	0,09	-	307	2445	-	0,13	-	32	16	2,0
<b>ZV06 S</b>	0,1	0,3	2,7	0,3	0,03	269	1089	21306	0,25	0,01	48	16	3,0

### 4.2.3 Análisis SEP de Keon

En esta sección se presentan los resultados que se obtuvieron a partir de los análisis realizados de las muestras de suelo del SEP y la digestión total. En el Anexo B se presentan dos tablas con los datos de las concentraciones de arsénico del SEP medidas sin efectuar ninguna corrección (Tabla B.1) y los corregidos debido a la interferencia poliatómica en los pasos de extracción  $m_1$  y  $m_3$  (Tabla B.2), según lo indicado en la Ecuación 3.3 de la Sección 3.3.5. Al observar los datos corregidos (Tabla B.2), se tiene que en el sector de la salida en las zonas S0, S1 y S2, existen solamente seis mediciones sobre el LOQ. Teniendo en cuenta esta consideración, en las Tablas B.3, B.4 y B.5, se muestran los resultados de las concentraciones de las extracciones secuenciales, en donde se utilizó la Ecuación 4.3, en cada uno de los pasos del SEP, de  $m_1$  a  $m_7$ , según la nomenclatura adoptada en la Tabla 3.8. Así mismo, los resultados se dividieron en los sectores de entrada, mitad y salida de las celdas, a distintos niveles de profundidad según las zonas del esquema de la Figura 3.4. Cabe mencionar que los valores bajo el LOQ se han escrito en negrita según la Ecuación 3.3, mientras que en caso que no se haya efectuado una medición, se rellenó con un guión.

$$C = \frac{C^* \cdot V_i}{m} \quad (4.3)$$

En donde  $C$  es la concentración en mg de As/kg de muestra,  $C^*$  es la concentración corregida en  $\mu\text{g/l}$  corregida según la Ecuación 3.3,  $V_i$  es el volumen en litros, el cual se indica en la Tabla 3.8 y depende del paso  $m_i$ , siendo 0,12 l en el caso de  $i = \{1, 2, 5, 7\}$  y 0,08 l para  $i = \{3, 4\}$  y  $m$  es la masa de la muestra la cual se consideró constante e igual a 0,4 g (Keon *et al.*, 2001).

A continuación, se comparan los resultados de las concentraciones de As obtenidas en la digestión total de suelos y en la suma de las extracciones de Keon. Luego, para visualizar los resultados de los SEP, se construyen gráficos de las celdas en donde potencialmente existe más información disponible, según la cantidad de zonas en donde fueron tomadas las muestras (Tabla 3.7), es decir, los gráficos de las Figuras 4.28, 4.30, 4.29 y 4.31 muestran los resultados de las celdas CV02, ZV06, CSV08 y ZSV12, respectivamente, existiendo un gráfico por tipo de tratamiento. Las figuras corresponden a subgráficos en los cuales se separó los sectores de entrada, mitad y salida, con sus zonas correspondientes en profundidad (superficial, a profundidad media y en el fondo), las que se representan con barras, las que se acumulan las concentraciones obtenidas en el SEP. Cabe mencionar que para que un SEP haya sido graficado se consideró que éste debe tener al menos tres valores sobre el límite de cuantificación. Por otro lado, en los gráficos de las Figuras 4.32, 4.33, 4.34 y 4.35 se muestran los resultados comparativos según tipo de celda en la zona superficial y a la entrada (E0), es decir, se contrastan las calizas vegetadas (CV01 y CV02), zeolitas vegetadas (ZV05 y ZV06), calizas sin vegetación (CSV07 y CSV08) y zeolitas sin vegetación (ZSV10 y ZSV12), respectivamente.

#### 4.2.3.1 Comparación entre concentración total de As de SEP de Keon y digestión total

En base a los resultados de la digestión total de As, presentada en la Tabla 4.12 y la suma de los pasos de la extracción secuencial, presentados en las Tablas B.3, B.4 y B.5, se construye una tabla comparativa entre ambas cantidades (Tabla 4.16), en donde se calcula la razón entre la sumatoria de los pasos de Keon y la digestión total.

Tabla 4.16: Comparación entre concentraciones totales de arsénico (mg As/kg de muestra).

Celda/Zona	Suma Keon (SEP Total)	Digestión total (Dig Tot)	SEP Total/Dig Tot
CV02/E0	3448	3222	1,07
CV02/E2	804	961	0,84
CV02/S0	<b>3,3</b>	2,6	–
CV02/S2	<b>3,3</b>	1,9	–
ZV06/E0	243	181	1,34
ZV06/E2	427	383	1,12
ZV06/S0	<b>3,3</b>	3,5	–
ZV06/S2	<b>3,3</b>	3,7	–
CSV08/E0	1700	1545	1,10
CSV08/E2	476	592	0,80
CSV08/S0	<b>2,7</b>	3,7	–
CSV08/S2	<b>5,3</b>	1,8	–
ZSV12/E0	454	324	1,40
ZSV12/E2	455	415	1,10
ZSV12/S0	<b>2,4</b>	4,4	–
ZSV12/S2	<b>8,4</b>	5,0	–

Cabe mencionar que en la Tabla 4.16, se han destacado en negrita aquellos valores provenientes de la sumatoria de los pasos de Keon, donde habían menos de tres mediciones mayores al límite de cuantificación. Sin considerar el sector de la salida (S0 y S2), se construye el gráfico de la Figura 4.26, en donde se muestran las celdas y zonas de donde se tomaron las muestras, la digestión total y la suma de keon, barra sobre la cual se muestra el porcentaje de recuperación respecto a la digestión total. Se observa que en general la sumatoria de las concentraciones de los pasos de Keon supera a la concentración de As total obtenida, con un rango entre el 80% y el 140%. Así mismo en general, excepto en el humedal ZV06, el porcentaje recuperado es mayor en la zona superficial (E0) que en la profunda (E2).

Cabe mencionar que dado que los valores de concentración de As en el sector de la salida de las celdas, fueron en general siempre menores al límite de cuantificación (Tabla B.5), en particular siempre se cumple que tienen menos de tres valores de los pasos de Keon sobre el LOQ, en base al criterio establecido, el análisis se reducirá a los sectores de entrada y mitad de las celdas.

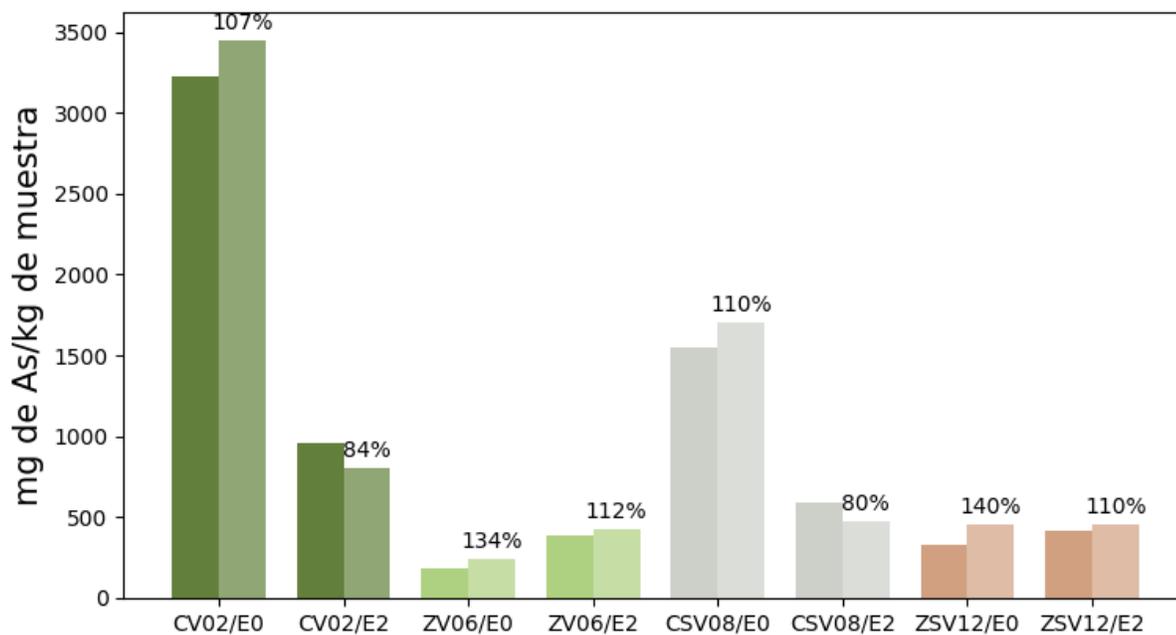


Figura 4.26: Comparación entre las concentraciones de As obtenidas en la digestión total (barra izquierda) y por la suma de los pasos de Keon (barra derecha), barra en la cual se incluye el porcentaje de recuperación.

En la siguiente subsección se presenta el fraccionamiento obtenido por el SEP de Keon aplicado a los distintos tipos de tratamiento. Luego, en base a los resultados se proponen los principales mecanismos por los cuales se podría remover As en este sistema.

#### 4.2.3.2 Fraccionamiento de As según tipo de tratamiento

De las Tablas B.3, B.4 y B.5, del Anexo B, se desprende que tanto el paso  $m_1$ , del arsénico débilmente adsorbido, como el paso  $m_7$  asociado a la liberación de As producto de la oxidación de sulfuros cristalinos (pirita y  $As_2S_3$  amorfo), se encuentran bajo el límite de cuantificación o bien su aporte fraccionario al total de As acumulado es bajo ( $<4\%$ ). Además, considerando que en general porcentualmente el total acumulado en los pasos de Keon, respecto a las digestiones totales es cercano o mayor que  $100\%$  (Figura 4.26) es posible suponer que la fracción asociada fase residual ( $As_2S_3$  y minerales recalcitrantes de As), que se podría liberar debido a la oxidación de sulfuros y materia orgánica, es baja.

Así mismo, al observar la fracción asociada al paso  $m_5$  (As coprecipitado con oxihidróxidos de hierro cristalinos) se tiene que los porcentajes también son bajos ( $<9\%$ ), salvo cuando el resto de los pasos de extracción acumularon poco As o su medición se encuentra bajo el límite de cuantificación (zonas M1 y M2 de la celda ZSV12). Por lo tanto, el mayor fraccionamiento se encuentra asociado a los pasos de As fuertemente adsorbido al medio, ya sea por intercambio aniónico en los sitios de sorción de As ( $m_2$ ), As coprecipitado con carbonatos, óxidos de manganeso y oxihidróxidos de hierro muy amorfos ( $m_3$ ) y oxihidróxidos de hierro amorfos ( $m_4$ ).

Tomando como referencias las celdas de caliza vegetada (CV: CV02), zeolita vegetada (ZV: ZV06), caliza sin vegetación (CSV: CSV08) y zeolita sin vegetación (ZS: ZSV12), se tiene que los principales zonas de acumulación de As que resultó de la SEP de Keon, se distribuyen en el sector de la entrada y mitad en el caso de las celdas de caliza, mientras que en el caso de las zeolitas principalmente en la entrada.

Respecto al fraccionamiento, tal como se enunció, en sector de la entrada de las celdas de caliza las fases que más aportan As son  $m_2$ ,  $m_3$  y  $m_4$ . Realizando un promedio vertical de las zonas de la entrada que se muestran en Figura 4.28 y Figura 4.29, se obtienen, los siguientes promedios:

- En el humedal de caliza (CV02) los porcentajes promedio entre las zonas E0, E1 y E2, son  $m_2: 33\pm 17\%$ ,  $m_3: 51\pm 7\%$  y  $m_4: 15\pm 12\%$ .
- En el caso de la celda de control de caliza (CSV08) los porcentaje promedio entre las zonas E0 y E2, son  $m_2: 33\pm 20\%$ ,  $m_3: 58\pm 14\%$  y  $m_4: 7\pm 5\%$ .

En el sector de la mitad, los porcentajes de recuperación de los pasos de extracción  $m_2$ ,  $m_3$  y  $m_4$  de las celdas de caliza vegetada y sin vegetación, Figura 4.28 y Figura 4.29, son dispares, principalmente porque la predominancia de las fases  $m_2$  y  $m_3$  cambia dependiendo de la zona, siendo mayor  $m_2$  en las zonas profundas (M1 y M2).

- En la celda de caliza vegetada (CV02) el porcentaje promedio entre M0 y M1, resulta  $m_2: 39\pm 40\%$  ( $M1 > M0$ ),  $m_3: 50\pm 46\%$  ( $M0 > M1$ ) y  $m_4: 5\pm 2\%$ .

- En el caso de la celda de caliza sin vegetación (CSV08) los porcentajes promedio de las zonas M0 y M2, son  $m_2$ :  $36\pm 18\%$  ( $M2 > M0$ ),  $m_3$ :  $49\pm 20\%$  ( $M0 > M2$ ) y  $m_4$ :  $7\pm 7\%$ .

Luego, los aportes fraccionarios promedio de los medios de caliza en ambos casos (CV-CSV) de los sectores de la entrada y la mitad se pueden ordenar como:  $m_3 > m_2 > m_4$ , siendo el resto de fases menores al 4%.

Respecto a los resultados del SEP aplicado a los muestras de zeolita (ZV y ZSV), se encuentra que el As se acumula principalmente en la entrada y primordialmente asociado a la fase  $m_2$ . Al calcular los promedios del sector de la entrada, se obtiene:

- En la celda de zeolita vegetada (ZV06) los porcentajes promedio entre la zona E0 y E2 son  $m_2$ :  $79\pm 5\%$ ,  $m_3$ :  $12\pm 3\%$  y  $m_4$ :  $5\pm 2\%$ .
- En el caso de la celda de control de zeolita (ZSV12) los porcentajes promedios en el sector de la entrada (E0, E1 y E2), son  $m_2$ :  $79\pm 4\%$ ,  $m_3$ :  $11\pm 2\%$  y  $m_4$ :  $6\pm 2\%$ .

Por lo tanto, los aportes fraccionarios respecto a dichos pasos de extracción secuencial se pueden ordenar como:  $m_2 > m_3 > m_4$ , para el caso de ZV y ZSV, siendo el resto de asociaciones menores al 3%.

Se destaca que en el sector de la entrada, en donde ocurre la mayor parte de acumulación de As, en todos los tipos de tratamiento, en promedio, se puede apreciar la predominancia de alguna fase, siendo parecidos los porcentajes de recuperación entre los tratamientos del mismo tipo de medio de soporte con o sin vegetación, es decir, en dicho sector no se observó una variación en los resultados entrada respecto a si estaban vegetados o no. En particular en el caso de la de zeolita, es donde los porcentajes tienen menor desviación respecto al promedio, y los resultados tanto de ZV ZSV son muy similares, con una tendencia clara ( $m_2 > m_3 > m_4$ ). En el caso de la caliza si bien hay mayor variación en los porcentajes de recuperación promedios, se logra distinguir la tendencia mencionada ( $m_3 > m_2 > m_4$ ), al menos para la sección de la entrada, mientras que en la sección de la mitad, en zonas intermedias y profundas (M1 y M2) predomina  $m_2$ , tanto en CV(M1) como CSV(M2), respecto al sector superficial (M0) donde predomina  $m_3$ . Estos resultados se pueden apreciar en la Figura 4.27, en donde se muestran los porcentajes de recuperación para las fases  $m_2$ ,  $m_3$  y  $m_4$  en los sectores de la entrada y la mitad para cada tipo de tratamiento. En caso que algún paso de extracción no haya sido graficado se debe a que en ese zona no se analizaron muestras o bien no cumplen con el criterio establecido: poseer al menos tres mediciones de As de los pasos de Keon sobre el LOQ. Así mismo se muestran en detalle los resultados de fraccionamiento de las celdas CV02, CSV08, ZV06, ZSV12 y su comparación con réplicas CV01, CSV07, ZV05 y ZSV10.

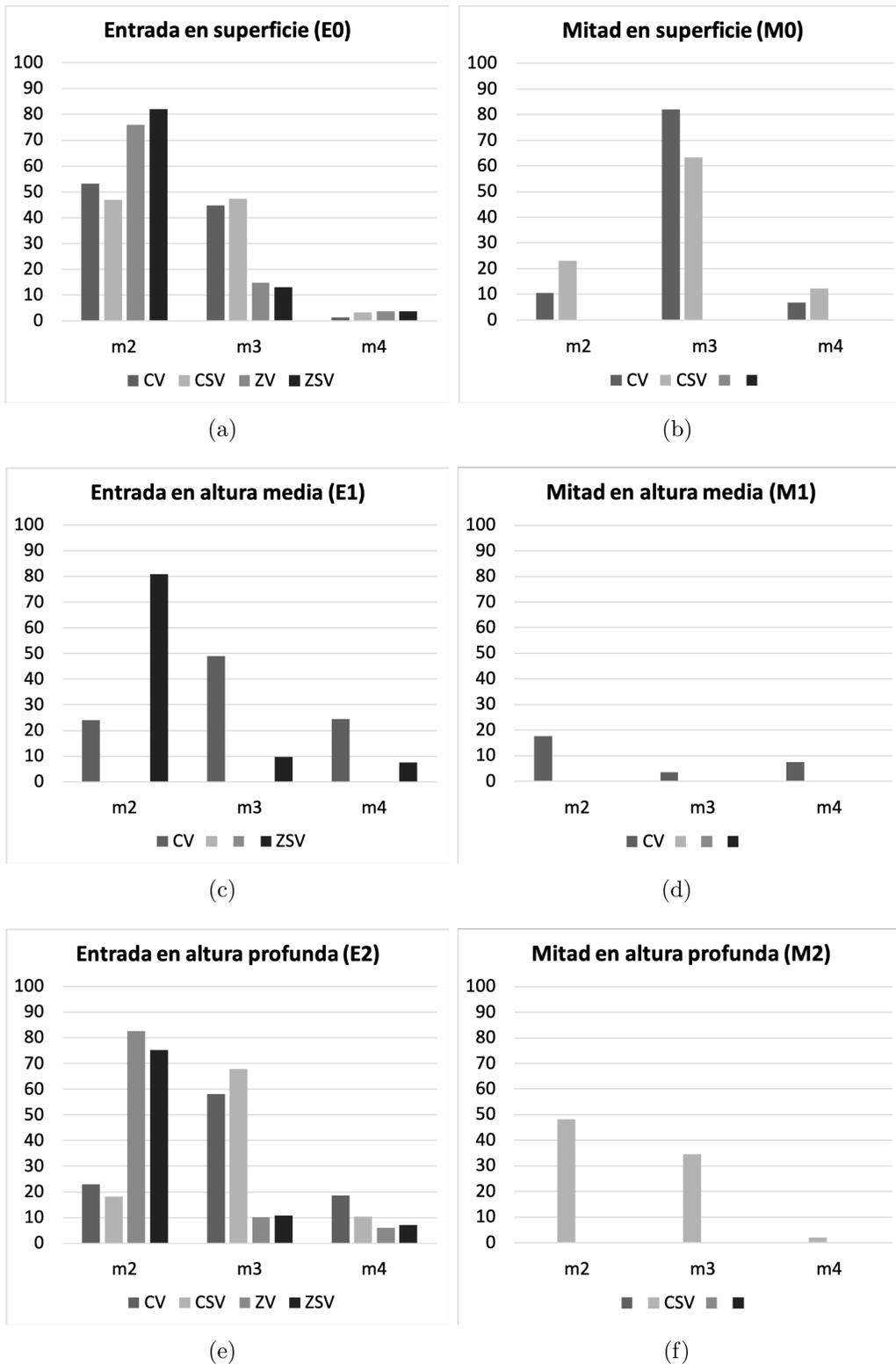


Figura 4.27: Porcentajes de extracción según tipo de tratamiento y zona de las principales fases del SEP de Keon ( $m_2$ ,  $m_3$  y  $m_4$ ).

## Caliza Vegetada: humedal CV02

En la Figura 4.28, se observa que respecto a la distribución espacial de la concentración de arsénico en el humedal de caliza CV02, presenta un gradiente decreciente tanto a lo largo como en profundidad, es decir, la mayor acumulación de concentración de As se encuentra al inicio del humedal y en la zona más somera (E0), mientras que la menor se muestra en la mitad, al medio (M1). Las demás zonas M0, S0, S1 y S2 no se grafican porque sus valores son en general menores al límite de cuantificación (Tabla B.2). Respecto a los valores de las concentraciones acumuladas graficados tienen ordenes de magnitud tanto en profundidad como longitudinalmente, es decir, E0 y M0, tienen valores de 3450 y 412 mg de As por kg muestra, respectivamente, mientras que E1 y M1, valores de 2088 y 45 mg de As por kg muestra.

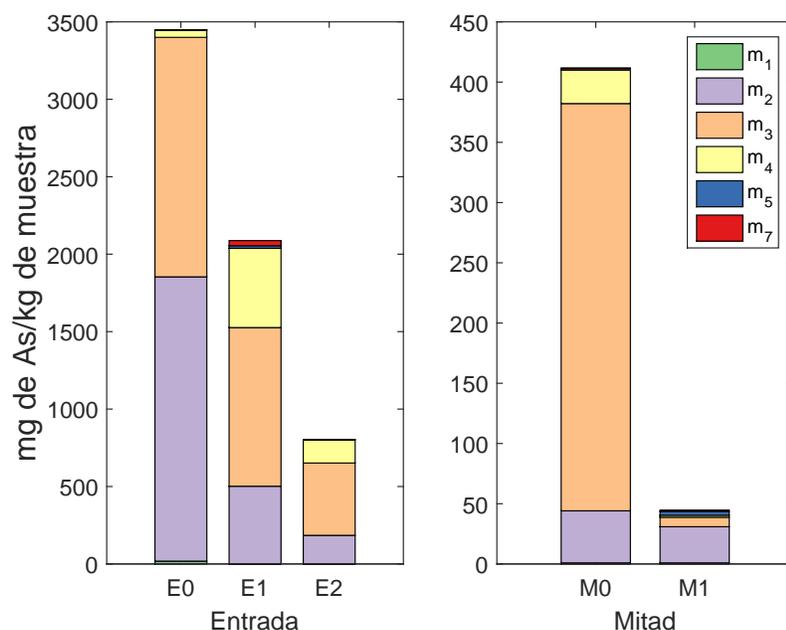


Figura 4.28: Concentraciones SEP en mg de As/kg de muestra del humedal CV02, según zona. Notar que el rango del eje Y cambia dependiendo del sector.

Respecto al fraccionamiento destacan las fases donde el arsénico se encuentra fuertemente adsorbido al medio ( $m_2$ ), probablemente complejoado por óxidos de hierro y la fase que podría estar asociada a coprecipitación de As por carbonatos, óxidos de manganeso y oxihidróxidos de hierro muy amorfos o bien la disolución de sulfuros amorfos ( $m_3$ ). El porcentaje de extracción de estos pasos, respecto al total acumulado por muestra, en el caso del paso  $m_2$  varía entre 23% y 53% en la entrada y entre 11% y 67% en la zona la mitad, mientras que  $m_3$  entre 45% y 58% en la entrada y entre 18% y 82% en la mitad. De esta forma la suma de las fracciones de los pasos de  $m_2$  y  $m_3$ , en los humedales de caliza CV02, aportan en promedio el 86% del total extraído en el SEP. A estos pasos, le sigue en preponderancia  $m_4$ , el que en promedio corresponde al 13% y que es la fase de As asociada a la coprecipitación

con hidróxidos de hierro amorfos. Además destaca el porcentaje obtenido en la zona M1, en donde el porcentaje de recuperación asociado a  $m_5$  es un 7,4% lo que indica que podría existir una mayor preponderancia de As coprecipitado con oxihidróxidos de hierro cristalinos.

### Caliza sin vegetación: celda CSV08

En cuanto a los resultados del SEP de la celda de caliza sin vegetación CSV08, en la Figura 4.29, se aprecia que la distribución espacial de la concentración de arsénico es decreciente longitudinalmente y en profundidad, siendo la mayor concentración la que se encuentra en la zona superficial en la entrada (E0) y las menores en el sector de la salida, las cuales se encuentran bajo el límite de detección. Luego, la menor concentración graficada es la correspondiente a la zona de la mitad en profundidad (M2). Tanto en el sector de la entrada (1700-476 mg As/kg de muestra) como en la mitad (209-29 mg de As/kg de muestra), existe una variación de un orden de magnitud entre los valores superficiales y en profundidad.

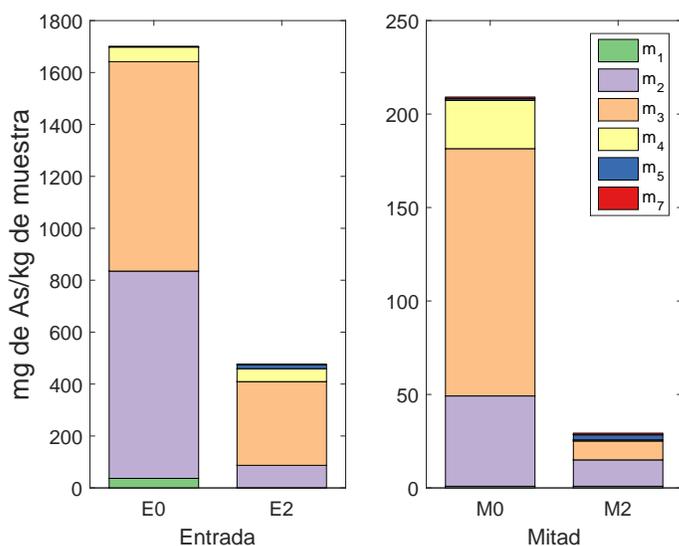


Figura 4.29: Concentraciones SEP en mg de As/ kg de muestra de la celda CSV08, según zona. Notar que el rango del eje Y cambia dependiendo del sector.

Respecto al fraccionamiento se observa que los pasos de extracción que más aportan al total son los de  $m_2$  y  $m_3$  en donde la recuperación porcentual respecto al total acumulado en estos pasos en las zonas E0, E2, M0 y M2 son de (47% y 47%), (18% y 68%), (23% y 63%) y (48% y 35%), respectivamente, lo cual sumado en promedio corresponde a 87% del total de As acumulado en el medio. De este modo, en promedio la mayor cantidad de As se puede encontrar coprecipitada con carbonatos, óxidos de manganeso o oxihidróxidos de hierro muy amorfos ( $m_3$ ), seguido de la fracción arsénico que se encuentra fuertemente adsorbido al medio, probablemente complejoado por óxidos de hierro ( $m_2$ ).

Otra fracción que destaca es la asociada a  $m_4$ , sobre todo en la zona superficial de la mitad (M0) con un porcentaje del 12% (As coprecipitado con oxihidróxidos de hierro amorfos), de este modo en promedio el 94% corresponde a As fuertemente adsorbido y probablemente coprecipitado con oxihidróxidos hierro.

### Zeolita Vegetada: humedal ZV06

En la celda de zeolita vegetada ZV06 se tomaron muestras en las zonas someras y profundas de todos los sectores, es decir, E0, E2, M0, M2, S0 y S2. De estas muestras las únicas que resultaron con tres o más pasos de concentraciones de SEP mayores al límite de cuantificación, corresponden al sector de la entrada (E0 y E2), graficado en la Figura 4.30. Se observa que los valores de concentración total en la entrada son 293 y 427 mg de As por kg de sólido en E0 y E2, respectivamente, es decir, es mayor en la zona más profunda.

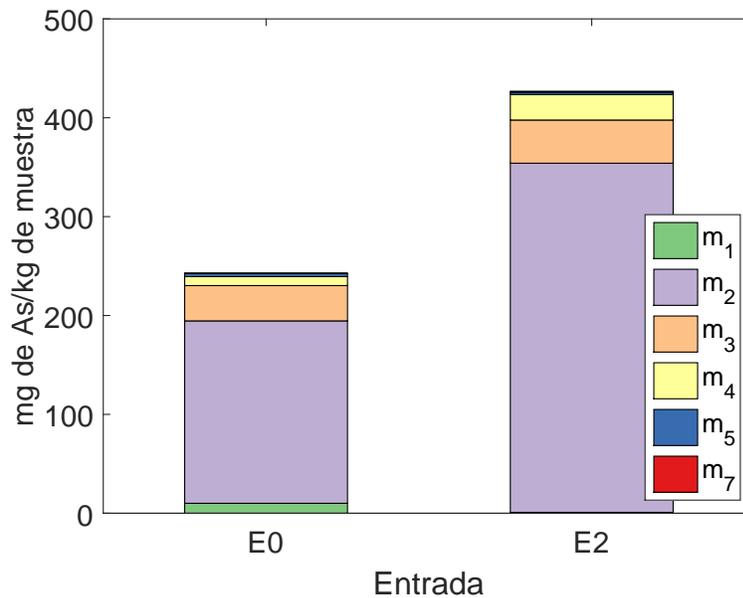


Figura 4.30: Concentraciones SEP en mg de As/kg de muestra del humedal ZV06, según zona.

En ambas zonas, se observa que predomina la fracción asociado al paso  $m_2$ , es decir, el arsénico fuertemente adsorbido al medio, pudiendo haberse producido intercambio aniónico en los sitios de sorción del As. La fracción de  $m_2$  aporta el 76% y 83% del total para de E0 y E2, respectivamente. En preponderancia de acumulación, sigue el paso  $m_3$  con 15% y 10%, en E0 y E2. Mientras que  $m_4$  aporta para E0 y E2 el 4% y 6%, respectivamente. Tanto  $m_3$  como  $m_4$ , pueden corresponder a coprecipitaciones con oxihidróxidos de hierro muy amorfos y amorfos, respectivamente.

## Zeolita sin vegetación: celda ZSV12

En cuanto a los resultados del SEP de la celda de zeolita sin vegetación ZSV12, con zonas de tres o más pasos sobre el límite de cuantificación, se aprecia la Figura 4.31, la cual contiene las tres zonas de la entrada superficial (E0), a mediana altura (E1) y profunda (E2), en donde se observa que tienen valores similares de concentración total de As, 454, 489 y 455 mg de As/kg de muestra, respectivamente. Así mismo destaca que la fracción más elevada en esta muestra corresponde al As fuertemente adsorbido (paso  $m_2$ ), pudiendo haberse producido intercambio aniónico en los sitios de sorción del As, correspondiente en promedio al 79% del total extraído. En proporción, las fracciones que más aportan al total de As retenido en el medio corresponden al 11% y 6% de los pasos de extracción  $m_3$  y  $m_4$ , sumando entre estas tres etapas  $\approx 97\%$  del total de As acumulado en el medio.

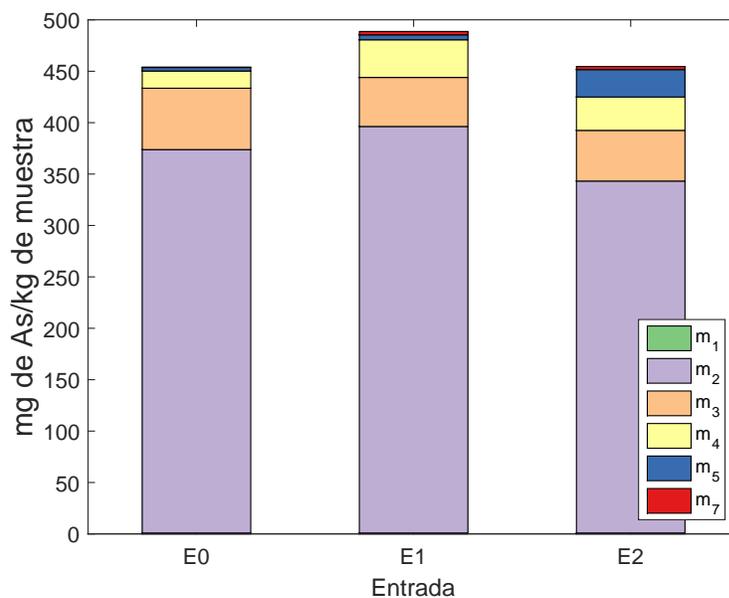


Figura 4.31: Concentraciones SEP en mg de As por kg de muestra de la celda ZSV12 y según zona.

A continuación, se comparan los resultados obtenidos por replicas de cada tipo de tratamiento, conformando los pares de celdas de calizas vegetadas CV01-CV02, calizas sin vegetación CSV07-CSV08, zeolitas vegetadas ZV05-ZV06 y zeolitas sin vegetación ZSV10-ZSV12, en la zona de la entrada superficial (E0). Cabe mencionar que en cuanto a ordenes de magnitud del total acumulado de concentración de As, las únicas celdas que tienen un valor similar son las de zeolita, tanto las vegetadas como las sin vegetación. Respecto a la distribución porcentual aportada por cada uno de los pasos del SEP, sólo celdas que tienen resultados parecidos entre sí son las zeolitas sin vegetación ZSV10-ZSV12, convirtiéndolas en las únicas celdas en donde se obtuvieron resultados, comparativos entre réplicas, esperables.

### Humedal CV01

En la Figura 4.32, se observa un gráfico comparativo entre las réplicas de caliza vegetada CV01 y CV02. Destaca que las concentraciones de los SEP practicados difieren en un orden de magnitud, ocasionando que el total acumulado sea dispar entre las réplicas e igual a 1417 (CV01) y 3448 (CV02) mg de As por kg de muestra. Así mismo se aprecia que los valores asociados a la fase  $m_2$ , tienen porcentajes de aporte al total de As acumulado distintos en cada una de las celdas, siendo mayor en el humedal CV02. Si lo anterior, se hubiese equiparado la distribución porcentual de lo que aporta cada uno de los pasos del SEP, sería similar.

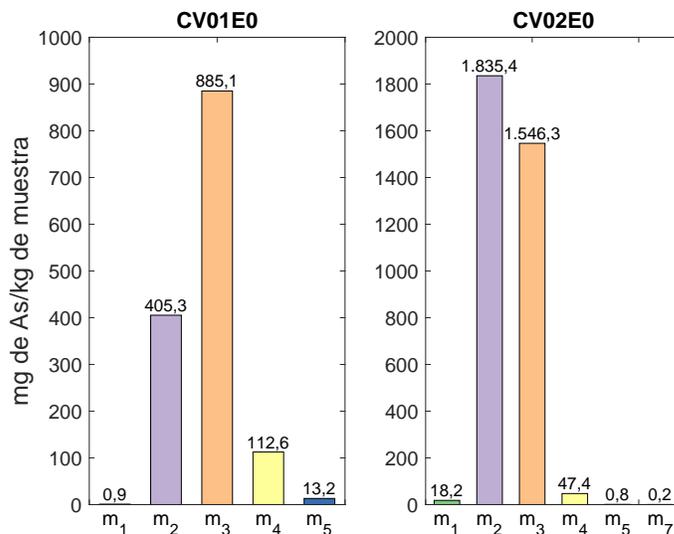


Figura 4.32: Concentraciones en mg de As/ kg de muestra de las celdas CV01 y CV02, en cada paso del SEP en la zona E0. Notar que el rango del eje Y cambia dependiendo del humedal.

Al observar la Figura 4.32 y la Tabla B.3, es posible colegir que la distribución porcentual del As están asociados principalmente a las fases de  $m_2$  y  $m_3$ , con porcentajes

de 29% (CV01) y 53% (CV02), y 63% (CV01) 45% (CV02), respectivamente, lo cual significa que porcentualmente la fase de As fuertemente adsorbida es más preponderante en CV02E0, mientras que en CV01E0 la de coprecipitación con carbonatos, óxidos de manganeso y oxihidróxidos de hierro muy amorfos. Destaca además, que tanto en magnitud como porcentualmente el aporte fraccional de As coprecipitado con oxihidróxido de hierro amorfos, resultó ser mayor en CV01E0.

Una de las posibles causas de las diferencias de las concentraciones de As retenidas en el medio por las réplicas los humedales de caliza, es que la celda CV01 se encontraba con mayor exposición al sol, en la cara Este de la instalación. Luego, la mayor exposición a radiación podría generar un rendimiento o distribución distinta en CV01, respecto a CV02, celda que se encontraba resguardada bajo el techo del montaje experimental. Otro posible hecho que puede haber influenciado es la cantidad de volumen tratado por los humedales, pues tal como se observa en la Figura 4.1, el volumen de entrada de CV01 es mayor que el de CV02.

### **Celda de control CSV07**

En la Figura 4.33, se observa un gráfico comparativo entre las réplicas de caliza sin vegetación CSV07E0 y CSV08E0. Al igual que las réplicas de calizas vegetadas, destaca que las concentraciones de los SEP difieren en un o dos órdenes de magnitud, ocasionando que el total acumulado entre las réplicas difiera en un orden de magnitud igual a 94 (CSV07) y 1700 (CSV08) mg de As por kg de muestra. Así mismo, se aprecia que los valores asociados a la fase  $m_3$ , tienen porcentajes de aporte al total de As acumulado distintos en cada una de las celdas, siendo mayor en la celda CSV08, el cual es levemente mayor a lo aportado por  $m_2$ . Si lo anterior, se hubiese equiparado la distribución porcentual de lo que aporta cada uno de los pasos del SEP, sería similar.

Al observar la Figura 4.33 y la Tabla B.3, se concluye que la distribución porcentual del As están asociados principalmente a la fase de  $m_2$  en el caso de CSV07E0 (85%), mientras que a  $m_2$  y  $m_3$  en CSV08E0 (47% y 47%, respectivamente), lo cual significa que porcentualmente la fase de As fuertemente adsorbida es más preponderante en CSV07E0, mientras que en CV08E0 la de coprecipitación con carbonatos, óxidos de manganeso y oxihidróxidos de hierro muy amorfos, se equipara con la fracción de la fase  $m_2$ .

Una de las posibles causas de las diferencias entre las réplicas las celdas de caliza, al igual que lo que ocurre en el caso de los humedales CV01 y CV02, es que la celda CSV07 se encontraba con mayor exposición al sol. Así mismo, es posible que el volumen tratado afecte, según el registro de la Figura 4.1, en donde se indica el volumen de entrada de CVS08 es mayor que el de CSV07 .

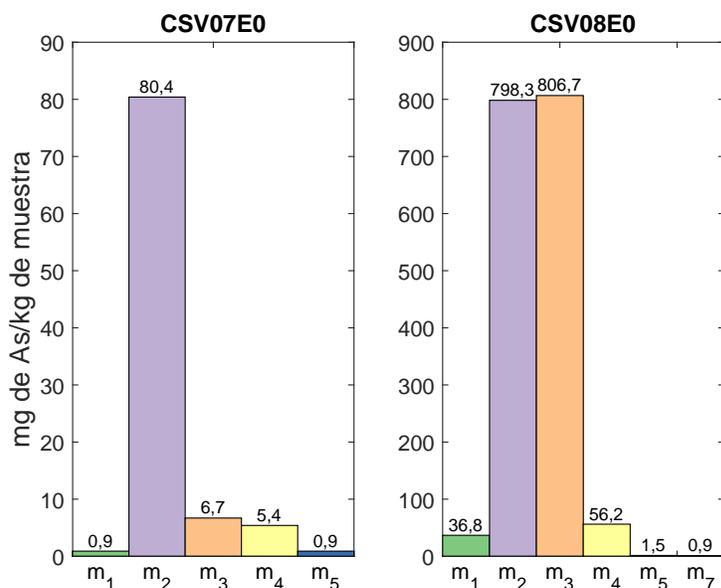


Figura 4.33: Concentraciones en mg de As/kg de muestra de las celdas CSV07 y CSV08, en cada paso del SEP en la zona E0. Notar que el rango del eje Y cambia dependiendo de la celda.

### Humedal ZV05

Al comparar las celdas vegetadas de zeolita, Figura 4.34, resulta prescindible el uso de rangos distintos para los subgráficos, debido a que el orden de magnitud de las concentraciones de las etapas de extracción son parecidos. Debido a lo anterior, el total de concentración de arsénico acumulado en ZV05E0 y ZV06E0, en mg de As por kg de muestra, es similar, e igual a aproximadamente 239 y 243, respectivamente. Por otro lado, se puede observar que las distribuciones en los pasos del SEP, son dispares, siendo el más preponderante el paso m<sub>3</sub> y m<sub>2</sub>, en ZV05E0 (71%) y ZV06E0 (76%), respectivamente, por tanto es como si se hubiesen invertido. Por otro lado, se observa que el mayor porcentaje de arsénico, en ambas zonas se recupera en los pasos primeros pasos m<sub>2</sub>, m<sub>3</sub> y m<sub>4</sub>, acumulando 99,2% (ZV05E0) y 94,4% (ZV05E0).

### Celda de control ZSV10

En la Figura 4.35, se observan los resultados de las celdas de zeolita sin vegetación ZSV10 y ZSV12 en el sector de la entrada en la zona más superficial (E0). Se observa una correlación entre los valores de aporte porcentual de las fases desde m<sub>1</sub> hasta m<sub>5</sub>, con valores aproximados de m<sub>1</sub>: 0,2%-0,2%, m<sub>2</sub>: 83%-82%, m<sub>3</sub>: 10%-13%, m<sub>4</sub>: 5,6%-3,7% y m<sub>5</sub>: 1,1%-0,8%, respectivamente. Así mismo, la concentración de As total acumulada, también es similar e igual a 512 (ZSV10E0) y 454 (ZSV12E0) mg de As/kg de muestra. Dicha diferencia se puede explicar porque la celda ZSV10 tuvo un volumen de agua de entrada mayor que ZSV12 (Figura 4.1).

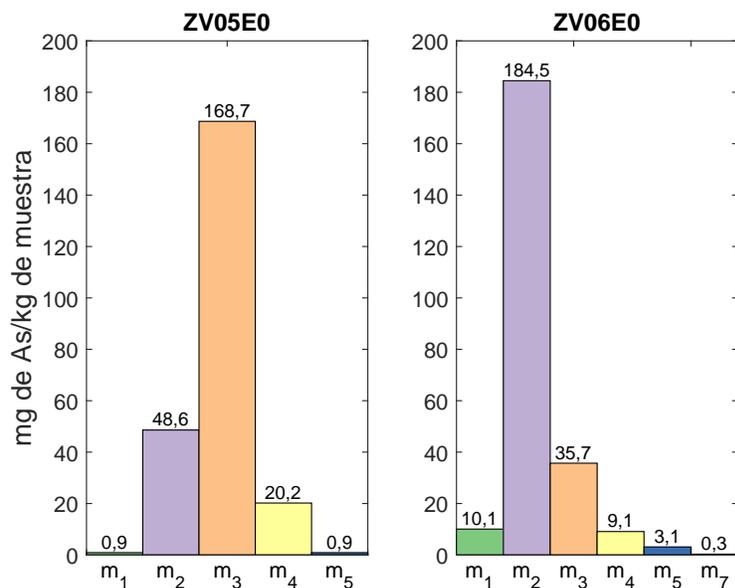


Figura 4.34: Concentraciones en mg de As/kg de muestra de las celdas ZV05 y ZV06, en cada paso del SEP en la zona E0. Notar que el rango del eje Y es el mismo en ambos subgráficos.

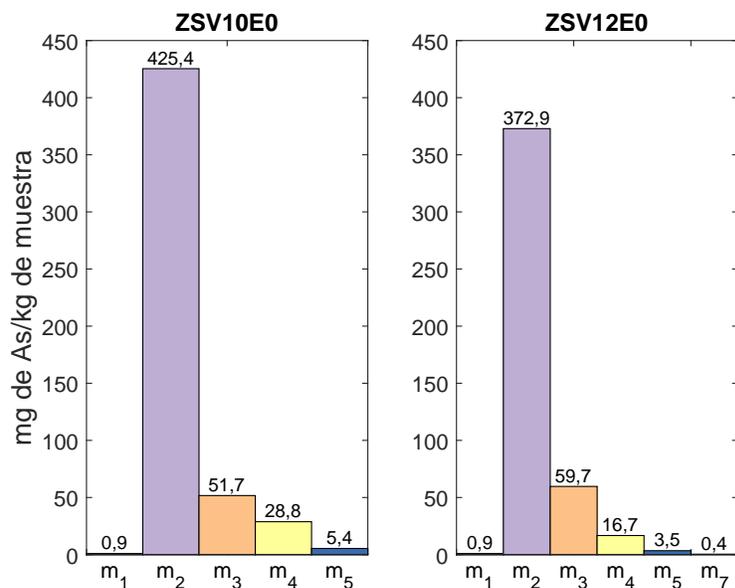


Figura 4.35: Concentraciones de mg de arsénico por kg de muestra de las celdas ZSV10 y ZSV12, en cada paso del SEP en la zona E0. Notar que el rango del eje Y es el mismo en ambos subgráficos.

#### 4.2.4 Identificación de principales mecanismos de remoción de As

El siguiente análisis se focalizará en las celdas CV02, ZV06, CSV08 y ZSV12, las que se pueden considerar representativas del sistema, en las zonas E0, E1 y E2, de la entrada. Esto porque es el sector en donde todos los tipos de tratamiento poseen mediciones, Figura 4.27, y donde existe la mayor acumulación de As 4.24. Los mayores porcentajes de extracción se asocian a las fases objetivo de  $m_2$  y  $m_3$ , para todos los tipos de tratamiento, con distintas preponderancias. Por lo tanto, se identificó que los principales mecanismos de remoción que sucedieron en el sistema, fueron la adsorción al medio y la coprecipitación con oxihidróxidos hierro muy amorfos, en donde este último conjunto de compuestos de Fe tiene un rol fundamental en la remoción de As.

Los oxihidróxidos de hierro se pueden formar en un amplio rango de pH (4-7) y en particular adsorber, precipitar y coprecipitar con elementos como el As (Dixit & Hering, 2003; Twidwell *et al.*, 2005). Los sistemas estuvieron fuertemente influenciados por el medio de soporte. La piedra caliza pudo aumentar el pH desde  $\approx 1,9$  a 7,0-7,1 debido a su componente principal ( $\text{CaCO}_3$  94%-98%). El alto pH, junto con el Eh, son determinantes para que se formen precipitados y coprecipitados de oxihidróxidos de hierro, lo cual se respalda en los resultados del SEP de Keon, pues la fase de extracción predominante es la de As asociado a la coprecipitación de oxihidróxidos de hierro muy amorfos ( $m_3$ ), en ambos tipos de tratamiento: caliza vegetada y sin vegetación. Al promediar las celdas CV y CSV en las zonas de la entrada (E0-E1-E2) se obtienen los siguientes promedios de recuperación:  $m_3$ :  $33\pm 16\%$ ,  $m_2$ :  $53\pm 9\%$ . Además el hecho que los tratamientos de caliza (CV-CSV) hayan removido Mn durante ambos periodos de operación se puede explicar por el aumento de pH, pues se formaron óxidos de Mn(II,III), los cuales, en su superficie, son capaces de oxidar As(III) a As(V), luego el As(V) se podría asociar con óxidos de Fe (Mucci *et al.*, 2000).

En Lizama-Allende *et al.* (2017), se estudió la remoción de As a través del uso de columnas Batch con medios de zeolita y piedra caliza, se señaló que se creía que el principal mecanismo de remoción del As a través de la zeolita era la sorción, puesto que se requería mucho más masa para lograr la misma eficiencia de remoción que en la piedra caliza. En el caso de este estudio, los resultados son concordantes con lo señalado, con un promedio en la entrada (E0-E2) de los tratamientos (ZV-ZSV) igual a  $m_2$ :  $79\pm 4\%$ ,  $m_3$ :  $11\pm 2\%$  y  $m_4$ :  $6\pm 2\%$ . El pH en estas celdas fue ostensiblemente menor (3,7-4,0) que el de la piedra caliza. En Dixit & Hering (2003), se encuentra que para pH cercanos a 4 para el caso de un oxihidróxido de hierro se encuentra una adsorción máxima, mientras que Chutia *et al.* (2009), se dice lo mismo para el caso de sitios adsorción en zeolitas sintéticas, encontrándose un óptimo para valores de razón entre  $Si/Al$  de  $\approx 45$  y para el caso de  $Si/Al \approx 12$ , se encontró que si bien no era óptimo, para ese pH seguía existiendo adsorción. Luego, en base a los resultados la remoción de arsénico en zeolitas se podría realizar principalmente por procesos de adsorción (en zeolita o en oxihidróxido de Fe (III) principalmente amorfos) o coprecipitación de oxihidróxidos de Fe(III) y As(V).

Cabe mencionar que dentro de los cambios (Sección 4.1.13) uno muy relevante tiene que ver con el aumento de la concentración de Fe en las celdas de zeolita vegetadas, debido a la disminución del pH. Esto se considera un mal indicador, pues de todos los tipos de tratamiento (ZV) es que mayor cantidad de Fe libera y por consiguiente podría verse afectada la remoción de As. El hecho que la disminución de pH haya sido más pronunciado en las celdas de zeolita vegetada, que en las sin vegetación (este efecto no se observa tan marcadamente entre las celdas de caliza), se puede atribuir a un conjunto de procesos que ocurren en la zona de la rizósfera que incluyen ácidos orgánicos e intercambio iónico (Seshadri *et al.*, 2015). Esto condicionará la especiación de la rizósfera y por ende la capacidad (aumentando o disminuyendo) de remoción de As y otros metales.

Otro cambio observado, es el de coloración de los sustratos, mostrado en (Sección 4.1.13), el que es más pronunciado en las celdas/humedales de caliza. Esto es consistente con lo expuesto en los gráficos de las extracciones secuenciales del humedal caliza CV02 (Figura 4.28) y celda de caliza CSV08 (Figura 4.29), en donde se comprueba la gran importancia de los oxihidróxidos de hierro en la remoción de As en este sistema, asociado a procesos tales como adsorción al medio y coprecipitación. Además, las concentraciones totales de As de los SEP en los tratamientos de caliza se pueden ordenar de mayor a menor según zona: E0, E1, E2, M0 y M1, lo cual concuerda con el orden de avance de la mancha de hidróxidos de hierro. También se observa como las raíces se encuentran rodeadas de oxihidróxidos de hierro (III) depositados, se conoce como *iron plaque* y tiene gran capacidad para sorber metales y metaloides tales como As, Zn, Mn, As y Pb (Marchand *et al.*, 2010), pudiendo ser ayudado por bacterias Fe(II) oxidantes, para obtener Fe(III). Este efecto se podría asociar con principalmente a los tratamientos con caliza. Luego, en la Figura 4.36 se presentan los principales mecanismos de remoción de As identificados en el sistema.

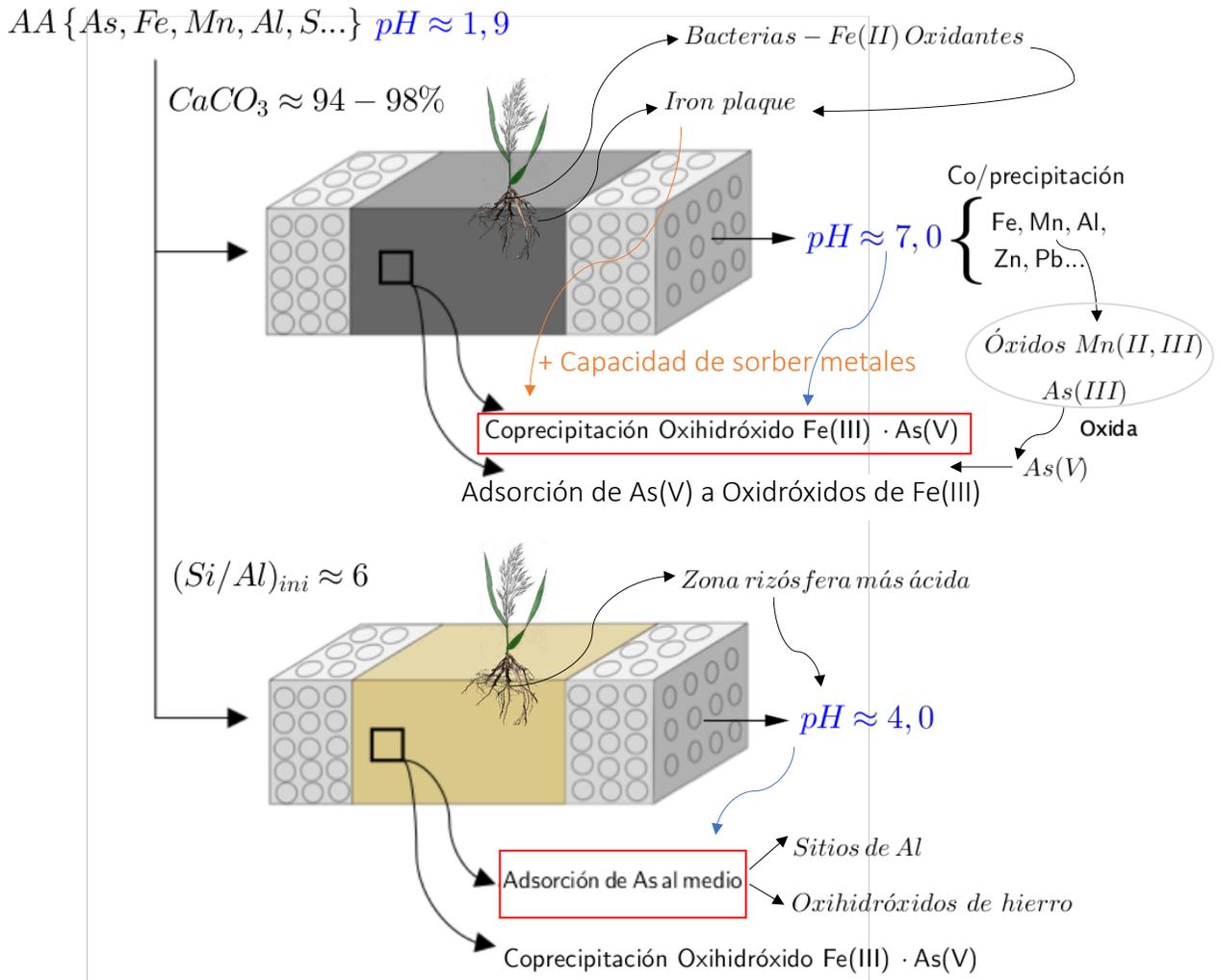


Figura 4.36: Principales mecanismos de remoción de As en humedales de caliza y zeolita identificadas en el sistema de humedales. En rojo se marcaron las fases predominantes de As según medio de soporte.

### 4.3 Comparación de resultados con trabajos afines

Algunos trabajos previos similares se han realizado respecto al tratamiento de agua representativa del Río Azufre, a través de humedales de flujo subsuperficial, utilizando zeolita como sustrato y vegetados con *Phragmites australis*. En la Tabla 4.17, se muestra el porcentaje de remoción de As en las distintas experiencias y la obtenida en este trabajo. Cabe mencionar que Jaque (2017), corresponde a los resultados de las primeras 16 semanas de este estudio. Se observa que las remociones de As de los estudios son en promedio mayores al 97% en celdas ZV, destándose que en el presente trabajo se utilizó la concentración máxima de As, se operó por 57 semanas y se obtuvo una alta remoción de As.

Tabla 4.17: Comparación de experiencias anteriores en porcentajes promedio de remoción de As mediante humedales construidos de zeolita.

Parámetro	(a)	(b)	(c)	(d)	(d)	(d)	(e)	(e)	(e)	(f)
<b>Concentración de As entrada (mg/l)</b>	2,3	3	2	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	2 / 3,5
<b>Concentración de Fe entrada (mg/l)</b>	97	100	60	51	51	51	51	51	51	60
<b>Dimensiones</b>										
<b>largo (m)</b>	0,435	0,35	1,3	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1,3
<b>ancho (m)</b>	0,2	0,15	0,5	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5
<b>alto (m)</b>	0,6	0,12	0,28	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,28
<b>Carga sup. (mm/d)</b>	30	9,6	20	20	50	80	20	100	200	20
<b>Caudal diario (l/d)</b>	3,6	0,5	19	2,4	6	9,6	2,4	12	24	19
<b>Remoción prom. de As</b>	>99,8	>98,9	>98,2	>99,8	>99,8	>99,9	>99,9	>99,9	>97,5	>97,8
<b>Tiempo de operación (semanas)</b>	22	8	16	4	4	4	16	16	16	57

(a): Lizama *et al.* (2014), (b): Henry (2015), (c): Jaque (2017),  
 (d): Fuentealba (2017), (e): Vargas (2018) y (f): Este trabajo.

Respecto al fraccionamiento de As Morales (2019) realizó el SEP de Tessier *et al.* (1979) con un subconjunto de 16 de las muestras utilizadas en este trabajo (Tabla 3.7) correspondientes a los sectores más someros (0) y profundos (2) de la entrada (E0 y E2) y salida (S0 y S2), de cada uno de los tipos de tratamiento: humedal de caliza (CV02), celda de control de caliza (CSV08), humedal de zeolita (ZV06) y celda de control de zeolita (ZSV12). Las fases del SEP de Tessier son: intercambiable, carbonatos, óxidos, materia orgánica y residual, donde esta última se consideró igual a la diferencia entre la suma de las primeras cuatro etapas y la concentración total (Sección 4.2.1).

En el presente estudio, tal como se muestra en la Sección 4.2.3.1, existe en general una sobreestimación del porcentaje de recuperación (80%-140%), por lo tanto, no se podría aplicar el cálculo de la fase residual a través de la resta entre la concentración total y las fases no residuales, salvo en los casos de las celdas de caliza en el sector profundo de la entrada, que tienen porcentajes de recuperación CV02/E2: 84% y CSV08/E2: 80%, debido a diversas razones:

- a) Podría existir una baja o excesiva recuperación con respecto a la concentración total (Morales, 2019; Tessier *et al.*, 1979). En este estudio la mayoría de los porcentajes de recuperación son mayores al 100%, salvo CV02/E2: 84% y CSV08/E2: 80%.
- b) Sobreestimación o subestimación de fracciones, relacionado a la eficacia y selectividad de la metodología.
- c) Tal como se explica en la Sección 3.3.4, no fue posible realizar la etapa asociada a óxidos de As y As coprecipitado con silicatos ( $m_6$ ).

En cuanto a los resultados presentados en Morales (2019), donde se aplicó el SEP de Tessier a las muestras de este estudio se desprende que al igual en este estudio (SEP de Keon), que la diferencia entre las celdas de caliza con y sin vegetación (CV-CSV) y zeolita con y sin vegetación (ZV-ZSV), no resulta cuantiosa y los fraccionamientos son parecidos. En ambos tipos de medio se obtiene la misma preponderancia promedio de los fraccionamientos de As: residual (R) > óxidos (Óx) > materia orgánica (M.O. Tessier). El resto de etapas aportan poco al fraccionamiento: fase intercambiable y carbonatos. En el caso de las calizas (CV-CSV) se obtuvo R:  $55\pm 31\%$ , Óx:  $32\pm 23\%$ , M.O. Tessier:  $9\pm 6\%$  y resto de etapas <4%. Mientras que en el caso de las zeolitas (ZV-ZSV) se obtuvo R:  $54\pm 21\%$ , Óx:  $32\pm 20\%$ , M.O. Tessier:  $12\pm 8\%$  y resto de etapas <2%. Por lo tanto, se observa que en promedio los resultados son muy similares entre ambos tipos de medio zeolita y caliza, teniendo una distribución del fraccionamiento promedio R: 55%, Óx: 32%, M.O. Tessier: 11% y suma de otras etapas de extracción: 3%, independiente del tipo de medio. Esto puede haber ocurrido porque el método de Tessier no es específico para la extracción del arsénico y por ende no permitió obtener una mayor diferencia entre los resultados de las asociaciones de As en caliza y zeolita. En Morales (2019) se señala que una metodología candidata es la que se aplicó en este estudio (SEP de Keon) y que el principal mecanismo para ambos tipos de sustrato fue la coprecipitación de As con oxihidróxidos de Fe, lo cual concuerda con los resultados promedio obtenidos en este estudio en las celdas de caliza (CV-CSV):

- **Zeolitas (ZV-ZSV):** Fuerte adsorción al medio, por intercambio aniónico en los sitios de sorción de As ( $79\pm 3\%$ ), a una coprecipitación con oxihidróxidos de hierro muy amorfos ( $12\pm 2\%$ ) y amorfos ( $6\pm 2\%$ ).
- **Calizas (CV-CSV):** As coprecipitado con carbonatos, óxidos de manganeso y oxihidróxidos de hierro muy amorfos ( $52\pm 19\%$ ), seguida de la fracción de As fuertemente adsorbido al medio, probablemente complexado por óxidos de hierro ( $35\pm 19\%$ ) y la coprecipitación de oxihidróxidos de hierro amorfos ( $9\pm 8\%$ ).

- La suma del resto de asociaciones en las celdas de zeolita y caliza son en promedio menores a 3%.

Luego, los resultados tal como han sido mostrados no son comparables, salvo para algunas fracciones, como es el caso de la fracción asociada a la fase intercambiable en ambos SEP es baja en ambos SEP ( $<1\%$ ). Sin embargo, realizando un análisis crítico de los resultados, si es que se considera que la fracción residual está sobreestimada se puede llegar a la conclusión que la fase de óxidos es la más relevante en las etapas de extracción. De esta manera se puede proponer como principal mecanismo de remoción el As asociado a oxihidróxidos de Fe, concordando con lo que se ha expuesto en el presente trabajo. Respecto a los resultados de M.O. Tessier se podrían haber comparado con la fase residual de Keon, que contempla la asociación a sulfuros y materia orgánica, pero este paso del SEP no se realizó en este estudio. A pesar de eso, los porcentajes obtenidos por Morales (2019)  $\approx 11\%$ , asociados a M.O., no son tan altos, lo cual se puede deber a que para generar la descomposición de materia orgánica, en particular de las raíces de la *Phragmites australis*, se podría requerir de un período de operación mayor a las 57 semanas que duró este proyecto.

# Capítulo 5

## Conclusiones

Se operó un sistema de tratamiento natural de humedales construidos a escala de laboratorio de flujo subsuperficial para el tratamiento de agua altamente ácida ( $\text{pH} \approx 1,9$ ) representativa del río Azufre, con elevadas concentraciones de arsénico y otros metales. Para esto se emplearon medios de soporte alternativos; zeolita y piedra caliza, vegetados y sin vegetación con *Phragmites australis*. Durante la fase de operación se midieron los principales parámetros *in situ* y concentraciones de metales para evaluar el rendimiento del sistema y cuantificar la acumulación y distribución de As y Fe en el medio de soporte y vegetación.

Los resultados de la digestión total, indican que las mayores zonas de acumulación de As en el medio de soporte se encuentran en la entrada, independiente del tipo de tratamiento ( $\text{CV} > \text{CSV} > \text{ZSV} > \text{ZV}$ ). En este sector, se observa que la acumulación de As de los humedales de caliza (CV) es mucho mayor que en sus celdas de control (CSV), mientras que en el caso de las zeolitas, ZV y ZSV, la variación de acumulación de As es menor. Los resultados de la digestión total de Fe se encuentran correlacionados con los de As.

Así mismo, se utilizó el SEP de Keon para obtener el fraccionamiento de arsénico y de esta manera encontrar algunas de las principales asociaciones de As según tipo de tratamiento. Los resultados muestran que el medio juega un papel fundamental en el grado de acidez del efluente, influyendo directamente en los procesos físicos, químicos y biológicos que pueden ocurrir. La piedra caliza tiene la capacidad de aumentar el  $\text{pH} \approx 7,0$ , lo cual induce principalmente a la formación de precipitados de Fe(III) y coprecipitados de Fe(III)/As(V), en particular oxihidróxidos de Fe(III) muy amorfos. Por otro lado la zeolita, permite aumentar el  $\text{pH} \approx 4,0$ , siendo efectiva en la remoción de As(V) principalmente por adsorción en el medio (*Si/Al*) y a oxihidróxidos de hierro muy amorfos.

En base a los análisis realizados a las raíces y hojas de las plantas, se concluye que tanto para el As como el Fe, la planta se comporta como exclusora, mientras que para el caso del boro como acumuladora. Al observar los resultados de pH (Figura 4.15) de los distintos tipos de tratamiento, se aprecia que el pH es más ácido en las celdas vegetadas, especialmente en los humedales de zeolita. Esto se puede atribuir a que en la rizósfera de los humedales ocurren reacciones que generan un pH bajo. Otro factor importante que puede provocar la remoción de arsénico, es la formación de *iron plaque* en la rizósfera con contenido de oxihidróxidos de hierro. Este proceso se pudo visualizar mediante el avance de una pronunciada mancha anaranjada en los CW, Figura 4.21.

## 5.1 Efecto del tipo de medio

### 5.1.0.1 Rendimiento del sistema

El rendimiento general del sistema de CW a través de celdas vegetadas y sin vegetación con flujo horizontal subsuperficial, fue efectivo en la remoción de As, Fe y Pb en ambos tipos de medio, zeolita y piedra caliza. En la Tabla 4.14, se observa que se alcanzaron porcentajes promedio de remoción mayores a 96% (As), 95% (Fe) y 94% (Pb), en todas las celdas del sistema, sin considerar las celdas que tuvieron menor tiempo de operación y trataron un volumen menor, zeolita vegetada (ZV04) y zeolita sin vegetación (ZSV11), Figura 4.1, pues se consideran incomparables con sus réplicas y poco representativas del sistema. Cabe mencionar que si no se consideran las celdas más expuestas a radiación solar, humedal de caliza (CV01) y celda de control de caliza (CSV07), las remociones ascienden a porcentajes promedio mayores a 99% y 98%, en el caso de As y Pb, respectivamente.

Dentro de los parámetros *in situ*, destacan el Eh y el pH, los cuales condicionan fuertemente la especiación de los elementos. Luego, los resultados de estos parámetros pueden otorgar una idea de las posibles reacciones que están ocurriendo dentro del humedal, a no ser que se hayan generado condiciones reductoras dentro del humedal, las que no puedan verse reflejadas en el agua de salida. A continuación se analizarán algunos de los elementos que están fuertemente condicionados, en particular, por el pH, el cual es muy distinto, dependiendo del tipo de medio (caliza  $\approx$  7,0-7,1 y zeolita  $\approx$  3,6-4,0. Este parámetro es esencial al momento de proponer posibles mecanismos de remoción de contaminantes.

En cuanto a la remoción de Al los resultados indican que es mayor en las celdas de caliza, destacando que el aluminio se remueve por sobre el 93% (CV-CSV), mientras que en las celdas de zeolita, tomando en cuenta ambos períodos de operación, no se logra remover Al, más aún es liberado al efluente (Tabla 4.14). Lo anterior se ve controlado por el pH, pues para valores sobre 4,5 el aluminio tiende a precipitar formando hidróxidos de aluminio, siendo las celdas de caliza las que alcanzan dicha condición debido a su composición basada en carbonato de calcio (Tabla 4.6). La liberación de aluminio al efluente ocurrió en las celdas de zeolita, lo cual se puede explicar porque este sustrato se encuentra compuesto por óxido de aluminio o bien porque el  $\text{Al}(\text{OH})_3$  presente en el agua de entrada al sistema, que antes precipitaba, cuando los valores de pH eran más elevados, lo deja de hacer producto de la baja en el pH de las celdas de zeolita.

Respecto a las remociones de Mn, la efectividad también es mayor en las celdas de caliza por sobre las de zeolita, destacando el tratamiento CSV con un porcentaje de remoción máximo de 59%. Lo anterior también se debe al pH al efecto del medio, puesto que para mayores pH el Mn puede co/precipitar formando óxidos de Mn(II,III). Por otro lado, la remoción de Zn, resulta ser relativamente homogénea en todos los tipos de tratamiento

fluctuando entre un porcentaje de 40% (ZV) y 53% (CV). En lo referente a la remoción de boro, se considera que el sistema no resulta efectivo.

### 5.1.0.2 Fraccionamiento y distribución de As/Fe

Respecto a la capacidad de acumulación de As y Fe, en base a los resultados de digestión total, se obtiene como indicador que los tratamientos con caliza (CV-CSV) resultan ser los más acumulan por sobre los de zeolita (ZV-ZSV), principalmente en la zona de la entrada, que es en donde se midió más As por unidad de masa de medio de soporte. Se cree que esto se debe principalmente a la capacidad de caliza para aumentar el pH y por consiguiente facilitar el proceso de coprecipitación de As con metales. Esto se ve respaldado por los resultados del SEP de Keon, pues en promedio la fracción de recuperación de As que resulta mayor en las celdas de caliza, se encuentra asociado a la coprecipitación con carbonatos, óxidos de manganeso y oxihidróxidos de hierro muy amorfos ( $m_3$ ), mientras que la zeolita se encontraría fuertemente adsorbida al medio ( $m_2$ ).

En los cuatro tipos de tratamiento, el fraccionamiento se encuentra principalmente asociado a los pasos de: As fuertemente adsorbido al medio, ya sea por intercambio aniónico en los sitios de sorción de As o complejoado por óxidos de hierro ( $m_2$ ), As coprecipitado con carbonatos, óxidos de manganeso y oxihidróxidos de hierro muy amorfos ( $m_3$ ) y oxihidróxidos de hierro y aluminio amorfos ( $m_4$ ). La suma de los pasos  $m_2$ ,  $m_3$  y  $m_4$ , resulta en promedio igual a  $96\pm 3\%$  del total de As acumulado en los SEP y sólo la suma de  $m_2$  y  $m_3$  corresponde en promedio a  $88\pm 3\%$  del total. Sumando las demás asociaciones: arsénico débilmente adsorbido ( $m_1$ ), formas cristalinas de coprecipitación de As con oxihidróxidos de hierro ( $m_5$ ) y sulfuros cristalinos ( $m_7$ ), resultan en promedio menores a 3%.

Los resultados de acumulación de los SEP de Keon muestran que las concentraciones de As en los sustratos y vegetación, tanto de piedra caliza como zeolita, son decrecientes respecto a la longitud, es decir, el principal sumidero de las celdas de caliza se encuentra en el sector de la entrada, el cual es mayor en un orden de magnitud respecto a las concentraciones del sector de la mitad y tres ordenes de magnitud mayor si se compara con las concentraciones obtenidas en el sector de la salida. En el caso de las celdas de zeolita el principal sumidero es la entrada, siendo tres ordenes de magnitud mayor respecto a los sectores de la mitad y salida. Por lo tanto, los procesos fisicoquímicos involucrados en la retención y acumulación de As tales como adsorción al medio, coprecipitación y absorción que ocurre principalmente en la zona de raíces, se logran llevar a cabo mayoritariamente en el primer tramo de las celdas. Luego, sería deseable que cuando el sector de la entrada viese sobrepasada su capacidad de acumulación de contaminantes, actúen con mayor protagonismo los demás sectores a lo largo de las celdas (mitad y salida), lo cual podría o no cumplirse.

Si se toman como referencias a las celdas de caliza vegetada (CV02), zeolita vegetada (ZV06), caliza sin vegetación (CSV08) y zeolita sin vegetación (ZSV12) para estimar el fraccionamiento de las asociaciones de As según tipo de tratamiento, los tratamientos de zeolita, no presentan mayores diferencias entre celdas vegetadas y sin vegetación. En promedio, el mayor porcentaje de acumulación es la fase de As asociada a una fuerte adsorción al medio, por intercambio aniónico en los sitios de sorción de As ( $m_2$ ), en promedio (ZV-ZSV) a  $79\pm 3\%$ . El paso asociado a la coprecipitación de As con oxihidróxidos de hierro muy amorfos corresponde en promedio a  $12\pm 2\%$ , mientras que la coprecipitación con oxihidróxidos de hierro amorfos alcanza un  $6\pm 2\%$ . En el caso de las celdas de caliza, el denominador común del fraccionamiento de As, resulta ser la interacción con el Fe, pues  $m_3$  en parte se puede explicar por la coprecipitación oxihidróxidos de hierro muy amorfos,  $m_4$  por coprecipitación de oxihidróxidos de hierro amorfos y a su vez  $m_2$ , por la fracción de As fuertemente adsorbido al medio, probablemente adsorbida por óxidos de hierro. En promedio (CV-CSV) en la entrada superficial (E0) las fracciones de  $m_2$ ,  $m_3$  y  $m_4$  son iguales a  $50\pm 4\%$ ,  $46\pm 2\%$  y  $2\pm 1\%$ , respectivamente. En profundidad (E2),  $m_2$  disminuye a  $21\pm 3\%$  y mientras que las fracciones de  $m_3$  y  $m_4$  aumentan a  $63\pm 7\%$  y  $15\pm 6\%$ , respectivamente. Por otro lado, en la mitad superficial (M0) en promedio (CV-CSV) se obtiene una fracción predominante de  $m_3$  igual a  $73\pm 13\%$ , mientras que  $m_2$  y  $m_4$  resultan  $17\pm 9\%$  y  $10\pm 4\%$ . Luego, realizando promedios en ambos sectores (E y M) y entre estos (E-M) la mayor asociación de As es la coprecipitada con carbonatos, óxidos de manganeso y oxihidróxidos de hierro muy amorfos (E:  $53\pm 9\%$ , M:  $49\pm 29\%$  y E-M:  $52\pm 19\%$ ), seguida de la fracción de As fuertemente adsorbido al medio, probablemente complexado por óxidos de hierro (E:  $33\pm 16\%$ , M:  $37\pm 25\%$  y E-M:  $35\pm 19\%$ ) y la coprecipitación de oxihidróxidos de hierro amorfos (E:  $12\pm 10\%$ , M:  $6\pm 5\%$  y E-M:  $9\pm 8\%$ ).

## 5.2 Efecto de la vegetación

El comportamiento de las celdas vegetadas y sin vegetación con *Phragmites australis* fue similar. Si bien las digestiones totales del humedal de caliza (CV02) resultó ser mayor que la celda de control (CSV08), Figura 4.24, esto se puede deber al volumen tratado, Figura 4.1 o a un rol indirecto de la vegetación que proporcione condiciones favorables para la retención de As en el humedal, tales como aporte de materia orgánica, ambientes oxidantes/reductores o proliferación de microorganismos. Por otro lado, para generar la descomposición de materia orgánica, en particular de las raíces de la planta, y de esta forma aumentar la preponderancia de la vegetación en la remoción de contaminantes, se podría requerir de un período de operación mayor a las 57 semanas que duró este proyecto (Singhakant *et al.*, 2009). Sin embargo, en Fuentealba (2017), se señala que ante la presencia de vegetación, principalmente raíces, se genera una menor resistencia al flujo, formándose verdaderas canalizaciones, produciendo un aumento en la velocidad y por consiguiente una disminución del tiempo de retención. Esto podría ser perjudicial para la remoción de contaminantes, dado que se disminuiría el tiempo de interacción (contacto) con el sustrato.

En base a los análisis realizados a las raíces y hojas de las plantas, se concluye que tanto para el As como el Fe, la planta se comporta como exclusora, mientras que para el caso del boro como acumuladora, lo cual podría explicar los porcentajes de remoción de B (Tabla 4.4). Se cree que en este sistema la vegetación está principalmente ligada a reacciones ácidas y formación de *iron plaque* de oxihidróxidos de hierro en la rizósfera.

### 5.3 Principales mecanismos de remoción del sistema

En la Figura 4.36 se plantea un esquema en donde se identifican, lo que se creen, los principales mecanismos de remoción de As. Este esquema puede ser validado parcialmente por los resultados experimentales que se obtuvieron en el SEP de Keon y mediciones de concentración en el afluente y parámetros *in situ*. Se destaca la importancia del medio de soporte el cual impondrá condiciones de pH cercanos al neutro, en el caso de caliza y para zeolitas cercano a ZV: 3,6 y ZSV: 4, en promedio. Luego, en base a los SEP en el caso de calizas predominaría la coprecipitación de Fe(III) con As(V), mientras que en el caso de las zeolitas (ZV y ZSV) la adsorción al medio ya sea en el aluminosilicato o adsorción previa a oxihidróxidos de hierro, el cual después puede ser capturado por sitios de sorción de la zeolita.

La gran capacidad buffer de las celdas de caliza permite que muchos metales precipiten, dentro de los cuales se encuentra el Mn(II,III), el cual tiene la capacidad de oxidar al As(III) a As(V). Visualmente se apreció un cambio importante, correspondiente a manchas de oxihidróxidos de Fe, que en el caso de los tratamientos de caliza vegetada, pueden en parte corresponder a la formación de *iron plaque*, en la zona de la rizósfera, permitiendo coprecipitar tales como el Pb, As, Al, Zn y además con la posibilidad de sorberlos.

En el caso de las celdas con caliza, las celdas fluctúan en pH más ácidos, sin perder la capacidad de adsorción al medio (incluso para algunos aluminio silicatos o oxihidróxidos de hierro la adsorción es máxima para pH en torno a 4). Destaca que en estos tipos de tratamiento si se observó una diferencia en el pH de las vegetadas (ZV) respecto las sin vegetación (ZSV), siendo menor en el caso de las ZV. Esto se puede atribuir a actividades ácidas en la zona de la rizósfera. Lo anterior puede en algunas casos mejorar la capacidad de adsorción, pero cuando ya los pH de por sí son ácidos y se siguen acidificando, en general se llega a condiciones en donde los metales están disueltos. Luego, en el caso de las ZV, se considera que es un mal indicador, pues a pH bajos ( $\approx 3$ ), en particular, el Fe se encuentra en su fase corrosiva. Esto último, se respalda en base a lo observado en la Figura 4.22. Luego, dado que se considera que la presencia de Fe es el principal agente de la remoción de As en el sistema de humedales, se piensa que los primeros candidatos en obtener concentraciones de As más similares a las del agua de entrada son los tratamientos de zeolita vegetada.

# Capítulo 6

## Recomendaciones

En cuanto al muestreo de suelos, se puede mejorar en las condiciones en que se realizan las extracciones, de manera de representar de mejor forma las condiciones naturales, físicas, químicas y biológicas que existen durante la fase de operación de los humedales, en particular de las condiciones óxido-reductoras que existieron durante la operación. Por lo cual, se recomienda en lo posible realizar el muestreo de suelo inmediatamente después que se haya detenido la fase de operación y se hayan drenado las celdas del sistema. Así mismo se puede complementar el estudio con análisis de difracción de rayos X (XRD) para identificar las posibles fases cristalinas de As y Fe, espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) para el estudio del estado de oxidación del As y Fe y microscopía electrónicos de barrido/espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (SEM/EDS) para determinar la asociación, tamaño de partícula, morfología y composición del As y Fe. Por otro lado, se puede avanzar en lograr las condiciones para cuantificar algunas asociaciones de As como, por ejemplo, la ligada a ácido sulfhídrico volátil (AVS), la cual requiere de algunos equipos específicos que logren mantener muestras a  $-30^{\circ}\text{C}$  y la posibilidad de disparar nitrógeno al sobrenadante.

Una de las fallas experimentales más recurrentes fueron las filtraciones de las celdas construidas con acrílico. Para solucionar esto, se recomienda el uso de celdas que sean de una sola pieza de manera de evitar uniones, las que son propensas a ocasionar filtraciones, o en su defecto poner especial énfasis en reforzar las juntas de las celdas, tal como se logró en la reconstrucción de la celda de zeolita ZSV11. Así mismo, se debería generar una forma de mantención de los sistemas de tratamiento, permitiendo el reemplazo de la sección sedimentadora y de los sustratos, sobre todo en la sección de la entrada que es la zona que tiende a acumular los contaminantes en un primer período de operación. También, se debe tener en cuenta la mantención de los tubos de desagüe y las mangueras que los conectan a recipientes de acumulación de agua de salida, los cuales se deben mantener libres de acumulación de material sólido, evitando así que éstos se tapen. En caso que estos elementos se obstruyan se corre el riesgo de que el nivel de agua suba y que esto genere un flujo superficial en el humedal, afectando así la calidad de agua de salida (Sección 4.1.13).

Se debe intentar mitigar los efectos de evapotranspiración (ET) para que los contaminantes no se hiperconcentren. La ET también influye directamente en el tiempo de retención (TR). La ET en promedio resultó 3,2 mm/d, sin mayor variación producto de la vegetación y que generó un aumento en el tiempo de retención de 18 h y 21 h, calculados utilizando los TR nominales: 7,5 d y 9 d, en las celdas de caliza y zeolita, respectivamente.

Es decir, un aumento en el tiempo de contacto entre el agua a tratar y los componentes del humedal, lo que puede haber ocasionado variaciones en la acumulación de contaminantes en el medio.

La radiación solar resultó ser determinante en el rendimiento del sistema, pues las celdas más expuestas (caliza vegetada CV01 y caliza sin vegetación CSV07), emplazadas en el sector oriente de la instalación, tuvieron una menor eficacia en la remoción de contaminantes de Fe, Al, As y Pb, respecto a sus réplicas. Luego, resulta fundamental que todas las celdas se encuentren cubiertas de la radiación solar bajo techo. Esto influyó en el cálculo del máximo de masa que se puede tratar de As (Sección 4.2.2), antes de efectuar una mantención al sistema de tratamiento, el que se hizo en base a la celda CSV07, por lo tanto, el valor de masa otorgado podría ser conservador.

Respecto a trabajos futuros, sería ideal acoplar un modelo numérico junto con el trabajo experimental. Llegar a una configuración o configuraciones de parámetros de diseño y operación que permita medir concentraciones en el tiempo de As y otros contaminantes, como por ejemplo Fe, Mn, Al en el agua efluente del sistema, en función de distintas variables termodinámicas, como actividad de los reactantes y temperatura. Dichos resultados experimentales luego se podrían usar para calibrar modelo geoquímico que sea capaz de representar las principales reacciones físicas, químicas y biológicas que ocurren en el proceso, resolviendo las ecuaciones de equilibrio precipitación/disolución, sorción, coprecipitación, que representen a los contaminantes que se quieran modelar, en este caso sistemas acoplados entre distintas especiaciones de As, Fe, S, Al, etc. Para dilucidar los principales mecanismos de remoción que ocurren dentro del humedal y/o validar parte de lo que los resultados experimentales.

# Bibliografía

- APHA-AWWA-WEF (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association, Washington, DC, 21 ed.
- ARROYO, P., ANSOLA, G. & DE MIERA, L. E. S. (2013). Effects of substrate, vegetation and flow on arsenic and zinc removal efficiency and microbial diversity in constructed wetlands. *Ecological engineering* **51**, 95–103.
- ATSDR (2007). *Resumen de Salud Pública: Arsénico CAS: 7440-38-2*. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, División de Toxicología y Medicina Ambiental.
- BAKER, A. J. (1981). Accumulators and excluders-strategies in the response of plants to heavy metals. *Journal of plant nutrition* **3**(1-4), 643–654.
- BISSON, M. & FRIMMEL, F. H. (2003). Arsenic—a review. part ii: oxidation of arsenic and its removal in water treatment. *Acta hydrochimica et hydrobiologica* **31**(2), 97–107.
- BORGOÑO, J. M., VICENT, P., VENTURÍNO, H. & INFANTE, A. (1977). Arsenic in the drinking water of the city of antofagasta: epidemiological and clinical study before and after the installation of a treatment plant. *Environmental Health Perspectives* **19**, 103–105.
- 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.
- BUGUEÑO, M. P., ACEVEDO, S. E., BONILLA, C. A., PIZARRO, G. E. & PASTEN, P. A. (2014). Differential arsenic binding in the sediments of two sites in chile's lower loa river basin. *Science of the Total Environment* **466**, 387–396.
- BUNDSCHUH, J., LITTER, M. I., PARVEZ, F., ROMÁN-ROSS, G., NICOLLI, H. B., JEAN, J.-S., LIU, C.-W., LOPEZ, D., ARMIENTA, M. A., GUILHERME, L. R. *et al.* (2012). One century of arsenic exposure in latin america: a review of history and occurrence from 14 countries. *Science of the Total Environment* **429**, 2–35.
- CÁCERES VALENCIA, A. *et al.* (1999). Arsénico, normativas y efectos en la salud. In: *Congreso Chileno de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, 13. AIDIS.

- CARAVATI, E. M. (1988). Acute hydrofluoric acid exposure. *The American journal of emergency medicine* **6**(2), 143–150.
- CAROTENUTO, M., LOFRANO, G. & SHARMA, S. K. (2014). Arsenic contamination: An overview. *Heavy Metals In Water: Presence, Removal and Safety* , 86.
- 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), 139–166.
- CHUTIA, P., KATO, S., KOJIMA, T. & SATOKAWA, S. (2009). Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites. *Journal of Hazardous Materials* **162**(1), 440–447.
- COLELLA, C. (1996). Ion exchange equilibria in zeolite minerals. *Mineralium Deposita* **31**(6), 554–562.
- COLELLA, C. (1999). Natural zeolites in environmentally friendly processes and applications. In: *Studies in surface science and catalysis*, vol. 125. Elsevier, pp. 641–655.
- COOPER, P. F., JOB, G., GREEN, M. & SHUTES, R. (1996). *Reed beds and constructed wetlands for wastewater treatment*. Water Research Centre Swindon, UK.
- CRITES, R. W., MIDDLEBROOKS, E. J. & BASTIAN, R. K. (2006). *Natural wastewater treatment systems*. CRC Press, Boca Raton, FL.
- DATAR, R. V. & ROSÉN, C.-G. (1993). Cell and cell debris removal: Centrifugation and crossflow filtration. *Biotechnology: Bioprocessing* **3**, 469–503.
- DELGADO, C. (2017). *Estudio experimental del rendimiento de nuevas membranas de osmosis inversa con capacidad antibioincrustante en la desalinización de agua utilizando una planta piloto*. Universidad de Chile.
- 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 & DICTUC S.A., Santiago, Chile.
- DIXIT, S. & HERING, J. G. (2003). Comparison of arsenic (v) and arsenic (iii) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. *Environmental science & technology* **37**(18), 4182–4189.
- DS609 (1998). *Norma de Emisión para la Regulación de Contaminantes Asociados a las Descargas de Residuos Industriales Líquidos a Sistemas de Alcantarillado*. Ministerio de Obras Públicas, Chile.
- ECHEVERRÍA, P. (2018). *Remoción de arsénico y otros contaminantes utilizando humedales construidos de flujo subsuperficial horizontal: efecto del tipo de medio de soporte y la presencia de vegetación*. Memoria para optar al título de Ingeniero Civil. Universidad de Chile.

- EPA, U. (2007). Method 3051a (sw-846): Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, and oils, revision 1. *Washington, DC* .
- FAO (2006). *Evapotranspiración del cultivo: guías para la determinación de los requerimientos de agua de los cultivos*, vol. 56. Food & Agriculture Organization.
- FERRECCIO, C. & SANCHA, A. M. (2006). Arsenic exposure and its impact on health in Chile. *Journal of Health, Population and Nutrition* , 164–175.
- 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.
- 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*.
- GLEYZES, C., TELLIER, S. & ASTRUC, M. (2002). Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **21**(6-7), 451–467.
- GLEYZES, C., TELLIER, S., SABRIER, R. & ASTRUC, M. (2001). Arsenic characterisation in industrial soils by chemical extractions. *Environmental technology* **22**(1), 27–38.
- GORBY, M. S. (1988). Arsenic poisoning. *Western Journal of Medicine* **149**(3), 308.
- GUERRA, P., GONZALEZ, C., ESCAURIAZA, C., PIZARRO, G. & PASTEN, P. (2016). Incomplete mixing in the fate and transport of arsenic at a river affected by acid drainage. *Water, Air, & Soil Pollution* **227**(3), 1–20.
- HE, W. & YONGFENG, J. (2009). Bioaccumulation of heavy metals by phragmites australis cultivated in synthesized substrates. *Journal of Environmental Sciences* **21**(10), 1409–1414.
- HENKE, K. (2009). *Arsenic: environmental chemistry, health threats and waste treatment*. John Wiley & Sons.
- HENRY, D. (2015). *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 artificiales. Memoria para optar al título de Ingeniera Civil*. Universidad de Chile.
- HERING, J. G., KATSOYIANNIS, I. A., THEODULOZ, G. A., BERG, M. & HUG, S. J. (2017). *Arsenic removal from drinking water: Experiences with technologies and constraints in practice*. Ph.D. thesis, American Society of Civil Engineers.

- JAIN, C. & SINGH, R. (2012). Technological options for the removal of arsenic with special reference to south east asia. *Journal of Environmental Management* **107**, 1–18.
- 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. (1996). *Treatment wetlands*. CRC.
- KADLEC, R. & WALLACE, S. (2008). *Treatment Wetlands, 2nd*.
- KEON, N., SWARTZ, C., BRABANDER, D., HARVEY, C. & HEMOND, H. (2001). Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments. *Environmental Science & Technology* **35**(13), 2778–2784.
- KIRKPATRICK, J., ENION, D. & BURD, D. (1995). Hydrofluoric acid burns: a review. *Burns* **21**(7), 483–493.
- 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.
- KLEIN, C. & HURLBUT, C. S. (1996). *Manual de mineralogía*, vol. 2. Reverté.
- KRÖPFELOVÁ, L., VYMAZAL, J., ŠVEHLA, J. & ŠTÍCHOVÁ, J. (2009). Removal of trace elements in three horizontal sub-surface flow constructed wetlands in the czech republic. *Environmental Pollution* **157**(4), 1186–1194.
- 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.
- LITTER, M. I., ALARCÓN-HERRERA, M. T., ARENAS, M. J., ARMIENTA, M. A., AVILÉS, M., CÁCERES, R. E., CIPRIANI, H. N., CORNEJO, L., DIAS, L. E., CIRELLI, A. F. *et al.* (2012). Small-scale and household methods to remove arsenic from water for drinking purposes in latin america. *Science of the Total Environment* **429**, 107–122.
- LIU, G. & CAI, Y. (2007). Arsenic speciation in soils: an analytical challenge for understanding arsenic biogeochemistry. *Developments in environmental science* **5**, 685–708.
- LIZAMA, K., FLETCHER, T. & SUN, G. (2011a). Enhancing the removal of arsenic, boron and heavy metals in subsurface flow constructed wetlands using different supporting media. *Water Science and Technology* **63**(11), 2612–2618.
- LIZAMA, K., FLETCHER, T. D. & SUN, G. (2011b). 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.
- LIZAMA ALLENDE, 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-ALLENDE, K., HENRY-PINILLA, D. & DIAZ-DROGUETT, D. (2017). Removal of arsenic and iron from acidic water using zeolite and limestone: batch and column studies. *Water, Air, & Soil Pollution* **228**(8), 275.
- MANDAL, B. K. & SUZUKI, K. T. (2002). Arsenic round the world: a review. *Talanta* **58**(1), 201–235.
- MARCHAND, L., MENCH, M., JACOB, D. & OTTE, M. (2010). Metal and metalloid removal in constructed wetlands, with emphasis on the importance of plants and standardized measurements: a review. *Environmental pollution* **158**(12), 3447–3461.
- MAY, T. W. & WIEDMEYER, R. H. (1998). A table of polyatomic interferences in icp-ms. *Atomic Spectroscopy-Norwalk connecticut-* **19**, 150–155.
- MENG, X., KORFIATIS, G. P., BANG, S. & BANG, K. W. (2002). Combined effects of anions on arsenic removal by iron hydroxides. *Toxicology Letters* **133**(1), 103–111.
- MOHAN, D. & PITTMAN, C. U. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—a critical review. *Journal of hazardous materials* **142**(1), 1–53.
- MORALES, J. (2019). *Humedales construidos de flujo subsuperficial horizontal para remoción de arsénico y hierro: asociación y fraccionamiento en la fase sólida*. Memoria para optar al título de Ingeniero Civil. Universidad de Chile.
- MUCCI, A., RICHARD, L.-F., LUCOTTE, M. & GUIGNARD, C. (2000). The differential geochemical behavior of arsenic and phosphorus in the water column and sediments of the saguenay fjord estuary, canada. *Aquatic Geochemistry* **6**(3), 293–324.
- NCh1333 (1987). *Norma chilena oficial NCh 1333 Of. 78, modificada en 1987, Requisitos de calidad del agua para diferentes usos*. Instituto Nacional de Normalización, Santiago.
- NCh409/1 (2005). *Norma chilena oficial NCh 409/1. Of 2005 calidad y muestreo de agua potable*. Instituto Nacional de Normalización, Santiago.
- NGO, H., VIGNESWARAN, S., HU, J., THIRUNAVUKKARASU, O. & VIRARAGHAVAN, T. (2002). A comparison of conventional and non-conventional treatment technologies on arsenic removal from water. *Water Science and Technology: Water Supply* **2**(5-6), 119–125.

- NUTTALL, P. M., BOON, A. G. & ROWELL, M. R. (1997). *Review of the design and management of constructed wetlands*. Ciria.
- OLMOS-MÁRQUEZ, M. A., ALARCÓN-HERRERA, M. T. & MARTÍN-DOMÍNGUEZ, I. R. (2012). Performance of *eleocharis macrostachya* and its importance for arsenic retention in constructed wetlands. *Environmental Science and Pollution Research* **19**(3), 763–771.
- OMS (2011). *Guidelines for drinking-water quality*. Organización Mundial de la Salud, 4 ed.
- PITCHER, S., SLADE, R. & WARD, N. (2004). Heavy metal removal from motorway stormwater using zeolites. *Science of the Total Environment* **334**, 161–166.
- RAHMAN, K. Z., WIESSNER, A., KUSCHK, P., VAN AFFERDEN, M., MATTUSCH, J. & MÜLLER, R. A. (2011). Fate and distribution of arsenic in laboratory-scale subsurface horizontal-flow constructed wetlands treating an artificial wastewater. *Ecological Engineering* **37**(8), 1214–1224.
- RÁMILA, C. D., LEIVA, E. D., BONILLA, C. A., PASTÉN, P. A. & PIZARRO, G. E. (2015). Boron accumulation in *puccinellia frigida*, an extremely tolerant and promising species for boron phytoremediation. *Journal of Geochemical Exploration* **150**, 25–34.
- SAKADEVAN, K. & BAVOR, H. (1998). Phosphate adsorption characteristics of soils, slags and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems. *Water Research* **32**(2), 393–399.
- SAN MIGUEL, C. (2017). *Optimización de la remoción de boro usando humedales construidos de flujo subsuperficial: caso del río Azufre, Norte de Chile. Memoria para optar al título de Ingeniero Civil*. Universidad de Chile.
- SESHADRI, B., BOLAN, N. & NAIDU, R. (2015). Rhizosphere-induced heavy metal (loid) transformation in relation to bioavailability and remediation. *Journal of soil science and plant nutrition* **15**(2), 524–548.
- SHEORAN, A. & SHEORAN, V. (2006). Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: a critical review. *Minerals engineering* **19**(2), 105–116.
- SINGH, R., SINGH, S., PARIHAR, P., SINGH, V. P. & PRASAD, S. M. (2015). Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: a review. *Ecotoxicology and environmental safety* **112**, 247–270.
- SINGHAKANT, C., KOOTTATEP, T. & SATAYAVIVAD, J. (2009). Fractional analysis of arsenic in subsurface-flow constructed wetlands with different length to depth ratios. *Water Science and Technology* **60**(7), 1771–1778.
- SMEDLEY, P. & KINNIBURGH, D. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied geochemistry* **17**(5), 517–568.

- SMITH, A. H., LINGAS, E. O. & RAHMAN, M. (2000). Contamination of drinking-water by arsenic in bangladesh: a public health emergency. *Bulletin of the World Health Organization* **78**(9), 1093–1103.
- TEH, C. Y., BUDIMAN, P. M., SHAK, K. P. Y. & WU, T. Y. (2016). Recent advancement of coagulation–flocculation and its application in wastewater treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **55**(16), 4363–4389.
- TESSIER, A., CAMPBELL, P. G. & BISSON, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry* **51**(7), 844–851.
- TWIDWELL, L., ROBINS, R. & HOHN, J. (2005). The removal of arsenic from aqueous solution by coprecipitation with iron (iii). *Arsenic Metallurgy* , 3–24.
- USEPA (1996). *3050B Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils 1.0 Scope and Application*.
- USEPA (2007). *Method 3051A microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils*, vol. 111.
- VARGAS, M. (2018). *Humedales contruidos 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*. Universidad de Chile.
- VYMAZAL, J. (2009). The use constructed wetlands with horizontal sub-surface flow for various types of wastewater. *Ecological engineering* **35**(1), 1–17.
- WANG, J. W., BEJAN, D. & BUNCE, N. J. (2003). Removal of arsenic from synthetic acid mine drainage by electrochemical ph adjustment and coprecipitation with iron hydroxide. *Environmental science & technology* **37**(19), 4500–4506.
- YALCUK, A. & UGURLU, A. (2009). Comparison of horizontal and vertical constructed wetland systems for landfill leachate treatment. *Bioresource technology* **100**(9), 2521–2526.
- YEH, T. (2008). Removal of metals in constructed wetlands: review. *Practice periodical of hazardous, toxic, and radioactive waste management* **12**(2), 96–101.
- ZADZAWKA, A., CARRASCO, M., DEMANET, R., FLORES, H., GREZ, R., MORA, M. & NEAMAN, A. (2007). Métodos de análisis de tejidos vegetales. vol. 4. INIA, pp. 61–63.

# Anexo

## Anexo A

Datos de concentraciones de elementos, compuestos y parámetros medidos del agua afluyente y efluente al sistema

Tabla A.1: Concentraciones en el afluente de As, Fe, B, Al, Mn, Zn y Pb en mg/l.

<b>Fecha</b>	<b>As</b>	<b>Fe</b>	<b>B</b>	<b>Al</b>	<b>Mn</b>	<b>Zn</b>	<b>Pb</b>
<b>25 de ago 2016</b>	3,49	116,70	21,84	60,94	12,54	12,52	0,71
<b>05 de sep 2016</b>	4,03	120,20	9,73	61,20	14,21	14,47	1,68
<b>12 de sep 2016</b>	3,94	119,10	10,33	59,49	13,61	13,96	1,33
<b>21 de sep 2016</b>	3,46	114,50	10,09	66,01	13,23	14,29	1,15
<b>03 de oct 2016</b>	1,72	70,80	3,58	59,00	10,86	10,98	0,99
<b>11 de oct 2016</b>	1,75	68,07	3,45	63,52	10,43	10,43	0,86
<b>17 de oct 2016</b>	1,85	61,00	3,67	56,55	10,54	10,41	0,85
<b>24 de oct 2016</b>	1,88	65,05	3,54	56,85	10,44	10,26	0,85
<b>02 de nov 2016</b>	1,87	60,43	3,62	52,20	10,37	10,18	0,71
<b>07 y 14 de nov 2016</b>	2,16	70,98	4,25	52,30	11,29	13,02	0,79
<b>21 y 28 de nov 2016</b>	2,20	63,08	4,27	57,77	11,41	13,50	0,94
<b>05 y 12 de dic 2016</b>	2,22	53,33	4,28	58,60	11,40	12,81	1,03
<b>19 y 26 de dic 2016, 03 y 09 de ene 2017</b>	2,07	49,97	3,86	64,25	10,49	12,04	0,89
<b>16 y 23 de ene 2017</b>	2,38	45,04	4,58	62,05	12,11	13,19	0,97
<b>30 ene y 6 feb 2017</b>	2,34	46,75	4,43	61,75	11,74	12,74	0,94
<b>26 abr y 02 may 2017</b>	3,61	51,94	4,06	61,37	10,36	11,63	1,06
<b>09, 16, 23 y 30 may 2017</b>	3,81	53,40	3,98	56,28	10,46	11,80	0,92
<b>06, 13 y 27 jun 2017</b>	3,78	49,68	3,54	58,23	10,40	11,76	0,81
<b>04, 11, 18 y 24 jul 2017</b>	3,78	40,68	4,63	58,37	10,33	11,24	0,87
<b>31 jul, 09 ago 2017, 14 ago y 06 sep 2017</b>	3,70	51,00	3,98	65,70	10,40	10,90	0,83
<b>12 y 17 oct 2017</b>	3,79	52,20	4,23	65,40	11,20	11,30	0,62
<b>24 oct, 03 y 09 de nov 2017</b>	3,52	48,70	4,14	65,10	10,50	11,50	1,01

Tabla A.2: Concentraciones de arsénico (mg/l), sin corrección efectuada.

	CV01	CV02	CV03	ZV04	ZV05	ZV06	CSV07	CSV08	CSV09	ZSV10	ZSV11	ZSV12
22/08/16	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
05/09/16	<	<	<	<	<	<	<	0,007	<	<	<	<
12/09/16	<	<	<	-	<	<	<	<	<	<	<	<
11/10/16	<	<	<	-	<	<	<	<	<	<	<	<
07/11/16	-	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
05/12/16	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
03/01/17	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	-
30/01/17	<	<	<	-	<	<	<	<	<	<	<	-
02/05/17	<	<	<	-	<	<	<	<	<	<	<	-
30/05/17	<	<	<	-	<	<	<	<	<	<	<	-
27/06/17	<	<	<	-	<	<	0,2	<	<	<	<	<
24/07/17	0,79	0,0023	0,0022	-	<	<	0,027	0,0031	0,0074	<	0,0049	<
06/09/17	0,71	<	<	-	<	<	<	<	<	<	<	<
17/10/17	-	<	0,085	-	<	-	<	<	0,06	<	<	<
09/11/17	<	<	<	-	<	-	<	<	-	<	<	<
<b>Promedio de mediciones sobre el LOD</b>	0,75	0,0023	0,044	-	-	-	0,11	0,0031	0,025	-	0,0049	-

-: Sin dato.

<: Menor a límite de detección.

Tabla A.3: Concentraciones de hierro (mg/l), sin corrección efectuada.

	CV01	CV02	CV03	ZV04	ZV05	ZV06	CSV07	CSV08	CSV09	ZSV10	ZSV11	ZSV12
22/08/16	<	18,622	0,03	<	<	<	1,718	<	<	<	<	<
05/09/16	0,046	10,79	1,038	<	<	<	2,71	<	<	<	—	0,064
12/09/16	0,59	28,62	14,914	0,176	—	<	—	<	<	<	—	<
11/10/16	0,42	3,28	0,69	—	0,71	0,63	1,07	0,67	1,41	0,22	—	0,3
07/11/16	—	0,16	<	0,2	0,07	0,08	—	<	<	0,03	—	0,12
05/12/16	<	0,3	<	0,13	1,0	0,32	—	<	<	0,12	—	0,11
03/01/17	<	0,41	<	<	0,03	0,1	—	<	<	<	—	—
30/01/17	<	0,22	<	—	0,07	0,27	<	0,26	<	<	—	—
02/05/17	<	<	<	—	<	0,25	0,05	<	<	0,01	—	—
30/05/17	<	<	<	—	<	10,26	1,18	<	<	0,05	—	—
27/06/17	1,8	<	<	—	0,1	15,55	5,57	<	<	<	0,08	0,04
24/07/17	16,46	< 0,036	< 0,036	—	2,19	26,98	0,92	< 0,036	< 0,036	< 0,036	0,16	0,13
06/09/17	16,4	< 0,004	< 0,004	—	6,08	26,2	0,66	< 0,004	< 0,004	0,14	0,18	0,13
17/10/17	—	0,072	1,42	—	9,8	—	< 0,004	< 0,004	< 0,004	0,78	0,54	0,37
09/11/17	0,057	0,184	< 0,004	—	10,2	—	< 0,004	0,051	—	1,98	1,62	1,12
<b>Promedio de mediciones sobre el LOD</b>	5,11	6,27	3,62	0,17	3,03	8,06	1,73	0,33	1,41	0,42	0,52	0,26

—: Sin dato.

<: Menor a límite de detección.

Tabla A.4: Concentraciones de boro (mg/l), sin corrección efectuada.

	<b>CV01</b>	<b>CV02</b>	<b>CV03</b>	<b>ZV04</b>	<b>ZV05</b>	<b>ZV06</b>	<b>CSV07</b>	<b>CSV08</b>	<b>CSV09</b>	<b>ZSV10</b>	<b>ZSV11</b>	<b>ZSV12</b>
<b>22/08/16</b>	26,46	26,8	25,64	23,04	22,9	16,22	24,46	26,96	24,18	18,8	11,65	18,192
<b>05/09/16</b>	21,36	21,96	23,32	25,84	21,5	21,26	21,72	19,764	24,58	24,44	—	23,32
<b>12/09/16</b>	12,61	11,33	11,62	12,37	—	13,2	—	11,02	12,01	12,43	—	12,7
<b>11/10/16</b>	6,89	6,31	6,84	—	6,82	9,21	7,74	6,55	6,45	7,09	—	8,95
<b>07/11/16</b>	—	4,58	5,32	6,47	5,08	5,97	—	5,04	4,79	5,07	—	6,45
<b>05/12/16</b>	5,33	5,49	4,96	5,83	5,04	5,57	—	5,04	5,44	5,07	—	5,2
<b>03/01/17</b>	5,12	4,72	4,67	5,06	4,45	4,79	—	5,09	4,87	5,01	—	—
<b>30/01/17</b>	5,34	4,8	4,84	—	4,43	4,68	6,03	5,61	5,26	5,62	—	—
<b>02/05/17</b>	3,72	4,8	4,62	—	2,89	3,59	4,61	4,38	4,51	4,09	—	—
<b>30/05/17</b>	4,49	4,62	4,7	—	3,76	3,57	4,51	4,72	3,84	4,74	—	—
<b>27/06/17</b>	4,23	4,06	3,84	—	3,29	3,44	3,91	3,71	3,55	3,34	3,47	4,32
<b>24/07/17</b>	4,43	4,2	4,34	—	3,67	3,88	4,48	4,15	4,4	3,76	3,87	3,9
<b>06/09/17</b>	4,33	4,2	4,32	—	3,93	3,96	4,52	4,29	4,24	4,02	4,05	3,91
<b>17/10/17</b>	—	4,4	4,71	—	4,61	—	4,82	4,67	4,48	4,87	4,19	4,57
<b>09/11/17</b>	5,8	4,78	4,64	—	4,63	—	5,13	5,19	—	5,28	4,28	4,35
<b>Promedio de mediciones sobre el LOD</b>	8,47	7,80	7,89	13,10	6,93	7,64	8,36	7,75	8,04	7,58	5,25	8,71

—: Sin dato.

Tabla A.5: Concentraciones de aluminio (mg/l), sin corrección efectuada.

	CV01	CV02	CV03	ZV04	ZV05	ZV06	CSV07	CSV08	CSV09	ZSV10	ZSV11	ZSV12
22/08/16	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
05/09/16	<	<	<	1,884	<	<	<	<	<	<	-	<
12/09/16	<	<	<	142,32	-	3,488	-	<	<	<	-	<
11/10/16	<	<	<	-	73,44	104,5	<	<	<	7,78	-	97
07/11/16	-	<	<	98,66	50,59	48,91	-	<	<	38,74	-	77,28
05/12/16	<	<	<	54,83	56,64	137,78	-	<	<	114,86	-	60,75
03/01/17	<	<	<	53,24	149,32	174,22	-	<	<	181,22	-	-
30/01/17	0,19	<	<	-	175,66	171,08	0,25	<	<	190,62	-	-
02/05/17	0,16	0,42	0,2	-	119,88	163,9	0,31	0,16	0,19	205,65	-	-
30/05/17	<	<	<	-	149,6	139,8	2,99	<	<	192,14	-	-
27/06/17	7,84	<	<	-	131,66	129,44	10,37	<	<	141,92	62,66	168,92
24/07/17	26,11	0,015	0,011	-	162	142	1,6	0,029	<	149	107,7	148,8
06/09/17	31,3	<	<	-	166	152	1,52	0,37	<	173	144	168
17/10/17	-	0,011	2,49	-	157	-	<	<	<	171	138	166
09/11/17	0,082	0,058	<	-	155	-	0,13	0,12	-	190	142	160
<b>Promedio de mediciones sobre el LOD</b>	10,9	0,1	0,9	70,2	128,9	124,3	2,5	0,2	0,2	146,3	118,9	130,8

-: Sin dato.

<: Menor a límite de detección.

Tabla A.6: Concentraciones de manganeso (mg/l), sin corrección efectuada.

	CV01	CV02	CV03	ZV04	ZV05	ZV06	CSV07	CSV08	CSV09	ZSV10	ZSV11	ZSV12
<b>22/08/16</b>	7,786	9,322	8,518	0,02	0,024	0,218	7,17	9,506	8,202	0,012	0,156	0,01
<b>05/09/16</b>	11,104	12,678	12,408	25,29	15,786	7,266	10,446	10,722	11,75	5,956	—	3,914
<b>12/09/16</b>	11,94	13,084	11,716	20,35	—	8,758	—	9,846	12,801	8,682	—	16,4
<b>11/10/16</b>	10,53	9,74	11,38	—	11,14	16,44	11,08	9,64	11,33	12,98	—	13,42
<b>07/11/16</b>	—	7,68	9,1	14,52	13,43	24,25	—	8,46	9,51	15,22	—	23,47
<b>05/12/16</b>	8,45	8,84	10,56	11,25	20,8	21,9	—	10,73	14,47	16,13	—	22,19
<b>03/01/17</b>	8,08	7,53	9,63	20,69	18,27	16,31	—	9,62	12,1	16,26	—	—
<b>30/01/17</b>	5,79	7,32	8,51	—	15,05	13,45	5,97	6,75	5,85	17,16	—	—
<b>02/05/17</b>	0,14	7,93	7,11	—	14,82	13,45	4,5	1,18	14,04	14,9	—	—
<b>30/05/17</b>	9,13	7,77	9,44	—	11,83	11,88	5,26	1,78	7,26	19,38	—	—
<b>27/06/17</b>	9,41	6,42	6,67	—	10,1	10,48	6,78	1,2	9,96	11,08	13,81	14,09
<b>24/07/17</b>	8,25	6,56	7,11	—	12,41	11,66	2,68	0,26	11,87	11,93	13,64	12,68
<b>06/09/17</b>	6,68	4,92	3,5	—	13,5	12,06	1,82	0,67	11	13	13,5	12,1
<b>17/10/17</b>	—	4,66	4,76	—	13,9	—	2,31	1,19	11,6	13,5	12,6	13,1
<b>09/11/17</b>	0,12	3,08	4,02	—	13,6	—	5,99	6,43	—	14,7	13	12,4
<b>Promedio de mediciones sobre el LOD</b>	7,5	7,8	8,3	15,4	13,2	12,9	5,8	5,9	10,8	12,7	11,1	13,1

—: Sin dato.

Tabla A.7: Concentraciones de zinc (mg/l), sin corrección efectuada.

	CV01	CV02	CV03	ZV04	ZV05	ZV06	CSV07	CSV08	CSV09	ZSV10	ZSV11	ZSV12
22/08/16	4,422	<	5,02	<	<	<	1,16	5,576	4,922	<	0,084	<
05/09/16	8,108	<	9,348	13,798	7,196	2,918	6,435	7,852	5,41	0,8	—	0,02
12/09/16	7,81	0,042	7,992	9,53	—	3,818	—	6,742	9,445	2,824	—	3,348
11/10/16	5,81	<	6,08	—	5,09	5,72	5,83	5,75	7,3	6,23	—	6,28
07/11/16	—	0,01	4,91	6,34	5,27	12,57	—	4,79	5,43	8,61	—	11,63
05/12/16	5,4	<	8,13	5,73	14,87	15,45	—	9,25	12,23	13,23	—	13,15
03/01/17	6,61	<	6,32	10,33	10,36	9,68	—	7,32	8,28	11,39	—	—
30/01/17	4,38	0,1	4,98	—	8,94	8,44	7,26	8,41	4,07	11,89	—	—
02/05/17	2,66	17,69	10,86	—	7,46	9,92	9,12	8,91	10,47	12,5	—	—
30/05/17	11,33	17,57	14,2	—	11,54	11,21	11,72	10,85	5,09	14,33	—	—
27/06/17	11,65	14,77	10,15	—	9,66	10,08	11,15	6,96	7,68	10,18	7,87	11,87
24/07/17	10,4	13,84	10,18	—	10,21	10,35	8,48	7,49	9,95	10,26	8,82	10,6
06/09/17	8,88	11,2	8,11	—	10,5	10,44	6,54	5,71	8,93	11	10,3	10,4
17/10/17	—	7,25	8,27	—	10,6	—	6,94	6,83	8,09	11,5	9,43	10,3
09/11/17	0,15	6,79	7,34	—	10,2	—	9,0	10,1	—	12,1	10,1	10,2
<b>Promedio de mediciones sobre el LOD</b>	6,7	8,9	8,1	9,1	9,4	9,2	7,6	7,5	7,7	9,8	7,8	8,8

—: Sin dato.

<: Menor a límite de detección.

Tabla A.8: Concentraciones de plomo (mg/l), sin corrección efectuada.

	CV01	CV02	CV03	ZV04	ZV05	ZV06	CSV07	CSV08	CSV09	ZSV10	ZSV11	ZSV12
22/08/16	<	<	<	<	<	<	<	0,188	<	0,08	0,086	<
05/09/16	<	<	<	0,2	<	<	<	<	<	<	-	0,072
12/09/16	<	<	<	<	-	<	-	<	<	<	-	<
11/10/16	<	<	<	-	<	<	<	<	<	<	-	<
07/11/16	-	<	<	<	<	<	-	<	<	<	-	<
05/12/16	<	<	<	<	<	<	-	<	<	<	-	<
03/01/17	<	<	<	<	<	<	-	<	<	<	-	-
30/01/17	<	<	<	-	<	<	<	<	<	<	-	-
02/05/17	<	<	<	-	<	<	<	<	<	<	-	-
30/05/17	<	<	<	-	<	<	<	<	<	<	-	-
27/06/17	<	<	<	-	<	<	<	<	<	<	<	<
24/07/17	0,32	<	<	-	0,0056	<	0,022	<	<	<	<	<
06/09/17	0,31	<	<	-	<	<	<	<	<	<	<	<
17/10/17	-	<	<	-	<	-	<	<	<	<	<	<
09/11/17	<	<	<	-	<	-	<	<	-	<	<	<
<b>Promedio de mediciones sobre el LOD</b>	0,3	-	-	0,2	0,0056	-	0,022	0,2	-	0,08	0,086	0,072

-: Sin dato.

<: Menor a límite de detección.

Tabla A.9: Concentraciones de sodio, potasio, calcio y magnesio (mg/l) en el afluente, medidas los días 22/08, 05/09, 12/09, 21/09, 03/10 y 11/10 de 2016.

<b>Fecha</b>	<b>Na<sup>+</sup></b>	<b>K<sup>+</sup></b>	<b>Ca<sup>+2</sup></b>	<b>Mg<sup>+2</sup></b>
<b>22/08/16</b>	382,70	72,34	296,50	130,50
<b>05/09/16</b>	321,30	72,39	326,80	132,60
<b>12/09/16</b>	365,80	71,37	324,60	130,90
<b>21/09/16</b>	368,50	72,40	288,10	131,60
<b>03/10/16</b>	334,80	70,45	271,00	123,00
<b>11/10/16</b>	341,00	37,84	256,70	124,40

Tabla A.10: Concentraciones de sodio, potasio, calcio y magnesio (mg/l), sin corrección medidas los días 22/08, 05/09, 12/09 y 11/10 de 2016.

		CV01: Caliza Veg, Réplica 1			CV02: Caliza Veg, Réplica 2			CV03: Caliza Veg, Réplica 3					
		22/08/16	05/09/16	12/09/16	11/10/16	22/08/16	05/09/16	12/09/16	11/10/16	22/08/16	05/09/16	12/09/16	11/10/16
Na <sup>+</sup>		363,7	390,4	354,1	-	368,07	382,9	330,75	-	367,7	378,92	337,72	-
K <sup>+</sup>		61,25	69,64	71,28	-	64,49	71,43	69,72	-	58,7	67,37	69,05	-
Ca <sup>+2</sup>		1014	1117	1077,5	-	808	1201	1124,5	-	1056,5	1109,5	1079	-
Mg <sup>+2</sup>		140	151,8	156,67	-	144,5	151,42	153,57	-	141,2	149,57	152,42	-
		ZV04: Caliza Veg, Réplica 1			ZV05: Caliza Veg, Réplica 2			ZV07: Caliza Veg, Réplica 3					
		22/08/16	05/09/16	12/09/16	11/10/16	22/08/16	05/09/16	12/09/16	11/10/16	22/08/16	05/09/16	12/09/16	11/10/16
Na <sup>+</sup>		116,97	229,825	208,55	-	81,6	101,14	-	196,5	53,69	73,83	110,05	243
K <sup>+</sup>		4,266	8,848	9,194	-	2,796	3,43	-	5,66	2,483	3,208	5,938	7,72
Ca <sup>+2</sup>		1102,5	889	964,5	-	964,5	1012	-	884	1194	1115,5	986	893
Mg <sup>+2</sup>		158,37	216,575	175,5	-	195,2	218,8	-	183	153,8	190,96	177,95	211
		CSV08: Caliza Veg, Réplica 1			CSV09: Caliza Veg, Réplica 2			CSV09: Caliza Veg, Réplica 2					
		22/08/16	05/09/16	12/09/16	11/10/16	22/08/16	05/09/16	12/09/16	11/10/16	22/08/16	05/09/16	12/09/16	11/10/16
Na <sup>+</sup>		366,05	405,5	-	-	370,6	376,32	344,9	-	353,9	385,3	350,42	-
K <sup>+</sup>		57,84	73,3	-	-	63,67	70,455	72,14	-	52,73	70,05	73,89	-
Ca <sup>+2</sup>		1427	1133	-	-	1087,5	1179	1108	-	1079	1040,5	1032	-
Mg <sup>+2</sup>		140,7	158,85	-	-	147,3	151	157,25	-	126,1	150,12	156,17	-
		ZSV10: Caliza Veg, Réplica 1			ZSV11: Caliza Veg, Réplica 2			ZSV12: Caliza Veg, Réplica 3					
		22/08/16	05/09/16	12/09/16	11/10/16	22/08/16	05/09/16	12/09/16	11/10/16	22/08/16	05/09/16	12/09/16	11/10/16
Na <sup>+</sup>		184,07	247,4	280,82	272,1	102,6	-	-	-	81,04	71,72	99,7	197,3
K <sup>+</sup>		5,888	8,306	7,602	8,08	3,774	-	-	-	3,306	3,386	5,106	6,32
Ca <sup>+2</sup>		1219	1167,5	1089	939	906,5	-	-	-	1195,5	1167,5	1257	894
Mg <sup>+2</sup>		148,9	163,17	176,35	201	175,4	-	-	-	205,1	206,57	219,9	217

-: Sin dato.

Tabla A.11: Mediciones de parámetros *in situ* y sulfato en el afluente durante el Primer Periodo.

Fecha	pH (-)	Pot. Redox (mV)	Conduc. (mS/cm)	SDT (g/l)	Turb. (UNT)	Dur. (mg/l) <sup>1</sup>	Sulf. (mg/l)
22/08/16	1,70	–	14,89	7,57	1,70	1500	–
05/09/16	1,70	–	14,83	7,41	0,77	1550	–
12/09/16	1,70	620,00	14,67	7,35	0,55	1675	–
21/09/16	1,40	622,40	14,51	7,27	0,83	1425	–
30/09/16	1,30	614,50	16,04	7,94	0,61	1500	3400
03/10/16	1,70	658,20	9,26	4,52	1,00	1450	2100
11/10/16	1,80	635,20	9,11	4,63	0,90	1400	1800
17/10/16	1,90	678,00	8,35	4,18	0,72	1600	2700
24/10/16	1,90	619,60	8,13	4,20	1,02	1750	2000
02/11/16	1,90	642,90	8,58	4,23	0,60	1450	1700
07/11/16	2,00	625,50	8,09	4,05	0,80	1850	2500
14/11/16	1,90	617,80	7,68	3,83	0,80	1400	1700
21/11/16	2,00	690,20	7,83	3,95	1,00	1350	1600
28/11/16	2,00	631,20	9,00	4,19	1,05	1650	1800
05/12/16	2,00	668,50	7,71	3,88	1,00	1800	1800
12/12/16	2,00	642,60	7,95	3,93	0,90	1450	3400
21/12/16	2,00	637,50	7,67	3,88	1,60	1700	2200
26/12/16	2,00	666,30	7,89	3,93	1,38	1350	1900
03/01/17	2,20	626,90	7,67	3,83	1,05	1350	2000
09/01/17	2,10	653,00	7,63	3,80	0,83	1350	2200
16/01/17	2,20	639,50	7,69	3,80	0,90	1350	1800
23/01/17	2,10	606,70	7,78	3,90	0,45	1400	2000
30/01/17	2,20	629,50	7,52	3,72	1,15	1350	2000
06/02/17	2,20	645,10	7,59	3,77	1,20	1450	2000
13/02/17	2,10	639,20	7,72	3,90	0,70	1500	2000
17/02/17	1,80	620,10	7,79	3,87	0,50	1250	2400

1: La dureza (Dur.) se encuentran en mg de CaCO<sub>3</sub>/l.

–: Sin dato.

Tabla A.12: Mediciones de parámetros *in situ* y sulfato en el afluente durante el Segundo Periodo (continuación Tabla A.11).

Fecha	pH (-)	Pot. Redox (mV)	Conduc. (mS/cm)	SDT (g/l)	Turb. (UNT)	Dur. (mg/l) <sup>1</sup>	Sulf. (mg/l)
17/04/17	1,80	620,40	8,57	4,31	0,80	750	2100
26/04/17	1,80	633,50	10,55	5,38	0,70	900	2100
02/05/17	1,70	629,30	8,88	4,43	1,00	750	2000
08/05/17	1,90	635,00	9,53	4,96	0,90	1550	2300
15/05/17	1,50	641,70	8,61	4,29	1,10	1500	1900
22/05/17	1,70	629,30	8,88	4,40	0,90	1900	1800
30/05/17	1,80	607,60	7,87	3,96	1,27	1250	2000
06/06/17	1,90	642,00	8,35	4,22	1,10	1550	2300
13/06/17	2,00	693,50	8,50	4,27	1,40	1700	1900
27/06/17	2,17	658,40	8,53	4,29	1,10	1750	1800
04/07/17	2,11	652,80	9,25	4,65	0,82	—	—
11/07/17	2,24	765,30	8,69	4,36	1,40	2600	1900
19/07/17	2,01	690,90	9,03	4,42	1,50	1800	2000
24/07/17	2,02	626,90	9,18	4,50	1,00	2000	2000
31/07/17	1,80	750,40	8,79	4,42	0,90	1850	2100
09/08/17	2,07	642,80	8,34	4,20	1,20	2500	2100
14/08/17	1,84	675,00	8,29	4,19	1,60	—	—
06/09/17	2,05	617,40	8,30	4,17	0,62	1800	2100
12/10/17	2,08	601,20	8,63	4,35	—	—	—
17/10/17	1,95	633,20	8,59	4,29	0,95	1600	2400
24/10/17	1,96	647,30	8,53	4,29	0,77	1150	—
03/11/17	1,90	610,20	8,49	4,27	0,59	1500	2100
09/11/17	1,91	640,00	8,53	4,23	0,62	1450	2200

1: La dureza (Dur.) se encuentran en mg de CaCO<sub>3</sub>/l.

—: Sin dato.

Tabla A.13: Mediciones de parámetros *in situ* y sulfato sin corrección efectuada en humedal de caliza CV01.

Fecha	pH (-)	Pot. Redox (mV)	Conduc. (mS/cm)	SDT (g/l)	Turb. (UNT)	Alca. (mg/l) <sup>1</sup>	Dur. (mg/l) <sup>2</sup>	Sulf. (mg/l)
22/08/16	6,7	—	6,37	3,12	0,42	720	3900	2700
05/09/16	6,7	—	6,46	3,22	0,64	720	3800	1700
12/09/16	6,7	—	6,26	3,15	7,5	640	3600	1600
21/09/16	7,5	261,1	6,71	3,32	1,52	551	3450	1800
28/09/16	7,1	290	6,59	3,21	3,9	580	3550	1900
03/10/16	7,2	298	6,85	3,38	1,2	570	3700	1800
11/10/16	7,5	265	7,11	3,52	0,9	—	3950	1900
17/10/16	7,3	174,2	5,95	2,99	0,8	420	4150	3100
24/10/16	7,5	320,3	6,01	2,88	0,7	400	4150	2100
02/11/16	—	—	—	—	—	—	—	—
07/11/16	—	—	—	—	—	—	—	—
21/11/16	7,4	312	6,16	3,06	0,8	330	3100	1700
05/12/16	7,2	336,2	5,94	2,94	0,76	340	4150	1800
21/12/16	7,2	380	5,22	2,6	0,75	—	3200	2100
03/01/17	7,7	293,2	5,66	2,79	0,94	330	3075	2000
16/01/17	7,4	326,5	5,62	2,76	0,6	220	3050	2000
30/01/17	7,4	333,9	5,7	2,89	0,47	280	3000	2100
13/02/17	7,4	331	5,8	2,87	0,93	200	3525	2100
02/05/17	7,2	389,8	5,45	2,72	0,7	210	2700	1700
15/05/17	7,2	339,2	5,84	2,64	0,7	290	2950	1900
30/05/17	6,49	290,1	5,38	2,71	0,45	280	1750	2000
13/06/17	6,97	411,1	5,46	2,74	29	180	3150	2100
27/06/17	5,25	289,5	5,32	2,68	74	30	2650	1700
11/07/17	3,68	448,5	5,21	2,62	105	—	2900	1900
24/07/17	5,68	169,2	5,62	2,82	220	110	3300	1900
09/08/17	4,53	338	5,15	2,62	33	10	2750	1800
06/09/17	3,47	394,6	5,42	2,72	88	—	2700	2000
17/10/17	—	—	—	—	—	—	—	—
09/11/17	7,45	145,2	7,58	3,76	4,4	210	3150	2100

1, 2: Tanto la alcalinidad (Alca.) como la dureza (Dur.) se encuentran en mg de CaCO<sub>3</sub>/l.

—: Sin dato.

Tabla A.14: Mediciones de parámetros *in situ* y sulfato sin corrección efectuada en humedal de caliza CV02.

Fecha	pH (-)	Pot. Redox (mV)	Conduc. (mS/cm)	SDT (g/l)	Turb. (UNT)	Alca. (mg/l) <sup>1</sup>	Dur. (mg/l) <sup>2</sup>	Sulf. (mg/l)
22/08/16	6,9	–	6,65	3,29	270	720	3400	2300
05/09/16	6,6	–	6,64	3,3	56	710	3875	2100
12/09/16	6,7	–	6,22	3,12	137	650	3650	1400
21/09/16	7,1	225	6,21	3,15	33	519	3250	1600
28/09/16	7,1	240	6,24	3,09	37	615	2875	1700
03/10/16	7,4	285	6,52	3,27	97	610	3413	1900
11/10/16	7,7	248	6,67	3,33	27	–	3300	1800
17/10/16	7,4	155	5,84	2,88	33	470	3900	2500
24/10/16	7,4	271	5,87	2,92	3,5	410	3500	1900
02/11/16	7,8	283,3	6,2	3,06	3	360	3400	2200
07/11/16	7,8	251,8	5,98	2,98	3,1	360	2900	2000
21/11/16	7,6	270,1	5,78	2,9	3,9	370	2925	1700
05/12/16	7,3	311,6	6,03	3,03	3,6	370	3500	1700
21/12/16	7,2	365	5,71	2,86	4,9	–	3250	1800
03/01/17	7,6	283,8	5,51	2,79	3,4	360	3050	1800
16/01/17	7,8	275,4	5,64	2,87	1,1	345	2950	1900
30/01/17	7,4	329,3	5,42	2,72	3,9	345	3300	2000
13/02/17	7,5	297,9	5,41	2,64	3,2	350	3000	2000
02/05/17	7,2	281	6	3,01	0,65	400	2000	2000
15/05/17	7,3	349,9	5,76	2,89	0,6	390	3000	1500
30/05/17	6,62	453,7	5,36	2,69	1,66	390	1600	1600
13/06/17	6,72	383,9	5,49	2,75	0,5	400	3100	2000
27/06/17	6,5	332,1	5,53	2,8	0,6	400	3000	1800
11/07/17	6,7	380,5	5,55	2,79	0,6	410	3000	1600
24/07/17	6,47	226,5	5,62	2,82	0,55	410	3400	1600
09/08/17	6,62	–	5,51	2,75	0,5	380	3400	1800
06/09/17	6,67	287,3	5,47	2,75	0,8	390	3450	1800
17/10/17	6,62	317,4	6,07	3,05	0,65	380	3150	1800
09/11/17	7,41	176,9	6,32	3,1	0,87	370	3100	2300

1, 2: Tanto la alcalinidad (Alca.) como la dureza (Dur.) se encuentran en mg de CaCO<sub>3</sub>/l.

–: Sin dato.

Tabla A.15: Mediciones de parámetros *in situ* y sulfato sin corrección efectuada en humedal de caliza CV03.

Fecha	pH (-)	Pot. Redox (mV)	Conduc. (mS/cm)	SDT (g/l)	Turb. (UNT)	Alca. (mg/l) <sup>1</sup>	Dur. (mg/l) <sup>2</sup>	Sulf. (mg/l)
22/08/16	6,9	–	6,28	3,19	0,94	700	4050	2500
05/09/16	6,6	–	6,39	3,21	33	720	3525	1700
12/09/16	6,7	–	6,21	3,11	83	650	3200	1500
21/09/16	7,2	285	6,54	3,22	26	570	3300	2100
28/09/16	7,3	267	6,47	3,25	49	535	3275	2000
03/10/16	7,4	295	6,78	3,37	7,1	560	3425	1800
11/10/16	7,6	290	7,07	3,48	3,7	–	3300	1900
17/10/16	7,5	185	5,93	2,98	0,8	430	4450	3300
24/10/16	7,5	288,7	5,69	2,97	0,6	420	3425	2100
02/11/16	7,8	292,9	6,61	3,28	0,85	390	3350	2500
07/11/16	7,7	251,8	6,51	3,27	1	380	3200	2500
21/11/16	7,6	292,3	6,13	3,05	0,59	380	3125	1700
05/12/16	7,3	321,9	5,7	2,85	0,65	410	3650	1600
21/12/16	7,3	333,9	5,68	2,84	0,48	–	3200	2000
03/01/17	7,4	300,1	5,54	2,74	0,53	390	3025	1900
16/01/17	7,8	323,5	5,65	2,81	0,58	–	3400	1800
30/01/17	7,5	318,2	5,48	2,72	0,44	350	3250	2000
13/02/17	7,5	314,9	5,41	2,73	0,85	360	3075	1800
02/05/17	7,3	358,6	6,04	3,03	0,5	400	4200	1700
15/05/17	7,4	332,3	5,67	2,84	0,54	420	3200	1900
30/05/17	6,66	405,4	5,59	2,81	0,63	470	1650	1700
13/06/17	6,43	397,8	5,55	2,8	0,5	410	2950	1600
27/06/17	6,75	337,2	5,57	2,79	0,4	390	3200	1500
11/07/17	6,74	380,5	5,53	2,8	0,5	410	3400	1500
24/07/17	6,77	275,9	5,58	2,82	0,8	430	3450	1700
09/08/17	6,73	357,1	5,47	2,75	0,42	420	3150	1800
06/09/17	7,44	276,6	5,45	2,75	0,5	420	3300	1500
17/10/17	6,86	374,6	6,21	3,11	0,9	320	3000	1900
09/11/17	7,41	180,4	6,21	3,07	0,74	390	3250	2100

1, 2: Tanto la alcalinidad (Alca.) como la dureza (Dur.) se encuentran en mg de CaCO<sub>3</sub>/l.

–: Sin dato.

Tabla A.16: Mediciones de parámetros *in situ* y sulfato sin corrección efectuada en humedal de zeolita ZV04.

Fecha	pH (-)	Pot. Redox (mV)	Conduc. (mS/cm)	SDT (g/l)	Turb. (UNT)	Alca. (mg/l) <sup>1</sup>	Dur. (mg/l) <sup>2</sup>	Sulf. (mg/l)
22/08/16	7,3	—	5,65	2,79	0,7	140	3650	2000
05/09/16	6,2	—	6,09	3,06	9	90	3900	2700
12/09/16	3,9	—	5,92	2,94	1,46	—	3150	2100
21/09/16	3,9	380	5,94	2,99	1,31	—	3300	2600
28/09/16	3,7	374,1	5,95	2,96	5,35	—	3025	2500
03/10/16	—	—	—	—	—	—	—	—
11/10/16	—	—	—	—	—	—	—	—
17/10/16	—	—	—	—	—	—	—	—
24/10/16	—	—	—	—	—	—	—	—
02/11/16	—	—	—	—	—	—	—	—
07/11/16	4	367,4	5,97	2,97	0,62	—	1950	2500
21/11/16	—	—	—	—	—	—	—	—
05/12/16	4,1	385,2	5,86	2,96	0,67	—	4250	1800
21/12/16	4	382	5,72	2,77	0,5	—	3750	2300
03/01/17	4,1	396,9	5,35	2,66	0,72	—	3000	2200
16/01/17	4,1	371,9	5,6	2,84	1,44	—	3250	2200
30/01/17	—	—	—	—	—	—	—	—
13/02/17	—	—	—	—	—	—	—	—
02/05/17	—	—	—	—	—	—	—	—
15/05/17	—	—	—	—	—	—	—	—
30/05/17	—	—	—	—	—	—	—	—
13/06/17	—	—	—	—	—	—	—	—
27/06/17	—	—	—	—	—	—	—	—
11/07/17	—	—	—	—	—	—	—	—
24/07/17	—	—	—	—	—	—	—	—
09/08/17	—	—	—	—	—	—	—	—
06/09/17	—	—	—	—	—	—	—	—
17/10/17	—	—	—	—	—	—	—	—
09/11/17	—	—	—	—	—	—	—	—

1, 2: Tanto la alcalinidad (Alca.) como la dureza (Dur.) se encuentran en mg de CaCO<sub>3</sub>/l.

—: Sin dato.

Tabla A.17: Mediciones de parámetros *in situ* y sulfato sin corrección efectuada en humedal de zeolita ZV05.

Fecha	pH (-)	Pot. Redox (mV)	Conduc. (mS/cm)	SDT (g/l)	Turb. (UNT)	Alca. (mg/l) <sup>1</sup>	Dur. (mg/l) <sup>2</sup>	Sulf. (mg/l)
22/08/16	7,2	—	5,25	2,66	0,6	70	3500	1800
05/09/16	6,2	—	5,96	2,97	3,2	80	3800	2100
12/09/16	—	—	—	—	—	—	—	—
21/09/16	—	—	—	—	—	—	—	—
28/09/16	—	—	—	—	—	—	—	—
03/10/16	4,2	386,5	5,94	2,98	1,83	—	3818	2400
11/10/16	4,1	375	6,18	3,14	3,5	—	3400	2000
17/10/16	4,1	386,5	5,82	2,92	1,2	—	4650	3700
24/10/16	4,2	355,2	5,37	2,72	1,04	—	3350	2200
02/11/16	4,1	369,1	5,84	2,88	1,25	—	3400	1900
07/11/16	4,1	366,6	5,72	2,87	0,6	—	3350	2300
21/11/16	4,2	396,7	5,55	2,79	1,3	—	3000	1900
05/12/16	4	369,1	5,34	2,7	0,64	—	3550	1900
21/12/16	—	—	—	—	—	—	—	—
03/01/17	3,9	404,1	5,21	2,57	0,96	—	3000	2500
16/01/17	3,9	443,9	5,54	2,72	0,6	—	2550	2700
30/01/17	3,9	444,3	5,14	2,6	0,64	—	2600	2600
13/02/17	—	—	—	—	—	—	—	—
02/05/17	3,9	432,4	4,84	2,42	0,8	—	2450	2000
15/05/17	3,6	447,9	5,01	2,52	0,55	—	3250	2100
30/05/17	3,68	448,9	4,87	2,48	0,65	—	1150	2100
13/06/17	3,68	487,1	4,96	2,49	0,6	—	2000	2100
27/06/17	3,99	448,1	4,96	2,5	0,7	—	2050	1900
11/07/17	3,93	449,2	4,95	2,5	2	—	2350	1800
24/07/17	3,62	463,8	5,13	2,6	0,7	—	2150	2500
09/08/17	3,38	513	5,31	2,67	0,8	—	2550	1900
06/09/17	2,98	500,7	5,27	2,65	0,62	—	2150	2100
17/10/17	3,04	490,6	5,59	2,79	0,63	—	2050	2000
09/11/17	2,93	481,8	5,78	2,85	0,52	—	1950	2100

1, 2: Tanto la alcalinidad (Alca.) como la dureza (Dur.) se encuentran en mg de CaCO<sub>3</sub>/l.

—: Sin dato.

Tabla A.18: Mediciones de parámetros *in situ* y sulfato sin corrección efectuada en humedal de zeolita ZV06.

Fecha	pH (-)	Pot. Redox (mV)	Conduc. (mS/cm)	SDT (g/l)	Turb. (UNT)	Alca. (mg/l) <sup>1</sup>	Dur. (mg/l) <sup>2</sup>	Sulf. (mg/l)
22/08/16	7	—	4,86	2,4	0,6	70	3450	1900
05/09/16	6,5	—	5,63	2,79	2,8	60	3700	2500
12/09/16	5	—	5,51	2,75	19,3	20	3250	2600
21/09/16	4,1	383	5,86	2,92	1,6	—	3800	2000
28/09/16	3,9	381,4	5,77	2,96	1,2	—	3250	2100
03/10/16	3,9	415	6,28	3,14	0,68	—	3530	2500
11/10/16	3,9	370	6,69	3,31	1,13	—	3750	2300
17/10/16	4,2	390	5,48	2,74	2	—	4300	3300
24/10/16	4,1	361,5	5,68	2,76	0,65	—	3575	2200
02/11/16	4,1	370,3	6,21	3,16	0,6	—	3425	1900
07/11/16	4	360,4	6,24	3,11	0,65	—	3200	2400
21/11/16	4	383,6	6,05	3,03	0,7	—	3000	2400
05/12/16	3,8	367,7	5,89	2,92	0,75	—	3200	2200
21/12/16	3,9	375,9	6,13	2,99	0,9	—	2850	2800
03/01/17	3,8	417	5,31	2,66	0,85	—	2050	2600
16/01/17	—	—	—	—	—	—	—	—
30/01/17	3,8	448,9	5,3	2,61	0,7	—	2500	2600
13/02/17	3,7	440	5,24	2,61	1,2	—	2525	3000
02/05/17	3,6	429,8	5,3	2,65	0,6	—	2600	2100
15/05/17	3,3	470,1	5,13	2,59	0,83	—	2250	2100
30/05/17	3,27	499,8	5,1	2,58	1,2	—	1300	2100
13/06/17	3,32	501,7	5,11	2,56	0,7	—	2150	2200
27/06/17	3,23	496	5,23	2,65	0,8	—	1900	2100
11/07/17	3,31	487,9	5,31	2,68	0,94	—	3000	2000
24/07/17	3	504,2	5,41	2,72	0,7	—	3000	2200
09/08/17	2,95	513	5,31	2,67	0,8	—	2500	1900
06/09/17	2,98	500,7	5,27	2,65	0,62	—	2050	2100
17/10/17	—	—	—	—	—	—	—	—
09/11/17	—	—	—	—	—	—	—	—

1, 2: Tanto la alcalinidad (Alca.) como la dureza (Dur.) se encuentran en mg de CaCO<sub>3</sub>/l.

—: Sin dato.

Tabla A.19: Mediciones de parámetros *in situ* y sulfato sin corrección efectuada en celda de control de caliza CSV07.

Fecha	pH (-)	Pot. Redox (mV)	Conduc. (mS/cm)	SDT (g/l)	Turb. (UNT)	Alca. (mg/l) <sup>1</sup>	Dur. (mg/l) <sup>2</sup>	Sulf. (mg/l)
22/08/16	6,7	—	6,972	3,572	88	670	4000	2500
05/09/16	6,5	—	6,5	3,27	56	720	3500	2000
12/09/16	—	—	—	—	—	—	—	—
21/09/16	7	380	5,6	2,81	1,79	395	2850	1700
28/09/16	7	327	6,51	3,26	1,3	601	3450	2000
03/10/16	7,2	310	6,9	3,46	0,79	620	3575	2100
11/10/16	7,8	275	7,24	3,68	3	—	3600	2000
17/10/16	7,4	270	6,06	3,01	1,1	420	4400	3300
24/10/16	7,5	275,8	5,96	3,04	1,17	380	3350	2000
02/11/16	—	—	—	—	—	—	—	—
07/11/16	—	—	—	—	—	—	—	—
21/11/16	7,5	303,6	6,4	3,22	0,8	320	3250	2000
05/12/16	—	—	—	—	—	—	—	—
21/12/16	7,5	316,4	4,67	2,31	1	—	2900	1700
03/01/17	—	—	—	—	—	—	—	—
16/01/17	7,5	323,8	6,04	3,09	0,6	350	3200	1900
30/01/17	7,6	326,6	5,94	3,03	0,65	350	3400	2000
13/02/17	7,5	317,5	5,86	2,89	0,6	380	3200	1900
02/05/17	7,6	328,1	6,37	3,18	0,8	360	3200	1700
15/05/17	7,6	311,8	5,75	2,88	3,2	330	3150	1500
30/05/17	6,67	499,8	5,39	2,7	30	260	1500	1900
13/06/17	7,18	390	5,61	2,83	17	330	3050	1900
27/06/17	5,78	174,1	5,5	2,77	99	100	2900	1800
11/07/17	6,55	409,1	5,6	2,83	1,23	350	3200	1600
24/07/17	7,05	346,7	5,82	2,92	23	360	3050	1600
09/08/17	5,88	346,3	5,88	2,72	88	170	3100	1900
06/09/17	7,5	258	5,72	2,88	33	320	3050	1700
17/10/17	7,14	314,1	6,44	3,23	37	400	3150	1800
09/11/17	7,24	278,5	6,57	3,26	1,5	330	3100	1900

1, 2: Tanto la alcalinidad (Alca.) como la dureza (Dur.) se encuentran en mg de CaCO<sub>3</sub>/l.

—: Sin dato.

Tabla A.20: Mediciones de parámetros *in situ* y sulfato sin corrección efectuada en celda de control de caliza CSV08.

Fecha	pH (-)	Pot. Redox (mV)	Conduc. (mS/cm)	SDT (g/l)	Turb. (UNT)	Alca. (mg/l) <sup>1</sup>	Dur. (mg/l) <sup>2</sup>	Sulf. (mg/l)
22/08/16	6,8	—	6,67	3,37	0,52	740	4250	2600
05/09/16	6,6	—	6,53	3,26	0,7	680	3500	1900
12/09/16	6,7	—	6,32	3,17	0,6	640	3550	1500
21/09/16	6,8	350	6,23	3,12	0,82	575	3200	1800
28/09/16	7,1	310	6,36	3,17	1,1	619	3325	1800
03/10/16	7,2	325	6,68	3,33	0,76	640	3400	1900
11/10/16	7,6	270	6,88	3,46	1,1	—	3750	1800
17/10/16	7,3	280	5,85	2,94	1,5	430	4650	3200
24/10/16	7,5	297,3	5,91	2,95	0,74	380	3425	1900
02/11/16	7,8	283,7	6,39	3,22	1,1	380	3325	1800
07/11/16	7,5	265	6,27	3,14	1,62	370	3150	2000
21/11/16	7,4	304	5,99	2,96	1,6	360	3050	1800
05/12/16	7,3	319,5	5,63	2,82	1,28	380	3350	1700
21/12/16	7,5	318	5,74	2,84	0,9	—	3200	2000
03/01/17	7,5	285,6	5,54	2,76	0,91	340	3000	2000
16/01/17	7,5	308,3	5,85	2,88	0,9	330	3150	2100
30/01/17	7,5	323	5,61	2,77	0,68	350	3300	2000
13/02/17	7,6	325,4	5,47	2,7	0,83	380	2750	1800
02/05/17	7,4	383,8	6,03	3,02	0,8	380	3400	1700
15/05/17	7,6	333,9	5,78	2,9	0,86	350	2100	1600
30/05/17	6,69	286,8	5,29	2,67	0,52	400	1750	1900
13/06/17	6,8	430,5	5,54	2,78	0,7	370	2900	1600
27/06/17	6,52	224,6	5,67	2,85	0,8	460	3500	2000
11/07/17	6,8	409,5	5,6	2,83	0,7	420	3400	1600
24/07/17	7	370,3	5,58	2,8	0,6	430	2950	1600
09/08/17	6,4	309	5,42	2,71	1,6	300	3900	2000
06/09/17	7,67	254,6	5,69	2,87	1,33	400	3250	2300
17/10/17	7,44	302,1	6,28	3,14	0,85	380	2900	2000
09/11/17	7,4	260	6,34	3,14	5,4	330	3050	1800

1, 2: Tanto la alcalinidad (Alca.) como la dureza (Dur.) se encuentran en mg de CaCO<sub>3</sub>/l.

—: Sin dato.

Tabla A.21: Mediciones de parámetros *in situ* y sulfato sin corrección efectuada en celda de control de caliza CSV09.

Fecha	pH (-)	Pot. Redox (mV)	Conduc. (mS/cm)	SDT (g/l)	Turb. (UNT)	Alca. (mg/l) <sup>1</sup>	Dur. (mg/l) <sup>2</sup>	Sulf. (mg/l)
22/08/16	6,9	—	5,65	2,82	1,02	690	3100	1600
05/09/16	6,4	—	6,26	3,13	0,9	710	3250	1500
12/09/16	6,6	—	6,18	3,08	0,54	710	2500	1300
21/09/16	7	340	6,26	3,11	0,76	610	3200	1700
28/09/16	7	394	6,14	3,07	2,3	630	3450	1800
03/10/16	7,3	310	6,46	3,2	0,85	660	3200	1600
11/10/16	7,5	250	6,68	3,37	0,85	—	3250	1800
17/10/16	7,3	285	5,77	2,88	2,9	400	3900	3100
24/10/16	7,4	—	5,86	2,89	0,78	420	3425	1800
02/11/16	7,6	322,7	6,25	3,09	0,65	400	3125	1800
07/11/16	7,6	252	6,11	3,03	0,66	380	3025	2100
21/11/16	7,4	306,2	5,89	2,94	0,7	380	3000	1600
05/12/16	7,6	276,9	6,06	3	0,83	340	3450	1700
21/12/16	7,8	273,8	5,91	2,89	1,3	—	3100	1900
03/01/17	7,9	276,5	5,48	2,75	3,3	400	2950	2000
16/01/17	—	—	—	—	—	—	—	—
30/01/17	7,8	304,6	5,13	2,59	1,15	240	2950	1700
13/02/17	7,9	285	5,12	2,58	2,5	330	2825	1700
02/05/17	7,7	319	5,85	2,92	0,6	—	—	1700
15/05/17	—	—	—	—	—	—	—	—
30/05/17	6,06	294	4,9	2,47	1,02	170	1500	1500
13/06/17	6,8	430,5	5,54	2,78	0,6	290	3350	1600
27/06/17	7	273,4	5,42	2,74	0,6	150	3050	1700
11/07/17	6,9	428	5,51	2,77	0,54	210	4250	1600
24/07/17	7,2	314,7	5,55	2,8	0,55	180	3350	1600
09/08/17	7,14	309	5,42	2,71	1,6	360	3250	2000
06/09/17	7,74	278,5	5,55	2,79	0,9	370	2750	2000
17/10/17	7,75	288,4	5,98	2,99	0,6	390	2850	1600
09/11/17	—	—	—	—	—	—	—	—

1, 2: Tanto la alcalinidad (Alca.) como la dureza (Dur.) se encuentran en mg de CaCO<sub>3</sub>/l.

—: Sin dato.

Tabla A.22: Mediciones de parámetros *in situ* y sulfato sin corrección efectuada en celda de control de zeolita ZSV10.

Fecha	pH (-)	Pot. Redox (mV)	Conduc. (mS/cm)	SDT (g/l)	Turb. (UNT)	Alca. (mg/l) <sup>1</sup>	Dur. (mg/l) <sup>2</sup>	Sulf. (mg/l)
22/08/16	7,1	—	5,55	2,81	0,82	110	3750	2600
05/09/16	7	—	5,86	2,91	0,98	70	3925	2000
12/09/16	6,8	—	6	2,99	1,3	60	2650	2200
21/09/16	7,1	300	5,92	2,97	2,1	70	3400	2100
28/09/16	—	—	—	—	—	—	—	—
03/10/16	6,1	370	5,2	2,59	2,6	40	3000	1900
11/10/16	4,7	360	6,49	3,24	4,9	—	3450	2000
17/10/16	4,7	260	5,6	2,85	15,1	—	4450	3400
24/10/16	4,4	382,3	5,5	2,77	1,4	—	3225	2100
02/11/16	4,2	415,7	5,81	2,92	1,35	—	3075	2000
07/11/16	4,1	332,4	5,82	2,92	0,8	—	3075	2300
21/11/16	4,1	396	5,78	2,88	1,3	—	2975	2400
05/12/16	3,9	386,5	5,43	2,73	0,88	—	3200	2000
21/12/16	3,9	431	5,61	2,8	0,7	—	2650	2500
03/01/17	3,9	410,6	5,52	2,72	0,6	—	1950	2600
16/01/17	3,9	432,7	5,51	2,79	0,8	—	2350	2600
30/01/17	3,9	435,4	5,45	2,7	0,78	—	2700	2500
13/02/17	3,7	437,3	6,13	3,08	1,1	—	3075	3200
02/05/17	3,5	426	5,75	2,88	0,7	—	—	2400
15/05/17	—	—	—	—	—	—	—	—
30/05/17	3,43	440,3	5,91	2,98	0,95	—	1450	2800
13/06/17	3,74	440,4	5,44	2,71	0,7	—	2700	2100
27/06/17	3,9	447	5,24	2,63	0,7	—	2700	2200
11/07/17	3,96	460	5,18	2,61	1,5	—	2250	1900
24/07/17	3,64	475,3	5,05	2,49	1,05	—	2400	2400
09/08/17	3,9	475,3	4,97	2,47	0,9	—	2600	2100
06/09/17	3,68	454	5,12	2,58	0,68	—	2850	2400
17/10/17	3,72	433,1	6,03	3,01	0,8	—	2200	2400
09/11/17	3,49	443,2	6,25	3,1	0,58	—	2150	2200

1, 2: Tanto la alcalinidad (Alca.) como la dureza (Dur.) se encuentran en mg de CaCO<sub>3</sub>/l.

—: Sin dato.

Tabla A.23: Mediciones de parámetros *in situ* y sulfato sin corrección efectuada en celda de control de zeolita ZSV11.

Fecha	pH (-)	Pot. Redox (mV)	Conduc. (mS/cm)	SDT (g/l)	Turb. (UNT)	Alca. (mg/l) <sup>1</sup>	Dur. (mg/l) <sup>2</sup>	Sulf. (mg/l)
22/08/16	7	—	5,01	2,52	8,5	60	—	2200
05/09/16	—	—	—	—	—	—	—	—
12/09/16	—	—	—	—	—	—	—	—
21/09/16	—	—	—	—	—	—	—	—
28/09/16	4,7	336,6	5,42	2,7	4,9	—	3200	2000
03/10/16	6,2	321,5	5,86	2,93	4,9	20	3550	2000
11/10/16	—	—	—	—	—	—	—	—
17/10/16	4,4	412	5,35	2,67	3,8	—	4300	3600
24/10/16	4,6	346,1	5,62	2,78	1,27	—	3525	2200
02/11/16	—	—	—	—	—	—	—	—
07/11/16	—	—	—	—	—	—	—	—
21/11/16	—	—	—	—	—	—	—	—
05/12/16	—	—	—	—	—	—	—	—
21/12/16	—	—	—	—	—	—	—	—
03/01/17	—	—	—	—	—	—	—	—
16/01/17	—	—	—	—	—	—	—	—
30/01/17	—	—	—	—	—	—	—	—
13/02/17	—	—	—	—	—	—	—	—
02/05/17	—	—	—	—	—	—	—	—
15/05/17	—	—	—	—	—	—	—	—
30/05/17	—	—	—	—	—	—	—	—
13/06/17	3,91	392,1	5,3	2,64	0,6	—	3100	1800
27/06/17	3,93	447	5,39	2,72	0,7	—	3750	2000
11/07/17	3,92	413,5	5,36	2,71	1	—	3150	1800
24/07/17	3,68	460,8	5,6	2,81	0,7	—	2950	2500
09/08/17	3,9	465,9	5,32	2,67	0,7	—	2700	2400
06/09/17	3,61	455,3	5,26	2,63	0,65	—	2750	2400
17/10/17	3,61	446,7	5,61	2,85	0,57	—	2250	2500
09/11/17	3,42	433,3	5,47	2,72	0,59	—	2150	2200

1, 2: Tanto la alcalinidad (Alca.) como la dureza (Dur.) se encuentran en mg de CaCO<sub>3</sub>/l.

—: Sin dato.

Tabla A.24: Mediciones de parámetros *in situ* y sulfato sin corrección efectuada en celda de control de zeolita ZSV12.

Fecha	pH (-)	Pot. Redox (mV)	Conduc. (mS/cm)	SDT (g/l)	Turb. (UNT)	Alca. (mg/l) <sup>1</sup>	Dur. (mg/l) <sup>2</sup>	Sulf. (mg/l)
22/08/16	7,1	—	5,41	2,72	1,12	110	3950	2500
05/09/16	6,7	—	5,78	2,91	0,64	90	4300	2200
12/09/16	6,7	—	5,93	2,97	0,83	90	3300	2300
21/09/16	7	300,3	5,76	2,88	1,07	85	3650	2400
28/09/16	4,2	387,5	6,06	3,01	10,2	—	3000	1800
03/10/16	4,1	405	6,31	3,13	2,1	—	3600	2300
11/10/16	4	370	6,64	3,3	3,8	—	3400	2200
17/10/16	4,1	386	5,73	2,88	1,45	—	4000	3500
24/10/16	4	375	5,49	2,75	0,83	—	3050	2100
02/11/16	4	388,6	6,03	3,02	0,9	—	3250	2100
07/11/16	3,9	354,1	6,25	3,11	0,65	—	3250	2400
21/11/16	4	379,3	6,48	3,22	2,8	—	3175	2200
05/12/16	4	387,7	5,67	2,82	0,98	—	3650	2100
21/12/16	3,9	405,8	5,44	2,69	1	—	2900	2700
03/01/17	—	—	—	—	—	—	—	—
16/01/17	3,9	419,2	5,01	2,48	0,84	—	2700	2400
30/01/17	—	—	—	—	—	—	—	—
13/02/17	3,9	433,2	5,3	2,67	1,16	—	2025	2600
02/05/17	—	—	—	—	—	—	—	—
15/05/17	—	—	—	—	—	—	—	—
30/05/17	—	—	—	—	—	—	—	—
13/06/17	3,74	462,2	5,77	2,88	0,7	—	2850	2200
27/06/17	3,75	449,2	5,59	2,82	0,7	—	3100	2200
11/07/17	3,78	447,1	5,5	2,77	1,4	—	3000	2000
24/07/17	3,68	460,8	5,6	2,81	0,7	—	3000	2500
09/08/17	3,81	482,7	5,43	2,72	0,7	—	2550	2700
06/09/17	3,72	450,4	5,3	2,66	1,58	—	2900	2600
17/10/17	3,64	446,7	5,68	2,85	0,57	—	2200	2200
09/11/17	3,5	456,9	5,7	2,83	0,59	—	1950	2300

1, 2: Tanto la alcalinidad (Alca.) como la dureza (Dur.) se encuentran en mg de CaCO<sub>3</sub>/l.

—: Sin dato.

## Anexo B

Concentraciones de arsénico en  
muestras de sustrato según celda y  
zona en cada uno de los pasos de  
extracción secuencial

Tabla B.1: Concentraciones de arsénico ( $\mu\text{g}/\text{l}$ ), sin efectuar correcciones, del análisis de suelo según celda y zona medida en cada una de las etapas de extracción secuencial.

Celda	Etapas	$m_1$	$m_2$	$m_3$	$m_4$	$m_5$	$m_7$
CV01	E0	81	1351	4443	563	44	–
CV02	E0	220	6118	7749	237	3	1
CV02	E1	87	1670	5139	2558	56	110
CV02	E2	92	613	2352	747	7	<
CV02	M0	104	144	1708	139	<	<
CV02	M1	76	100	57	8	11	<
CV02	M2	74	59	29	<	<	<
CV02	S0	77	<	16	<	<	<
CV02	S1	68	<	22	<	7	<
CV02	S2	58	<	16	<	<	<
ZV05	E0	57	162	861	101	<	–
ZV06	E0	193	615	196	46	10	1
ZV06	E2	116	1177	236	129	8	<
ZV06	M0	79	20	17	7	<	<
ZV06	M2	60	29	18	10	<	<
ZV06	S0	79	<	14	<	<	<
ZV06	S2	61	<	14	<	<	<
CSV07	E0	53	268	51	27	<	–
CSV08	E0	282	2661	4051	281	5	<
CSV08	E2	65	287	1630	248	53	<
CSV08	M0	81	161	679	129	<	<
CSV08	M2	64	47	68	<	9	<
CSV08	S0	64	<	19	<	<	–
CSV08	S2	55	<	20	<	8	<
ZSV10	E0	94	1418	276	144	18	–
ZSV12	E0	113	1243	316	84	12	1
ZSV12	E1	76	1318	256	183	16	11
ZSV12	E2	83	1141	264	162	89	10
ZSV12	M0	82	356	15	8	<	<
ZSV12	M1	72	<	20	8	8	<
ZSV12	M2	68	<	19	<	14	<
ZSV12	S0	65	<	17	<	<	–
ZSV12	S1	75	<	21	7	8	<
ZSV12	S2	68	10	19	<	12	<

<: Menor a límite de cuantificación.

–: Sin dato.

Tabla B.2: Concentraciones de arsénico ( $\mu\text{g}/\text{l}$ ), luego de efectuar la corrección a los pasos  $m_1$  y  $m_3$ , del análisis de suelo según celda y zona medida en cada una de las etapas de extracción secuencial.

Celda	Etapas	$m_1$	$m_2$	$m_3$	$m_4$	$m_5$	$m_7$
CV01	E0	<	1351	4425	563	44	–
CV02	E0	61	6118	7731	237	2,51	0,82
CV02	E1	<	1670	5121	2558	56	110
CV02	E2	<	613	2334	747	7	<
CV02	M0	<	144	1690	139	<	<
CV02	M1	<	100	39	8	11	<
CV02	M2	<	59	11	<	<	<
CV02	S0	<	<	<	<	<	<
CV02	S1	<	<	<	<	7	<
CV02	S2	<	<	<	<	<	<
ZV05	E0	<	162	843	101	<	–
ZV06	E0	34	615	178	45,5	10,4	1,06
ZV06	E2	<	1177	218	129	8	<
ZV06	M0	<	20	<	7	<	<
ZV06	M2	<	29	<	10	<	<
ZV06	S0	<	<	<	<	<	<
ZV06	S2	<	<	<	<	<	<
CSV07	E0	<	268	33	27	<	–
CSV08	E0	123	2661	4033	281	4,91	<
CSV08	E2	<	287	1612	248	53	<
CSV08	M0	<	161	661	129	<	<
CSV08	M2	<	47	50	<	9	<
CSV08	S0	<	<	<	<	<	–
CSV08	S2	<	<	<	<	8	<
ZSV10	E0	<	1418	258	144	18	–
ZSV12	E0	<	1243	298	83,6	11,5	1,32
ZSV12	E1	<	1318	238	183	16	11
ZSV12	E2	<	1141	246	162	89	10
ZSV12	M0	<	356	<	8	<	<
ZSV12	M1	<	<	<	8	8	<
ZSV12	M2	<	<	<	<	14	<
ZSV12	S0	<	<	<	<	<	–
ZSV12	S1	<	<	<	7	8	<
ZSV12	S2	<	10	<	<	12	<

<: Menor a límite de cuantificación.

–: Sin dato.

Tabla B.3: Extracción secuencial realizada en muestras en el sector de la entrada, según celda y distintos niveles de profundidad (E0, E1 y E2). Concentraciones en mg de As/kg de muestra.

Celda/Zona	$m_1$	$m_2$	$m_3$	$m_4$	$m_5$	$m_7$	Total
CV01/E0	<b>0,9 (0,1)</b>	405,3 (28,6)	885,1 (62,5)	112,6 (7,9)	13,2 (0,9)	-	1417,1
CV02/E0	18,2 (0,5)	1835,4 (53,2)	1546,3 (44,8)	47,4 (1,4)	0,8 (0,02)	0,2 (0,01)	3448,3
ZV05/E0	<b>0,9 (0,4)</b>	48,6 (20,3)	168,7 (70,5)	20,2 (8,4)	<b>0,9 (0,4)</b>	-	239,3
ZV06/E0	10,1 (4,1)	184,5 (76,0)	35,7 (14,7)	9,1 (3,7)	3,1 (1,3)	0,3 (0,1)	242,8
CSV07/E0	<b>0,9 (1,0)</b>	80,4 (85,3)	6,7 (7,1)	5,4 (5,7)	<b>0,9 (1,0)</b>	-	94,3
CSV08/E0	36,8 (2,2)	798,3 (46,9)	806,7 (47,4)	56,2 (3,3)	1,5 (0,1)	<b>0,9 (0,1)</b>	1700,3
ZSV10/E0	<b>0,9 (0,2)</b>	425,4 (83,1)	51,7 (10,1)	28,8 (5,6)	5,4 (1,1)	-	512,2
ZSV12/E0	<b>0,9 (0,2)</b>	372,9 (82,1)	59,7 (13,1)	16,7 (3,7)	3,5 (0,8)	0,4 (0,1)	454,1
CV02/E1	<b>0,9 (0,04)</b>	501 (24,0)	1024,3 (49,1)	511,6 (24,5)	16,8 (0,8)	33 (1,6)	2087,6
ZSV12/E1	<b>0,9 (0,2)</b>	395,4 (80,9)	47,7 (9,8)	36,6 (7,5)	4,8 (1,0)	3,3 (0,7)	488,7
CV02/E2	<b>0,9 (0,1)</b>	183,9 (22,9)	466,9 (58,1)	149,4 (18,6)	2,1 (0,3)	<b>0,9 (0,1)</b>	804,1
ZV06/E2	<b>0,9 (0,2)</b>	353,1 (82,7)	43,7 (10,2)	25,8 (6,0)	2,4 (0,6)	<b>0,9 (0,2)</b>	426,8
CSV08/E2	<b>0,9 (0,2)</b>	86,1 (18,1)	322,5 (67,8)	49,6 (10,4)	15,9 (3,3)	<b>0,9 (0,2)</b>	475,9
ZSV12/E2	<b>0,9 (0,2)</b>	342,3 (75,3)	49,3 (10,8)	32,4 (7,1)	26,7 (5,9)	3,0 (0,7)	454,6

$C(p)$ : Forma en como se expresan los resultados de cada paso del SEP. Con  $C$ : concentración expresada en mg de As por kg de muestra y  $p$ : porcentaje de recuperación del paso  $m_i$  respecto al  $Total$ .

Tabla B.4: Extracción secuencial realizada en muestras en el sector de la mitad, según celda y distintos niveles de profundidad (M0, M1 y M2). Concentraciones en mg de As/kg de muestra.

Celda/Zona	m <sub>1</sub>	m <sub>2</sub>	m <sub>3</sub>	m <sub>4</sub>	m <sub>5</sub>	m <sub>7</sub>	Total
M0/CV02	<b>0,9 (0,2)</b>	43,2 (10,5)	338,1 (82,1)	27,8 (6,8)	<b>0,9 (0,2)</b>	<b>0,9 (0,2)</b>	411,8
M0/ZV06	<b>0,9 (8,4)</b>	6,0 (56,1)	<b>0,6 (5,6)</b>	1,4 (13,1)	<b>0,9 (8,4)</b>	<b>0,9 (8,4)</b>	10,7
M0/CSV08	<b>0,9 (0,4)</b>	48,3 (23,1)	132,3 (63,3)	25,8 (12,3)	<b>0,9 (0,4)</b>	<b>0,9 (0,4)</b>	209,1
M0/ZSV12	<b>0,9 (0,8)</b>	106,8 (95,6)	<b>0,6 (0,5)</b>	1,6 (1,4)	<b>0,9 (0,8)</b>	<b>0,9 (0,8)</b>	111,7
M1/CV02	<b>0,9 (2,0)</b>	30 (67,3)	7,9 (17,7)	1,6 (3,6)	3,3 (7,4)	<b>0,9 (2,0)</b>	44,6
M1/ZSV12	<b>0,9 (12,3)</b>	<b>0,9 (12,3)</b>	<b>0,6 (8,2)</b>	1,6 (21,9)	2,4 (32,9)	<b>0,9 (12,3)</b>	7,3
M2/CV02	<b>0,9 (3,9)</b>	17,7 (76)	2,3 (9,9)	<b>0,6 (2,6)</b>	<b>0,9 (3,9)</b>	<b>0,9 (3,9)</b>	23,3
M2/ZV06	<b>0,9 (6,4)</b>	8,7 (62,1)	<b>0,6 (4,3)</b>	2 (14,3)	<b>0,9 (6,4)</b>	<b>0,9 (6,4)</b>	14
M2/CSV08	<b>0,9 (3,1)</b>	14,1 (48,1)	10,1 (34,5)	<b>0,6 (2)</b>	2,7 (9,2)	<b>0,9 (3,1)</b>	29,3
M2/ZSV12	<b>0,9 (11,1)</b>	<b>0,9 (11,1)</b>	<b>0,6 (7,4)</b>	<b>0,6 (7,4)</b>	4,2 (51,9)	<b>0,9 (11,1)</b>	8,1

$C(p)$ : Forma en como se expresan los resultados de cada paso del SEP. Con  $C$ : concentración expresada en mg de As por kg de muestra y  $p$ : porcentaje de recuperación del paso  $m_i$  respecto al  $Total$ .

Tabla B.5: Extracción secuencial realizada en muestras en el sector de la salida, según celda y distintos niveles de profundidad (S0, S1 y S2). Se presentan sólo las mediciones sobre el LOQ en mg de As/kg de muestra.

Celda/Zona	CV02/S1	ZSV12/S1	ZSV12/S1	CSV08/S2	ZSV12/S2	ZSV12/S2
Paso	m <sub>5</sub>	m <sub>4</sub>	m <sub>5</sub>	m <sub>5</sub>	m <sub>2</sub>	m <sub>5</sub>
Valor	2,1	1,4	2,4	2,4	3,0	3,6

## Anexo C

# Estimación $ET_o$ - Método FAO Penman-Monteith

La Ecuación C.1 presenta el método FAO Penman-Monteith para calcular la evapotranspiración de referencia  $ET_o$ .

$$ET_o = \frac{0,408 \Delta (R_n - G) + \gamma \frac{900}{T + 273} u_2 (e_s - e_a)}{\Delta + \gamma (1 + 0,34 u_2)} \quad (C.1)$$

Donde,

**$ET_o$** : Evapotranspiración de referencia ( $mm/d$ ).

**$R_n$** : Radiación neta en la superficie del cultivo ( $MJ/m^2 d$ ).

**$G$** : Flujo de calor del suelo ( $MJ/m^2 d$ ).

**$T$** : Temperatura media del aire ( $^{\circ}C$ ).

**$u_2$** : Velocidad del viento a 2 m de altura ( $m/s$ ).

**$e_s$** : Presión de vapor de saturación ( $kPa$ ).

**$e_a$** : Presión real de vapor ( $kPa$ ).

**$\Delta$** : Pendiente de la curva de presión de vapor ( $kPa/^{\circ}C$ ).

**$\gamma$** : Constante psicrométrica ( $kPa/^{\circ}C$ ).

A continuación, se presentan las ecuaciones utilizadas para el cálculo de cada uno de los términos la Ecuación C.1.

## Radiación neta $R_n$

La radiación neta se calcula mediante:

$$R_n = R_{ns} - R_{nl} \quad (C.2)$$

Donde,

$R_{ns}$ : Radiación solar neta onda corta ( $MJ/m^2 d$ ).

$R_{nl}$ : Radiación solar neta onda larga ( $MJ/m^2 d$ ).

A su vez, la radiación solar neta de onda corta se calcula como:

$$R_{ns} = (1 - \alpha) \cdot R_s \quad (C.3)$$

Donde,

$\alpha$ : Albedo del cultivo. Cultivo de referencia tiene  $\alpha=0,23$  (-).

$R_s$ : Radiación solar ( $MJ/m^2 d$ ).

La radiación solar:

$$R_s = k_{Rs} \cdot \sqrt{T_{max} - T_{min}} \cdot R_a \quad (C.4)$$

Donde,

$k_{Rs}$ : Coeficiente de ajuste.  $k_{Rs}=0,16$  (-) para localidades donde las masas de aire no están influenciadas fuertemente por un cuerpo de agua.  $k_{Rs}=0,19$  (-) en caso contrario.

$T_{max}$ : Temperatura máxima absoluta durante el periodo de 24 horas ( $K$ ).

$T_{min}$ : Temperatura mínima absoluta durante el periodo de 24 horas ( $K$ ).

$R_a$ : Radiación extraterrestre ( $MJ/m^2 d$ ).

y la radiación extraterrestre mediante:

$$R_a = \frac{24 \cdot 60}{\pi} G_{sc} d_r [\omega_s \sin(\varphi) \sin(\delta) + \cos(\varphi) \cos(\delta) \sin(\omega)] \quad (C.5)$$

Donde,

$G_{sc}$ : Constante solar.  $G_{sc}= 0,082$  ( $MJ/m^2 min$ ).

$d_r$ : Distancia relativa inversa Tierra-Sol (-).

$\omega_s$ : Ángulo de radiación a la puesta del sol ( $rad$ ).

$\varphi$ : Latitud (*rad*).  $\varphi = -33,4^\circ$  para Santiago de Chile.

$\delta$ : Declinación solar (*rad*).

$$d_r = 1 + 0,033 \cos\left(\frac{2\pi}{365}J\right) \quad (C.6)$$

$$\omega_s = \arccos(-\tan(\varphi)\tan(\delta)) \quad (C.7)$$

$$\delta = 0,409 \sin\left(\frac{2\pi}{365}J - 1,39\right) \quad (C.8)$$

Donde,

**J**: Día juliano, es decir, el número del día en el año entre 1 (1 de enero) y 365 (31 de diciembre).

Por otro lado, la radiación neta de onda larga se calcula mediante:

$$R_{nl} = \sigma \left( \frac{T_{max}^4 + T_{min}^4}{2} \right) (0,34 - 0,14\sqrt{e_a}) \left( 1,35 \frac{R_s}{R_{so}} - 0,35 \right) \quad (C.9)$$

Donde,

$\sigma$ : Constante de Stefan-Boltzmann  $4,903 \cdot 10^{-9}$  ( $MJ/K^4 m^2 d$ ).

**R<sub>so</sub>**: Radiación en un día despejado ( $MJ/m^2 d$ ).

A su vez, la radiación de un día despejado se estima mediante:

$$R_{so} = (0,75 + 2 \cdot 10^{-5}z)R_a \quad (C.10)$$

Donde,

**z**: Elevación sobre el nivel del mar (*m*).

## Flujo de calor del suelo G

Dado que cálculo de la  $ET_o$  se realiza a nivel diario, entonces la magnitud del flujo de calor bajo la superficie de referencia es relativamente pequeña y puede ser ignorada. Por lo tanto:

$$G_{diario} \approx 0 \quad (C.11)$$

## Temperatura media del aire $T$

La temperatura media del aire se estima mediante:

$$T_{media} = \frac{T_{max} + T_{min}}{2} \quad (C.12)$$

## Velocidad del viento $u_2$

En la Ecuación C.1 se necesita la velocidad del viento a 2  $m$  de altura sobre la superficie, sin embargo, la estación Parque O'higgins cuenta con la medición de la velocidad del viento a 10  $m$  de altura sobre la superficie. Para ajustar los datos de velocidad del viento se utiliza la siguiente relación logarítmica:

$$u_2 = u_z \frac{4,87}{\ln(67,8z - 5,42)} \quad (C.13)$$

Donde,

$u_z$ : Velocidad del viento medida a  $z$  metros sobre la superficie ( $m/s$ ).

$z$ : Altura de medición sobre la superficie ( $m$ ).

## Presión de vapor de saturación $e_s$

La presión de vapor de saturación puede ser calculada en función de la temperatura del aire como:

$$e^o(T) = 0,6108 \exp\left(\frac{17,27 T}{T + 237,3}\right) \quad (C.14)$$

Donde,

$T$ : Temperatura del aire ( $^{\circ}C$ ).

Entonces, la presión media de saturación de vapor para un día se calcula mediante la siguiente relación:

$$e_s = \frac{e^o(T_{max}) + e^o(T_{min})}{2} \quad (C.15)$$

## Presión real de vapor $e_a$

La presión real de vapor se puede derivar de la medición de la humedad relativa mediante la siguiente relación:

$$e_a = \frac{e^o(T_{min}) \frac{HR_{max}}{100} + e^o(T_{max}) \frac{HR_{min}}{100}}{2} \quad (C.16)$$

Donde,

$e^o(T_{min})$ : Presión de saturación de vapor a la temperatura mínima diaria.

$e^o(T_{max})$ : Presión de saturación de vapor a la temperatura máxima diaria.

$HR_{max}$ : Humedad relativa máxima (%).

$HR_{min}$ : Humedad relativa mínima (%).

## Pendiente de la curva de presión de vapor $\Delta$

La pendiente de la relación entre la presión de saturación de vapor y la temperatura se calcula mediante la siguiente relación:

$$\Delta = \frac{4098 \left[ 0,6108 \exp \left( \frac{17,27 T}{T + 237,3} \right) \right]}{(T + 237,3)^2} \quad (C.17)$$

Donde,

$T$ : Temperatura del aire ( $^{\circ}C$ ).

## Constante psicrométrica $\gamma$

La constante psicrométrica se calcula mediante:

$$\gamma = \frac{c_p P}{\varepsilon \lambda} \quad (C.18)$$

Donde,

$c_p$ : Calor específico del aire a presión constante.  $c_p = 1,013 \cdot 10^{-3} (MJ/kg^{\circ}C)$ .

$P$ : Presión atmosférica ( $kPa$ ).

$\varepsilon$ : Cociente del peso molecular de vapor de agua/aire seco = 0,622 (-).

$\lambda$ : Calor latente de vaporización.  $\lambda = 2,45 (MJ/kg)$ .

La presión atmosférica en función de la altura sobre el nivel del mar y se calcula mediante la siguiente relación:

$$P = 101,3 \left( \frac{293 - 0,0065 z}{293} \right)^{5,26} \quad (\text{C.19})$$

Donde,

**z:** Elevación sobre el nivel del mar ( $m$ ).