



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y
MATERIALES

**MODELO DE LA FITORREMEDIACIÓN PARA SU EVALUACIÓN
AMBIENTAL COMO MÉTODO DE RECUPERACIÓN DE SUELOS.**

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA,
MENCION QUÍMICA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL EN BIOTECNOLOGÍA

CAMILA ALEJANDRA MESTRE BUSTOS

PROFESOR GUÍA:
FELIPE DÍAZ ALVARADO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
ZIOMARA GERDTZEN HAKIM
JOSÉ SALGADO HERRERA

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por:
Beca de Magíster Nacional ANID N°22220496

SANTIAGO DE CHILE
2024

RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE:
Magíster en Ciencias de la Ingeniería Mención Química.
Memoria para optar al título de Ingeniera Civil en Biotecnología.
POR: CAMILA ALEJANDRA MESTRE BUSTOS
FECHA: 2024
PROF. GUÍA: FELIPE DÍAZ ALVARADO

MODELO DE LA FITORREMEDIACIÓN PARA SU EVALUACIÓN AMBIENTAL COMO MÉTODO DE RECUPERACIÓN DE SUELOS.

Actualmente la contaminación de suelos con metales pesados es un problema en distintas regiones del país, generalmente asociadas a la actividad minera. Ejemplo de esto es la zona Quintero-Puchuncaví, cuyos suelos están contaminados con arsénico, cobre y otros metales. Ante la necesidad de estrategias de recuperación de suelos, la fitorremediación se ha posicionado como una alternativa sustentable. Sin embargo, no se tiene claridad sobre las consecuencias de estos cultivos en el ecosistema.

El objetivo principal del trabajo es evaluar los efectos ambientales a largo plazo de la fitorremediación de suelos con arsénico mediante un modelo. Así, se modelan las transferencias de arsénico entre un cultivo de *Pteris vittata*, el suelo, la fauna y el agua, incluyendo el postratamiento de las plantas, para estimar los impactos de esta técnica.

El modelo implementado en Matlab muestra que en 15 años se reduce el contenido de arsénico en el suelo entre un 9,4 y un 0,4 %, dependiendo de la masa de raíces a distintas profundidades. El 71,6 % del arsénico removido es acumulado por el cultivo, en 9,63 [ton] de biomasa que son enviadas a disposición final o pirólisis. El riego provoca la infiltración del 25,3 % del arsénico removido y lo restante se acumula en la fauna local. En particular en los herbívoros, que ingieren arsénico al incluir el cultivo en su dieta. Por el contrario, las lombrices disminuyen su contenido de arsénico a medida que se remueve metal del suelo. Así, el modelo muestra la remoción de arsénico alcanzada y las consecuencias ambientales de la fitorremediación, que de otra forma no habrían sido previstas.

A partir de estos resultados se revisan soluciones para la infiltración, la exposición al metal de la fauna local y el rendimiento del cultivo. Cambiar el sistema de irrigación por métodos más eficientes tiene el potencial de reducir a un 2 % el arsénico perdido por infiltración. Por otro lado, la realización de múltiples cultivos de menor duración reduce la exposición a arsénico de los herbívoros, mientras que la selección de especies cuya sensibilidad al metal se ajuste al terreno a remediar puede mejorar el rendimiento.

Así, el modelo proporciona una primera estimación de los resultados de una estrategia de fitorremediación, junto con las consideraciones de diseño relevantes para reducir la contaminación de otros espacios. El problema principal del trabajo es la falta de información respecto a las interacciones de la fitorremediación con el ecosistema. Esto repercute en el modelo, cuya validación es parcial y debe completarse a medida que se disponga de más información. Además, el modelo puede ser expandido para incorporar otros aspectos de la planificación, como el uso de fertilizantes o la presencia de múltiples contaminantes.

A mi familia, los locos más bonitos del mundo.

Agradecimientos

Quiero agradecer a mi familia por todo, esto no habría sido posible sin ellos. A mis papás por los regalones y la paciencia infinita. A mis hermanos por la chacota y la complicidad. A los cuatro por el cariño. Los quiero un montón.

También a mis amistades del departamento, de plan común y de la vida. Por los buenos y malos ratos, los trabajos en grupo, las distracciones, las copuchas, las conversaciones serias y las no tan serias: gracias miles.

A los profesores y profesoras que influyeron en mi formación personal y mi fascinación por la ciencia. En especial, gracias a Andrea Rodríguez por los años de trabajo juntas, los buenos consejos y su amistad, y a Felipe Díaz, por su apoyo indispensable e incondicional en este proceso.

Finalmente, el desarrollo de esta investigación se llevó a cabo gracias al financiamiento de ANID, Beca de Magíster Nacional N°22220496. Gracias por la oportunidad.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
1.1. Antecedentes generales y motivación	1
1.2. Objetivos	4
1.2.1. Objetivo general	4
1.2.2. Objetivos específicos	4
2. Caracterización del sistema de estudio	5
2.1. Metales pesados: Arsénico	6
2.1.1. Arsénico	6
2.2. Caso de estudio: Quintero-Puchuncaví	8
2.2.1. Fundición Ventanas y emisiones de arsénico	8
2.3. Arsénico y suelo	11
2.3.1. Especiación del arsénico en el suelo	12
2.3.2. Adsorción y desorción aparente	14
2.4. Arsénico y agua	15
2.4.1. Agua en el cultivo	15
2.4.2. Evapotranspiración	17
2.4.3. Lluvia	19
2.4.4. Riego	19
2.4.5. Infiltración	20
2.5. Fauna y bioacumulación	21
2.5.1. Selección de animales	23
2.5.2. Metabolismo del arsénico	27
2.6. Remediación de suelos	29
3. Fitorremediación	31
3.1. Definiciones	31
3.1.1. Modelos de fitorremediación	34
3.1.2. Crecimiento	35
3.2. Selección de especie	38
3.2.1. <i>Pteris vittata</i>	40
3.3. Postratamiento de la fitorremediación	42
3.3.1. Disposición final de residuos con arsénico	43
3.3.2. Tratamiento térmico: Pirólisis	45
4. Modelo del sistema	50
4.1. Supuestos	50
4.2. Dominios	54

4.2.1.	Suelo	54
4.2.2.	Fauna	55
4.2.3.	Cultivo	55
4.2.4.	Postratamiento	56
4.3.	Procesos y representación matemática	56
4.4.	Ecuaciones Caso fitorremediación	64
4.4.1.	Suelo	64
4.4.2.	Fauna	66
4.4.3.	Cultivo	67
4.4.4.	Postratamiento	69
4.5.	Ecuaciones Caso base	70
4.5.1.	Suelo	71
4.5.2.	Fauna	72
5.	Resultados del modelo y comparación con el comportamiento del caso de estudio	74
5.1.	Condiciones iniciales y parámetros	74
5.1.1.	Calibración y validación	75
5.2.	Caso base	76
5.2.1.	Suelo	76
5.2.2.	Fauna	77
5.3.	Caso fitorremediación	78
5.3.1.	Suelo	78
5.3.2.	Cultivo	80
5.3.3.	Fauna	81
5.3.4.	Distribución del arsénico extraído	83
5.3.5.	Postratamiento	84
5.4.	Consideraciones generales	85
6.	Análisis de sensibilidad a parámetros	86
6.1.	Parámetros de diseño	86
6.1.1.	Especie fitoextractora	86
6.1.2.	Sistema de riego	89
6.1.3.	Duración del cultivo	92
6.2.	Incertidumbre	93
6.3.	Cambio climático: sensibilidad a la temperatura	94
7.	Reflexiones generales	97
8.	Conclusiones	99
	Bibliografía	101
	Anexos	128
	Anexo A. Datos de arsénico en Quintero-Puchuncaví	128
A.1.	Deposición atmosférica de Arsénico	128
A.2.	Concentraciones de arsénico en el suelo	129

A.3. Arsénico en el agua	130
Anexo B. Características del suelo	132
B.1. Textura del suelo	132
B.2. Humedad del suelo	132
Anexo C. Obtención de evapotranspiración de referencia	134
C.1. Datos meteorológicos	134
C.1.1. Datos necesarios y fuentes	134
C.1.2. Adecuaciones de los datos	134
C.1.3. Datos utilizados en el modelo	136
C.2. Obtención de parámetros para el cálculo de evapotranspiración de referencia	136
C.2.1. Radiación neta en la superficie del cultivo	136
C.2.2. Constante psicométrica	137
Anexo D. Coeficiente único de cultivo inicial, medio y final	138
D.1. Coeficiente único de cultivo inicial	138
D.2. Coeficiente único de cultivo medio	139
D.3. Coeficiente único de cultivo final	140
Anexo E. Ajustes de parámetros	141
E.1. Metodología	141
E.1.1. Validación	141
E.2. Isoterma de adsorción	143
E.3. Constante de eliminación	144
E.3.1. Ratones	144
E.3.2. Aves	145
E.3.3. <i>E. fetida</i>	146
E.4. Constantes del cultivo de <i>P. vittata</i>	148
E.4.1. Crecimiento logístico	148
E.4.2. Michaelis Menten	149
Anexo F. Terreno estudiado	150
Anexo G. Memoria de cálculo	153
G.1. Ecuaciones usadas en el desarrollo del modelo	153
G.2. Cálculos de curvas logísticas adicionales	154
G.3. Masa específica de raíz	156
G.4. Flujo de deposición atmosférica	157
G.5. Interacción entre fauna y cultivo	158
G.6. Riego	159
Anexo H. Resumen del modelo	161
H.1. Parámetros utilizados	166
Anexo I. Códigos utilizados	167
Anexo J. Resultados adicionales	169
J.1. Cumplimiento de conservación de la masa	169

J.2.	Caso base: modificación a la influencia de lombrices	170
J.3.	Fitorremediación sin irrigación	171
J.4.	Fitorremediación con irrigación constante	172
J.5.	Escenario de veneno	173
J.6.	Análisis de sensibilidad	174
J.6.1.	Fracción de biomasa subterránea	174
J.6.2.	Constante de Michaelis-Menten	175
J.6.3.	Concentración inicial del suelo	176
J.6.4.	Concentración en el agua de riego	178
J.6.5.	Isoterma de Freundlich	179
J.6.6.	Parámetros de ingesta y eliminación de la fauna	182
J.6.7.	Otros parámetros del cultivo	183
J.6.8.	Parámetros sin efecto y no sensibilizados	185

Índice de Tablas

2.1.	Formas de arsénico en el suelo y especies consideradas.	14
2.2.	Tipos de remediación de suelos [15–18]	30
3.1.	Postratamientos existentes [22–24, 30, 102]	42
3.2.	Distribución de productos de pirólisis de distintas especies de biomasa a 500°C	46
3.3.	Requerimiento energético de distintas etapas de la pirólisis [309]	46
3.4.	<i>Low Heating Value</i> y densidades de los productos de la pirólisis	47
3.5.	Porcentaje del arsénico inicial recuperado en el producto sólido de la pirólisis y sus características, según temperatura del proceso [288]	47
5.1.	Condiciones iniciales de la simulación.	75
5.2.	Arsénico en las capas del suelo luego de 15 años de remediación	78
5.3.	Caracterización de los productos de la pirólisis	84
6.1.	Arsénico removido y distribución según concentración de arsénico en irrigación.	90
6.2.	Arsénico removido y distribución según eficiencia de riego.	91
A.1.	Concentraciones de arsénico total en el suelo de Quintero-Puchuncaví.	129
A.2.	Ubicaciones de sitios de medición, ordenados por año del estudio.	131
B.1.	Rangos de capacidad de campo y punto marchitez permanente. HD: humedad disponible, NR: dato no reportado.	133
B.2.	Datos de tipo de suelo y humedad disponibles para la Región de Valparaíso.	133
C.1.	Resumen para obtención de parámetros de la Ecuación 2.3.	136
D.1.	Propiedades de suelos franco-arenosos [139].	139
D.2.	Frecuencia de riego según tipo de suelo y cultivo.	139
E.1.	Datos de ejemplo	142
E.2.	Comparación de suelos según composición y MO.	143
E.3.	Error cuadrático medio y desviación estándar del ajuste a 26,4 [mg/kg] aplicado a otras concentraciones de suelo.	148
J.1.	Reducción lograda luego de 15 años de fitorremediación, variando f_{sub} en un 10%.174	
J.2.	Reducción lograda luego de 15 años de fitorremediación, variando $X_{soil,0}$ en un 10%.	177
J.3.	Reducción lograda luego de 15 años de fitorremediación, variando K_F en un 10%.181	

Índice de Ilustraciones

2.1.	Diagrama de la división del sistema en subsistemas y su relación.	5
2.2.	Proceso simplificado de la minería del cobre. No considera recirculaciones ni plantas de tratamiento. Elaboración propia [40–46].	7
2.3.	Emisiones anuales de arsénico de la fundición Ventanas. Elaboración propia con datos de [62–66].	9
2.4.	Emisiones mensuales de arsénico de la fundición Ventanas en 2017. Elaboración propia, con datos de [67].	10
2.5.	Entradas y salidas de metales pesados en el suelo. En gris se indican aquellas que son opcionales para el caso del arsénico en la zona Quintero-Puchuncaví. Editada de [58].	11
2.6.	Reacciones de protonación y desprotonación de las especies con arsénico en el suelo, según el tipo de ambiente (aeróbico o anaeróbico). En azul los valores de pK_a . Elaboración propia.	12
2.7.	Representación de las transformaciones del arsénico en la matriz del suelo con pH entre 2 y 9 [109–113, 118–121]. En café la parte sólida de la matriz, en celeste la solución del suelo. Elaboración propia.	13
2.8.	Suelos según humedad: a) Suelo saturado, b) Suelo a capacidad de campo, c) Suelo en punto de marchitez permanente. Traducido de [133].	16
2.9.	Contenido y tipo de agua en el suelo. Elaboración propia.	16
2.10.	Entradas y salidas de agua en un cultivo. En líneas punteadas se muestra aquellas que son despreciables en el balance de masa general. Adaptada de [139].	17
2.11.	Cadena trófica simplificada para la zona de estudio [165, 166]. Los bloques en plural consideran más de una especie. Elaboración propia.	22
2.12.	Cadena trófica acotada a la fitorremediación de suelos. Simbología en Fig. 2.11. Elaboración propia.	24
2.13.	Metabolismo del arsénico en animales, donde iAs es arsénico inorgánico, GSH y GSSG son glutatión reducido y oxidado respectivamente, SAM es S-adenosil metionina y SAH es S-adenosil homocisteína. Los paréntesis indican el estado de oxidación del arsénico. Traducida de [184].	27
2.14.	Metabolismo especulado del arsénico en lombrices, con su biotransformación (a y b) y su acumulación (c). Traducida de [213].	28
3.1.	Tipos de fitorremediación (izq) y captura de contaminantes al interior de la célula (der) [15, 19, 33, 123]. Elaboración propia.	32
3.2.	Diagrama de bloques de la fitorremediación por fitoextracción. Los procesos o flujos opcionales se muestran en gris. Elaboración propia.	32
3.3.	Etapas del crecimiento de un cultivo. Editada de [242].	36
3.4.	Estructura de un helecho de hoja bipinnada. Elaboración propia.	40

3.5.	Curva de sublimación de As_2O_3 : Concentración de gases de As_2O_3 en función de la temperatura expresada en masa de As_2O_3 por volumen de gas a $0^\circ C$ y 1,013 [hPa]. Elaboración propia con datos de [40].	48
4.1.	Representación del suelo. Elaboración propia.	55
4.2.	Simplificación geométrica del cultivo. A la izquierda, un helecho, a la derecha, su versión simplificada con las raíces separadas en capas. Elaboración propia. .	56
4.3.	Representación del sistema (Caso fitorremediación) y los flujos que modifican la distribución del arsénico en los distintos dominios. Elaboración propia.	57
4.4.	Diagrama de bloques del sistema. Los colores son los del dominio involucrado según la Figura 4.3. Las flechas discontinuas representan flujos que solo ocurren al finalizar la fitorremediación. Elaboración propia.	58
4.5.	Diagrama de bloques del Caso base. Los colores son los del dominio involucrado según la Figura 4.3. Elaboración propia.	58
4.6.	Diagrama de bloques del Caso fitorremediación con la expresión matemática de los flujos involucrados en [mg/d], y la masa de arsénico que va a postratamiento en [mg]. Elaboración propia.	63
4.7.	Diagrama de bloques del Caso base con la expresión matemática de los flujos involucrados, en [mg/d]. Elaboración propia.	63
5.1.	Concentración de arsénico total del suelo (arriba), solución (izq) y sólidos (der), para el Caso base.	76
5.2.	Acumulación de arsénico en aves y lombrices en el Caso base.	77
5.3.	Concentración de arsénico total del suelo en Caso fitorremediación durante el primer año (izq) y durante 15 años (der).	78
5.4.	Concentración de arsénico en solución en el suelo (izq) y concentración de arsénico en sólidos (der) en el Caso fitorremediación.	79
5.5.	Crecimiento de la biomasa del cultivo, por secciones, durante un año (izq) y durante 15 años (der).	80
5.6.	Acumulación de arsénico del cultivo, por secciones, durante un año (izq) y durante 15 años (der).	80
5.7.	Acumulación de arsénico en aves y lombrices en el Caso fitorremediación, durante el primer año (izq) y durante 15 años (der).	81
5.8.	Distribución del arsénico removido del suelo.	83
6.1.	Variación las concentraciones de arsénico en las secciones del cultivo (arriba), solución (izq) y aves (der), al variar f_{sub} un 10%.	87
6.2.	Distribución del arsénico removido al variar la fracción de biomasa subterránea del cultivo un 10%	88
6.3.	Concentración de arsénico en la solución del suelo (izq) y el total (der) de las capas 1 y 2 con distintas concentraciones de arsénico en el riego.	89
6.4.	Concentración de arsénico en la sección aérea del cultivo (izq) y en lombrices (der) con distintas concentraciones de arsénico en el riego.	90
6.5.	Infiltración de arsénico (izq) y concentración de arsénico en solución de capa 1 (der) para distintas eficiencias de riego.	91
6.6.	Contenido de arsénico en el suelo (izq) y acumulación de arsénico en fauna (der) en el Caso fitorremediación modificado con 5 cosechas.	92
6.7.	Resultados de evapotranspiración (ET_0) para el clima medido el 2022 en Quintero y el clima con un aumento de $2^\circ C$ estimado en el escenario RCP8.5. Se incluye también la diferencia porcentual relativa.	95

6.8.	Distribución de los datos de humedad relativa media semanal para la estación meteorológica de Quintero en 2022 [145].	96
A.1.	Puntos de medición de deposición de arsénico (rojo) y fundición Ventanas (naranja). Elaboración propia a partir de datos de [58]	128
A.2.	Puntos de medición de arsénico (maranjo) y ubicación del CIV (amarillo)[78] .	130
B.1.	Diagrama textural USDA. Obtenido de [91].	132
E.1.	Datos utilizados según su subconjunto.	142
E.2.	Resultados del ajuste. Izq: Ajuste y ambos subconjuntos de datos. Der: Comparación respecto a la identidad entre datos y ajuste.	143
E.3.	Datos experimentales e isoterma de Freundlich ajustada. Datos de [107] y ajuste mediante <i>solver</i> de Excel.	144
E.4.	Izq: Datos experimentales, desviación estándar y ajuste. Der: Gráfico de predicciones vs observaciones para el ajuste realizado. Datos y desviación estándar de [189]. Ajuste mediante <i>solver</i> de Excel.	145
E.5.	Datos experimentales y ajuste realizado para la eliminación de arsénico en gallinas. Datos de [194]. Ajuste en <i>solver</i> de Excel.	146
E.6.	Izq: Datos experimentales, desviación estándar y ajuste realizado para la acumulación de arsénico en lombrices. Der: Gráfico de predicciones vs observaciones para el ajuste realizado. Datos y desviación estándar de [211] y ajuste mediante <i>solver</i> de Excel.	147
E.7.	Izq: Datos experimentales, desviación estándar y ajuste realizado para el crecimiento del cultivo sobre tierra. Der: Gráfico de predicciones vs observaciones para el ajuste realizado. Datos y desviación estándar de [335]. Ajuste mediante <i>solver</i> de Excel.	148
E.8.	Datos experimentales, desviación estándar y ajuste realizado para la absorción de arsénico en raíces de <i>P. vittata</i> . Datos y desviación estándar de [333]. Ajuste mediante <i>solver</i> de Excel.	149
F.1.	Terreno seleccionado para evaluar la fitorremediación (amarillo) y hábitat de potencial fauna involucrada (verde). Adicionalmente se muestran los puntos más cercanos de mediciones de arsénico en el suelo. Imagen obtenida de Google Earth.	150
F.2.	Terreno seleccionado para fitorremediar (amarillo), hábitat potencial de fauna (verde) y ubicación de la fundición Ventanas (rojo). Imagen obtenida de Google Earth.	151
F.3.	Terreno a fitorremediar (amarillo), hábitat de fauna involucrada (verde, borde negro) y hábitats considerados en [364] para la línea base de fauna: humedal (celeste), plantación forestal (rosa), pradera (naranja claro), matorral (naranja oscuro) y formación arbórea (verde oscuro). Imagen de Google Earth.	152
G.1.	Deposición atmosférica semanal en estación de medición La Greda y promedio de los datos. Elaboración propia con datos de [74].	157
G.2.	Distribución de aves e intersección de sus ámbitos de hogar con el terreno fitorremediado.	159
G.3.	Evapotranspiración de cultivo de referencia (izq) y coeficientes únicos de cultivo para la zona de estudio en 2022.	160
G.4.	Evapotranspiración de cultivo de referencia (izq) y coeficientes únicos de cultivo para la zona de estudio en 2022.	160
H.1.	Diagrama de bloques del Caso fitorremediación. Los números indican las ecuaciones del Cuadro H.2 que rigen cada proceso.	161

H.2.	Diagrama de bloques del Caso base. Los números indican las ecuaciones del Cuadro H.1 que rigen cada proceso.	162
J.1.	Masa de arsénico en el sistema en Caso base (izq) y Caso fitorremediación (der).	169
J.2.	Arsénico en suelo total (arriba), solución (izq) y sólidos (der) en el Caso base, sin lombrices.	170
J.3.	Arsénico en suelo total en el Caso base, con lombrices en estado estacionario.	171
J.4.	Concentración total de arsénico en el suelo en un escenario de fitorremediación sin riego durante un año (izq) y durante 15 años (der).	171
J.5.	Concentración total de arsénico en el suelo en un escenario de riego constante durante un año (izq) y durante 15 años (der).	172
J.6.	Distribución del arsénico removido en un escenario de riego constante.	173
J.7.	Acumulación de arsénico en animales en caso de alcanzarse la dosis letal. Izq: tiempo de simulación completo. Der: acercamiento al periodo de depuración de aves.	173
J.8.	Variación en la acumulación de ratones (izq) y el arsénico eliminado por vertebrados (der) al variar en un 10 % el valor de f_{sub}	175
J.9.	Contenido de As en la sección aérea del cultivo al variar un 10 % el valor de K_M	175
J.10.	Variación de la concentración de arsénico en el cultivo, las aves, y la solución y el suelo total de la capa 1, al utilizar el valor de K_M reportado en [220].	176
J.11.	Variación en la concentración de arsénico en solución del suelo (izq) y suelo total (der) al variar la concentración inicial del suelo un 10 %.	177
J.12.	Variación en la concentración de arsénico lombrices, cultivo y aves, al variar la concentración inicial del suelo un 10 %.	178
J.13.	Arsénico en solución y total con distintas concentraciones de arsénico en el agua de riego en la capa 3.	178
J.14.	Arsénico en solución y total con distintas concentraciones de arsénico en el agua de riego en la capa 4.	179
J.15.	Resultados de infiltración de arsénico al variar la concentración del metal en la irrigación.	179
J.16.	Variación en distintas variables del modelo al aumentar y disminuir en un 10 % el valor de K_F	180
J.17.	Variación en distintas variables del modelo al aumentar y disminuir en un 10 % el valor de n	181
J.18.	Acumulación de arsénico en aves y ratones al variar en un 10 % el valor de α_B o α_B	182
J.19.	Variación en la acumulación de arsénico en lombrices (izq) y aves (der) al aumentar y disminuir en un 10 % el valor de las constantes cinéticas del <i>uptake</i> de lombrices en el Caso base.	183
J.20.	Variación en la acumulación de arsénico en fauna al aumentar y disminuir en un 10 % el valor de las constantes cinéticas de eliminación.	183
J.21.	Variación en distintas variables del modelo al aumentar y disminuir en un 10 % el valor de v_m	184
J.22.	Acumulación de metal en el cultivo al variar en un 10 % el valor de TR	184

Nomenclatura

En el presente anexo se indica la nomenclatura utilizada. Se divide en: abreviaciones y siglas, y símbolos. Las abreviaciones y siglas se ocupan en textos, mientras que los símbolos corresponden a parámetros y variables.

Abreviaciones y siglas

A continuación se indican las abreviaciones y siglas usadas y su significado.

Abreviación	Significado
AF	Arena franca
BF	<i>Bioconcentration Factor</i>
CIV	Complejo Industrial Ventanas
CODELCO	Corporación Nacional del Cobre
CSTR	<i>Continuous stirred-tank reactor</i>
CTSPAC	<i>Coupled Transport of water, heat and solutes in the Soil-Plant-Atmosphere Continuum</i>
DM	Dirección Meteorológica
DMA	Ácido dimetil arsénico
DSS	<i>Decision Support System</i>
dw	<i>Dry weight</i>
FA	Franco Arenoso
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
GSH	Glutación (reducido)
GSSG	Glutación (oxidado)
iAs	Arsénico inorgánico
INDH	Instituto Nacional de Derechos Humanos
LD50	<i>Lethal Dosis 50</i>
LHV	<i>Low Heating Value</i>
MMA	Monometilarsónico
MO	Materia orgánica
NCh	Norma Chilena
NOAEL	<i>No Observed Adverse Effect Level</i>

Abreviación	Significado
REP	(Ley de) Responsabilidad Extendida del Productor
SAM	S-adenosil metionina
SAH	S-adenosil homocisteína
SDA	<i>System Dynamic Approach</i>
TF	<i>Translocation factor</i>
USDA	Departamento de Agricultura de los Estados Unidos

Símbolos

A continuación se muestra la lista de símbolos usados. En caso de ser necesario se incluye la unidad de medida. Por separado se incluye la lista de índices (superíndices y subíndices) que modifican el significado de los símbolos.

Símbolo	Significado	Unidad
α	Albedo terrestre, 0,23	[-]
α_I	Razón entre el área de cultivo dentro del ámbito hogar y el ámbito hogar de especie I	
β	Fracción másica de raíz en biomasa subterránea	[kg _{fw raiz} /kg _{fw sub}]
Δ	Pendiente de la curva de presión de vapor	[kPa/°C]
δ	Declinación solar	[rad]
γ	Constante psicrométrica	[kPa/°C]
γ_I^{II}	Porcentaje de I en II (opcional)	[-]
φ	Latitud	[rad]
ω	Ángulo de radiación de la puesta de sol	[rad]
Ω_j	Distribución de raíces en capas	[m ³ _{soil} /m ³ _{capa}]
σ	Desviación estándar	[¹]
σ_b	Constante de Stefan-Boltzmann, 4,903·10 ⁻⁹	[MJ/K ⁴ m ² d]
λ_I	Tasa de alimentación de especie I	[kg _{dieta} /d kg _{animal}]
ρ_I	Densidad de I	[kg/m ³]
ρ_{raiz}^{soil}	Densidad de raíz en el suelo	[kg _{fw,raiz} /m ³ _{soil}]
θ_v	Contenido volumétrico de agua en el suelo	[m ³ _w /m ³ _{soil}]
θ_{gg}	Contenido gravimétrico de agua en el suelo	[kg _w /kg _{soil}]
Ψ_g	Relación entre masa de gusanos y suelo	[kg _g /kg _{soil}]
ε	Porosidad del suelo	[m ³ _{poros} /m ³ _{soil}]
ϕ_w	Fracción de arsénico soluble en la excreción de gusanos	[-]
A_{FE}	Agua Fácilmente Evaporable	[mm]
A_{ET}	Agua Evaporable Total	[mm]
A_{esp}^{root}	Área específica de raíz	[kg _{fw,root} /m ³ _{capa}]
A_{esp}^{solid}	Área específica de sólidos	[kg _s /m ³ _w]
b_j	Boolean, indica si j es 1 (primera capa)	[-]

¹ Depende de la muestra

Símbolo	Significado	Unidad
CC	Capacidad de Campo	[mm/m]
C_I^{II}	Concentración de arsénico en I . II opcional, indica característica del arsénico.	[mg As/kg] ²
d_r	Distancia relativa inversa Tierra-Sol	[-]
$e^\circ(T)$	Presión de vapor a la temperatura T	[kPa]
e_s	Presión de vapor de saturación	[kPa]
e_a	Presión real de vapor	[kPa]
E_{in}	Energía necesaria para pirólisis por kg de biomasa	[MJ/kg _{cult}]
e_i	Eficiencia de riego	[-]
ECM	Error Cuadrático Medio	[-]
ET_0	Evapotranspiración del cultivo de referencia	[mm/d]
ET_c	Evapotranspiración del cultivo en condiciones estándar	[mm/d]
f_w	Porcentaje de arsénico soluble en datos	[-]
f_{sub}	Fracción de masa en secciones subterráneas de la biomasa del cultivo	[-]
F_d	Flujo de deposición atmosférica	[kg/d]
F_i	Flujo de irrigación	[m ³ /d]
$F_{food,I}^{II}$	Flujo de I para la alimentación de la especie II	[kg _I /d]
G	Flujo del calor de suelo	[MJ/m ² d]
G_{sc}	Constante solar, 0,082	[MJ/m ² min]
h	Profundidad de capa de suelo	[m]
H	Profundidad total del suelo	[m]
h_{cult}	Altura del cultivo en la etapa media	[m]
HR_I	Humedad Relativa I (opcional)	[%]
J	Número de día del año	[-]
k	Coefficiente de transferencia	[m/s]
K_I	Capacidad de carga para secciones I (opcional)	[kg/ha]
$K_{c I II}$	Coefficiente de cultivo $I II$ (opcionales)	[-]
k_e^I	Constante de eliminación de especie I	[1/d]
K_F	Constante de Freundlich	[(L/kg) ⁿ]
K_M	Constante de Michaelis Menten	[mg As/m _w ³]
k_u	Constante del <i>uptake</i> de lombrices	[kg _{soil} /(d kg _g)]
LHV_I	<i>Low Heating Value</i> de I	[MJ/kg] ³
M_I^{II}	Masa de I en II (opcional)	[kg]
M'_I	Masa de I por área de suelo	[kg/m ²]
n	Factor de corrección de isoterma de Freundlich	[-]
N	Cantidad de capas de suelo	[-]
PMP	Punto de Marchitez Permanente	[mm/m]

² Salvo la concentración en la solución de suelo, cuya unidad es [kg/m³]

³ Para gases se cambia la unidad a [MJ/Nm³]

Símbolo	Significado	Unidad
Q_I	Calor liberado por la combustión de I	[MJ]
Q_{in}	Energía necesaria para pirólisis	[MJ]
r	Tasa intrínseca de crecimiento	[1/d]
$r_{m,j}$	Cinética de Michaelis Menten	[mg As/(d kg _{fw,raiz})]
R_I	Radiación I	[MJ/m ² d]
S	Área del cultivo	[m ²]
SS_{tot}	Suma total de cuadrados	
SS_{res}	Suma residual de cuadrados	
t	Tiempo	[d]
t_1	Intervalo de tiempo en que se evapora el AFE del suelo	[d].
t_w	Intervalo promedio entre eventos de humedecimiento	[d].
T	Temperatura media del aire	[°C]
T_I	Temperatura I	[°C]
$T_{I,K}$	Temperatura I en Kelvin	[K]
TR	Razón de traslocación másica	[-]
u_{10}	Velocidad del viento a 10 [m] de altura	[m/s]
u_2	Velocidad del viento a 2 [m] de altura	[m/s]
v_m	Velocidad máxima de absorción	[mg As/(d kg _{fw,raiz})]
V_I^{II}	Volumen de I en II (opcional)	[m ³]
X_I^{II}	Fracción másica de I en II (opcional)	[-]
\mathbb{X}_I	Fracción másica de I . ⁴	[mg/kg]
Y_I^{II}	Fracción de I en la dieta de especie II	[kg _I /kg _{dieta}]
Y	Vector de predicciones para el cálculo de ECM	
y	Vector de datos para el cálculo de ECM	
\bar{y}	Promedio de los datos	
z	Altura por sobre el nivel del mar	[m]

Índice	Significado
0	En tiempo: inicio de simulación
a	Aire en el suelo. En radiación: extraterrestre
ap	Aparente
As	Arsénico
B	Aves (<i>birds</i>)
c	Capa de suelo (superíndice)
$char$	Salida sólida de pirólisis (carbón)
$cult$	Cultivo, secciones aéreas y subterráneas.
d	Deposición atmosférica

⁴ Si bien la razón entre masas es una fracción másica, dado que usan unidades distintas no es adimensional, por lo que se ocupa una variación de X_I

Índice	Significado
<i>dw</i>	<i>Dry weight</i>
<i>elim</i>	Eliminación
<i>f</i>	En tiempo: final de la simulación
<i>fin</i>	Final
<i>fw</i>	<i>Fresh weight</i>
<i>g</i>	Lombrices (gusanos)
<i>gas</i>	Salida gaseosa de pirólisis
<i>i</i>	Irrigación
<i>ini</i>	Inicial
<i>infil</i>	Infiltración
<i>j</i>	Número de capa
<i>med</i>	Medio/a
<i>min</i>	Mínimo/a
<i>max</i>	Máximo/a. En el caso del tiempo, indica el momento en que se alcanza la máxima biomasa del cultivo
<i>n</i>	neta en la superficie del cultivo
<i>nl</i>	neta de onda larga
<i>ns</i>	neta solar
<i>sh</i>	solar horizontal
<i>so</i>	solar de un día despejado
<i>P</i>	Sección aérea del cultivo (plantas)
<i>R</i>	Ratones
<i>residuo</i>	Cualquier especie dirigida a disposición final
<i>rocío</i>	Punto de rocío
<i>s</i>	Como subíndice, sólidos de suelo. Como superíndice de concentración, insoluble
<i>sub</i>	Sección subterránea del cultivo
<i>soil</i>	Suelo, combinación de todos los componentes
<i>T</i>	Suelo, combinación de todos los componentes
<i>tab</i>	Tabulado
<i>tar</i>	Salida líquida de pirólisis (bio-aceite)
<i>w</i>	Como subíndice, solución. Como superíndice de concentración, soluble

Capítulo 1

Introducción

1.1. Antecedentes generales y motivación

La contaminación de suelos es la pérdida de calidad de los suelos producto de la acumulación de sustancias químicas, originadas por actividades humanas como la minería, la agricultura y los rellenos sanitarios [1]. En Europa, se estima que alrededor de 2,5 millones de predios están potencialmente contaminados, de los cuales el 14 % requeriría remediación [2].

Entre los contaminantes que pueden degradar los suelos, se encuentran los metales pesados [1]. Estos corresponden a un grupo de elementos naturales de alta densidad y masa atómica. Ejemplos de metales pesados son el cobre (Cu), el cadmio (Cd), el arsénico (As), entre otros [3]. Los metales no solo reducen la calidad del suelo y las fuentes de agua, también pueden afectar la salud humana, incorporándose por contacto directo o a través de la cadena alimenticia [4].

Producto de los procesos geológicos, los metales pesados no son abundantes en la superficie terrestre sino en el subsuelo. Las zonas con alta concentración de metales pesados tienen actividades naturales o industriales que extraen materia desde estratos geológicos subsuperficiales [3]. En Chile se han detectado suelos contaminados con metales pesados en varias zonas, en general, asociadas a la actividad minera: en la Región de Antofagasta, Tocopilla tiene suelo y mar contaminados con cobre, arsénico y plomo [5], y Antofagasta, en su borde costero tiene cobre, arsénico, plomo, zinc, cadmio y molibdeno [6, 7]; en la Región de Atacama, se ha encontrado arsénico [8, 9]; en la Región de Coquimbo, cerca de la Mina la Cocinera, hay altas concentraciones de cobre, zinc, cadmio y otros metales [10]; en la Región de Valparaíso, Quintero-Puchuncaví está contaminado con cobre y arsénico [11]; y en la Región Metropolitana, Santiago está contaminado con cobre, plomo, cadmio, molibdeno, y plata [12].

Es tóxico que se encuentren altas concentraciones de metales pesados en los suelos, en especial aquellos que son zonas habitadas o son ocupados para la actividad agrícola. En estos suelos, el metal puede acumularse al interior de organismos vivos como las plantas cultivadas (bioacumulación) y a partir de estas, ingresar a las cadenas tróficas, aumentando su concentración entre eslabones (biomagnificación) [13]. En el caso particular del arsénico, en el norte de Chile se han detectado múltiples zonas contaminadas y hoy en día ya hay efectos sobre la salud de las personas, como mayores incidencias de infartos al miocardio

y distintos tipos de cáncer, producto del contacto con este metal a través de los alimentos y el aire [14]. Por lo anterior, resulta relevante estudiar métodos de recuperación de suelos contaminados con metales.

En la actualidad existen distintas técnicas para tratar suelos contaminados con metales pesados. Estas se pueden clasificar en físicas, químicas, térmicas o biológicas [15]. A su vez, estas se pueden clasificar en dos grandes grupos: *ex situ* e *in situ*. Las primeras son aquellas técnicas que requieren la remoción de la tierra contaminada para su tratamiento, mientras que las segundas tratan el problema en su lugar de origen [16]. A continuación se describen brevemente las principales técnicas empleadas.

Las técnicas físicas consisten en aislar el suelo contaminado del ambiente mediante barreras. Esto se puede realizar *in situ*, cubriendo la superficie contaminada, o *ex situ*, retirando el suelo contaminado y reemplazándolo con tierra limpia (reemplazo de suelos) [16]. Estas técnicas evitan la contaminación de mayores áreas, sin embargo, no son soluciones al problema, dado que no remedian los suelos contaminados [15].

En cuanto a las técnicas químicas, las más comunes son el lavado de suelos y la inmovilización. El lavado de suelos consiste en aplicar flujos de compuestos químicos que arrastran los metales, separándolos del suelo. Si bien esta técnica permite remociones casi completas de los metales, genera un nuevo problema, pues se obtiene entonces un flujo con altas concentraciones de metal que se debe tratar [15, 16]. La inmovilización, por otro lado, consiste en la aplicación de químicos para reducir la movilidad de los metales al hacerlos reaccionar para formar complejos menos activos o precipitar. Esto reduce la transferencia de masa, pues se forman moléculas de mayor tamaño. Con ello, se reduce la velocidad de contaminación de nuevo suelo u otros participantes del ecosistema, pero se requieren tratamientos posteriores para hacer el suelo utilizable nuevamente [15]. Tanto el lavado de suelos como la inmovilización pueden realizarse *in situ* o *ex situ* [16].

Las técnicas térmicas son la vitrificación y la electrorremediación. La vitrificación se puede usar en tratamientos *in situ* o *ex situ*; se aplica calor al suelo contaminado, generando cristales que contienen los metales. Sin embargo, no remedia el suelo, ya que la presencia de cristales lo deja inutilizable [15]. La electrorremediación o remediación electrocinética corresponde a pasar corriente eléctrica por el suelo, forzando a los metales a migrar al cátodo, donde son removidos [15]. Esta técnica depende de las condiciones del suelo, como su conductividad, permeabilidad y homogeneidad [17], y es un proceso lento y de baja eficiencia [15].

Finalmente, las técnicas biológicas son métodos emergentes que emplean organismos vivos para remediar el suelo [18]. Pueden ser microorganismos como bacterias, en cuyo caso se habla de remediación microbiana, hongos, lo que corresponde a micorremediación, o plantas, conocido como fitorremediación [15, 18].

En particular, la fitorremediación o remediación vegetal, es un proceso *in situ* en que se pueden eliminar contaminantes mediante el uso de plantas y su microbiota asociada [16, 19]. Este proceso corresponde a un acople de fenómenos de transferencia de masa y reacción entre el suelo y las plantas, cuyas características dependerán del tipo de cultivo aplicado [15, 19].

La fitorremediación tiene el potencial de extraer metales del suelo aun a bajas concentraciones, tiene bajos costos de instalación y operacionales, es simple de escalar y compatible con otras remediaciones, e incluso puede mejorar la fertilidad del suelo debido al intercambio de nutrientes que ocurre en las raíces [16, 19]. Las condiciones de crecimiento de las plantas, su capacidad de acumular metales, entre otros factores, han sido revisados en distintos estudios [15]. Es una técnica que se considera amigable con el medio [15, 16, 19], sin embargo, depende fuertemente de la especie a utilizar y su relación con el entorno, y no debe analizarse sin considerar el problema que representa el tratamiento de biomasa con metales pesados [16].

Durante el proceso de remediación de suelos, se tiene un cultivo de plantas acumulando metales pesados en su interior, a tasas y concentraciones que dependen de la especie [15]. Estas plantas pueden generar el ingreso de metales a la cadena trófica, alterando a las especies del sector e incluso a las personas, a través de sus alimentos [19]. De esta manera, la bioacumulación y biomagnificación de los metales en el ecosistema son un potencial riesgo de la fitorremediación.

Adicionalmente, la mantención del cultivo afectará el terreno en el que se encuentra. A modo de ejemplo, la aplicación de riego puede generar la lixiviación de contaminantes a capas inferiores del suelo y aguas subterráneas, en terrenos que por sus condiciones climáticas no reciben esos volúmenes de agua en forma natural [20, 21]. Así, la contaminación de fuentes de agua es un riesgo asociado a los cultivos, incluyendo aquellos que tienen el propósito de remediar.

Por otro lado, el proceso posterior a la remediación (*downstream*), consiste en la cosecha o extracción de las plantas para tratar la biomasa contaminada resultante [22]. El *downstream* de la fitorremediación es objeto de estudio reciente, siendo la información escasa y superficial [23]. Se habla principalmente de tres tipos de tratamiento: el compostaje, la compresión y el tratamiento térmico, siendo este último el más usado [22, 23]. Entre los tratamientos térmicos se encuentran la gasificación, la pirólisis, la incineración, entre otros [22]. Son métodos que reducen significativamente el volumen de residuos, pero que conllevan el riesgo de que parte del metal sea volatilizado. En consecuencia, es un riesgo que el metal vuelva al ambiente [24]. Además, todas estas actividades consumen energía y recursos, que implican impactos ambientales y que son consecuencia de optar por la fitorremediación como técnica para la recuperación de suelos [22].

Considerando los riesgos asociados a la acumulación y magnificación de metales pesados en el ecosistema circundante, y los posibles impactos del tratamiento *downstream* de la fitorremediación, es necesario revisar la imagen *eco-amigable* de esta técnica. Se propone evaluar la fitorremediación teniendo presente un modelo del sistema completo, en lugar de estudiar sus procesos por separado como se ha hecho hasta ahora. Así, se hace un seguimiento dinámico del arsénico más allá de la interacción con las plantas durante la remediación misma, estudiando la fitorremediación con enfoque de Ciclo de Vida. Esto permitiría tomar decisiones responsables e informadas respecto a la fitorremediación de suelos contaminados y las condiciones en que debe hacerse para que sea útil y se minimicen las posibles consecuencias negativas en el sistema [25].

El uso de modelos permite la representación matemática del sistema y sus procesos, formalizando científicamente la evaluación, lo que facilita la toma de decisiones de diseño y operación de los procesos [15, 25, 26]. Por esto, se pretende determinar los impactos que tiene el uso de la fitorremediación, utilizando un modelo matemático del sistema que permita la planificación con base científica de proyectos de remediación de suelos contaminados con metales pesados.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo general

Evaluar los efectos ambientales a largo plazo de la fitorremediación como método de recuperación de suelos con altas concentraciones de arsénico, sobre la base de un modelo.

1.2.2. Objetivos específicos

1. Caracterizar el sistema en estudio y las transformaciones físicas, químicas y biológicas que lo componen.
2. Componer un diagrama de bloques del sistema considerando procesos físicos, químicos y biológicos que modifican la concentración de arsénico en el entorno, durante todo el ciclo de vida de la fitorremediación.
3. Formular y validar un modelo dinámico que permita analizar impactos de la fitorremediación según parámetros físicos, químicos, biológicos y geométricos de la misma.
4. Analizar los resultados obtenidos a partir del modelo, para evaluar ambientalmente la fitorremediación como método de recuperación de suelos.

Capítulo 2

Caracterización del sistema de estudio

El sistema de estudio se puede dividir en cuatro subsistemas: la operación de remediación, los procesos de la fauna, los del suelo y el postratamiento de la biomasa. En estos subsistemas el arsénico se encuentra en concentraciones que varían de acuerdo a procesos físicos, químicos y biológicos. Existen además flujos másicos que transfieren arsénico entre subsistemas y a la ecósfera lo que se muestra en la Figura 2.1.

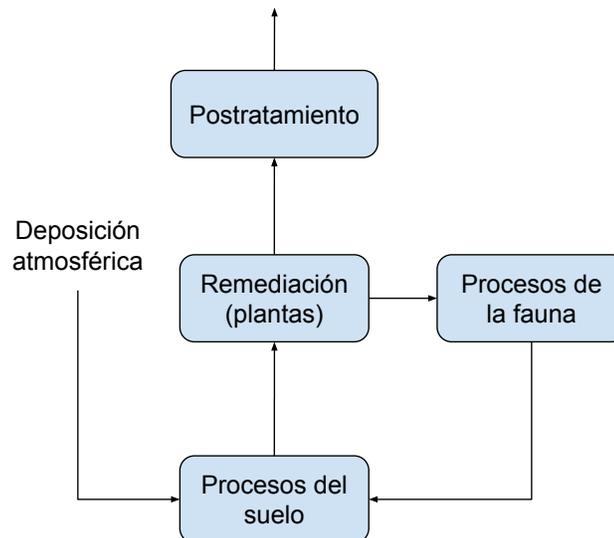


Figura 2.1: Diagrama de la división del sistema en subsistemas y su relación.

El suelo es contaminado por un flujo de arsénico de origen minero. Desde el suelo, las plantas absorben metal, incorporándolo a sus procesos. Las plantas son parte de cadenas alimenticias, conectándolas con los procesos de la fauna. A su vez, la fauna al morir, retorna al suelo el metal que ha acumulado. Finalmente, el postratamiento recibe un flujo de biomasa contaminada desde la remediación y genera residuos que eventualmente llegan al ecosistema. Adicionalmente, el agua se mueve entre subsistemas generando movimiento del arsénico.

El presente capítulo revisa las características del arsénico, el origen de la contaminación del caso de estudio, los procesos que ocurren en los subsistemas identificados y los flujos de agua involucrados en el sistema.

2.1. Metales pesados: Arsénico

Los metales pesados no tienen una definición clara [16], sin embargo, se pueden definir como metales o metaloides naturales con alta masa atómica y alta densidad en comparación al agua [3, 19]. Entre estos se encuentran el cobre (Cu), el cadmio (Cd), el mercurio (Hg), el cromo (Cr), el níquel (Ni), el plomo (Pb) y el arsénico (As) [16, 19, 27]. Los metales pesados se pueden clasificar en esenciales y no esenciales. Los esenciales, como el zinc o el níquel, son aquellos que cumplen funciones bioquímicas dentro de los organismos y sólo son tóxicos cuando se tiene exceso de los mismos [19, 28]. Por otro lado, los no esenciales, como el arsénico, no tienen funciones biológicas y son tóxicos a bajas concentraciones [3, 4, 19].

Los metales pesados se encuentran de forma natural en la corteza terrestre en bajas concentraciones, pero procesos antropogénicos (minería, agricultura, entre otros) y naturales (vulcanismo y meteorización de rocas) pueden generar acumulaciones tóxicas [3, 16, 19, 23, 27]. A diferencia de los contaminantes orgánicos, son de larga vida media y pueden persistir en el suelo por cientos e incluso miles de años [16, 19, 23, 29, 30]. Esto convierte su acumulación en los suelos en un riesgo para el ambiente y la salud humana en el corto y largo plazo [27, 29].

Las personas y animales están expuestas al ingreso de metales pesados al cuerpo vía inhalación, ingesta y contacto con la piel [3, 29]. De estas, la forma más relevante de exposición es la ingesta de alimentos, transfiriéndose el metal a través de la cadena alimenticia [4, 19, 29, 30].

Los elementos que componen este grupo pueden formar parte de distintos compuestos, con distintos niveles de toxicidad y efectos sobre la salud humana [3]. Por lo tanto, los riesgos específicos y la biodisponibilidad dependerán del metal pesado en cuestión. A continuación se revisa el caso del arsénico.

2.1.1. Arsénico

El arsénico es un metaloide de número atómico 33, sólido a temperatura ambiente [31]. Es un metal pesado no esencial, que se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre [32]. En la naturaleza se encuentra en compuestos inorgánicos, mayoritariamente en minerales sulfurosos, y en menor medida en compuestos orgánicos [11].

El arsénico inorgánico es el que representa mayores riesgos para la salud. Este tiene dos estados de oxidación relevantes: +3 (As^{III} , trivalente) y +5 (As^V , pentavalente). El arsénico trivalente es entre 2 y 10 veces más tóxico que el pentavalente, siendo capaz de desactivar más de 200 proteínas al interior de la célula, alterando o inhabilitando varios organelos y funciones [3, 11, 27, 33].

Por su acción a nivel celular, la exposición a arsénico inorgánico puede causar diversas complicaciones a la salud de las personas, las más comunes son las alteraciones en la piel, como la aparición de callos e hiper-pigmentación [11]. Otros riesgos para la salud asociados al arsénico son distintos tipos de cáncer (al pulmón, la piel, la vejiga), desórdenes circulatorios y neurológicos [3, 11, 27].

Dentro del organismo, la vía metabólica del arsénico comprende su metilación, transformando

los compuestos primero en monometilarsónico (MMA) y sucesivamente en ácido dimetil arsénico (DMA), siendo ambos excretados en la orina [3, 34, 35]. Lo anterior permite la identificación de la exposición a arsénico mediante análisis de orina [35].

A pesar de los riesgos que representa, el arsénico está presente en productos de distintos rubros, tales como pesticidas, herbicidas, pigmentos y preservantes para madera [3, 27]. Además, el arsénico es parte de los procesos de la agricultura, la producción de semiconductores, la industria del vidrio y la minería en distintos lugares del mundo [3, 27].

En Chile, la contaminación con arsénico proviene principalmente de la minería, que emite arsénico en las fundiciones de cobre [36–41]. Esto repercute en la salud de las comunidades cercanas a las fundiciones, como se ha visto en distintos puntos del país [5–10]. Uno de los lugares más polémicos ha sido la zona Quintero-Puchuncaví, llamada zona de sacrificio, dada su cercanía al complejo industrial Ventanas [11, 37–39]. Este caso se revisa en la Sección 2.2.

La materia prima para la producción de cobre son minerales sulfurados que, además de cobre, contienen distintas impurezas [40, 41]. Dentro de estos minerales se encuentran: enargita (Cu_3AsS_4) y tennantita ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), arsenopirita (FeAsS), rejalgar (AsS o As_4S_4) y trióxido de arsénico (As_2O_3) [40]. Para obtener cobre con la pureza necesaria para su venta, el mineral se somete a distintos procesos, cuya secuencia se muestra en la Figura 2.2.

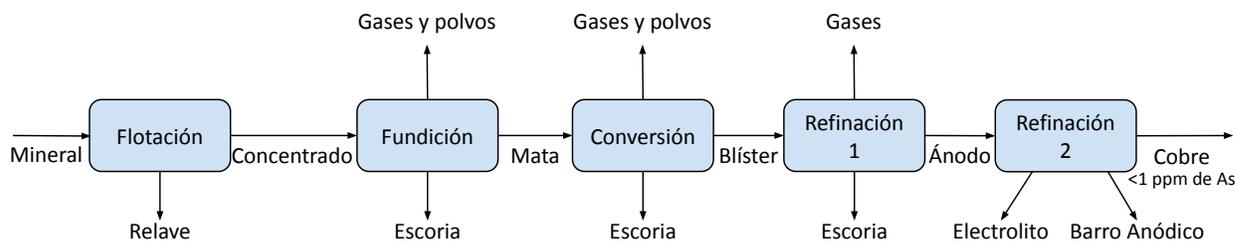


Figura 2.2: Proceso simplificado de la minería del cobre. No considera recirculaciones ni plantas de tratamiento. Elaboración propia [40–46].

El mineral es sometido a flotación, de la que se obtienen el concentrado y el relave [40, 46]. El concentrado pasa a la fundición, en que se obtiene la mata, que se transforma en blíster en la etapa de conversión [42]. De ambos procesos se obtiene escoria (líquida) y una salida de gases que arrastra polvo [40, 42]. El blíster es refinado en hornos de ánodo, en que se obtiene el cobre anódico, gases y escoria [42]. Finalmente, el cobre anódico es ingresado a una refinación electrolítica, de la que se obtiene el electrolito (líquido), el barro anódico (sólido) y el cobre con la pureza requerida [40, 41].

Si bien todas las salidas contienen arsénico, debido a su contenido de cobre se recirculan algunas escorias y gases al proceso, lo que por simplicidad no se representa en la Figura 2.2 [40, 43]. De los flujos de salida del proceso, aquellos que son relevantes en cuanto a la contaminación con arsénico en zonas cercanas a la fundición, son las salidas gaseosas y polvos [40, 41, 43–45]. En estos flujos el arsénico se encuentra como compuestos sulfurados de arsénico y, principalmente, como trióxido de arsénico (As_2O_3) [43–45]. El trióxido arsénico se hidroliza en presencia de agua, obteniéndose compuestos solubles que contribuyen a la contaminación de suelos y cuerpos de agua [47].

2.2. Caso de estudio: Quintero-Puchuncaví

Quintero y Puchuncaví son comunas de la Región de Valparaíso, en la zona central de Chile, con una población cercana a 20.000 personas cada una [48, 49]. Quintero tiene actividad turística, inmobiliaria y portuaria, mientras que Puchuncaví se dedica a la agricultura, ganadería y pesca, aunque la principal fuente de trabajo en la zona son empresas de construcción [49–51].

Ambas comunas comparten la administración de la Bahía de Quintero, donde se ubica el Complejo Industrial Ventanas (CIV) desde 1961 [52]. Actualmente, en el complejo funcionan la división Ventanas de la Corporación Nacional del Cobre (CODELCO), las termoeléctricas de AES Gener y Endesa, además de industrias de cemento, gas licuado, entre otras [52–54].

En sus inicios el CIV enfrentó débil oposición por parte de los agricultores de la zona, pero se llevó a cabo el proyecto por sus posibles ventajas económicas para la región [52]. Desde entonces han ocurrido numerosos incidentes relacionados a la contaminación generada por las industrias de esta zona y el Instituto Nacional de Derechos Humanos (INDH) la reconoce como zona de sacrificio [11, 52, 55].

Las zonas de sacrificio se definen como lugares habitados en que la calidad de vida y/o el entorno ambiental han sido afectados por la actividad industrial [54]. En el caso de la zona Quintero-Puchuncaví, la actividad del CIV ha llevado a que suelos, aguas y aire tengan niveles peligrosos de material particulado [54], anhídrido sulfuroso (SO_2), hidrocarburos [56] y metales pesados [57], destacándose el arsénico [40, 41].

La fundición de cobre Ventanas es una emisora de arsénico al ambiente, principalmente como trióxido arsénico, debido a los procesos de purificación del cobre que se realizan en las fundiciones [40, 41, 58]. Debido a los problemas ambientales y sociales acarreados por la fundición, en junio de 2022 el directorio de CODELCO anunció el cierre progresivo de la fundición, y en marzo de 2023, la cámara de diputados despachó el proyecto de ley para llevar a cabo el cierre, desviando los minerales a otras fundiciones a partir del 31 de mayo de 2023 [53, 59, 60]. A continuación se revisan las emisiones de la fundición.

2.2.1. Fundición Ventanas y emisiones de arsénico

El proceso de la división Ventanas de CODELCO tiene un ingreso de materia prima con alrededor de un 1% de arsénico, lo que se considera extremadamente alto [41]. Al refinar el cobre, se elimina este arsénico del producto final, quedando los compuestos con arsénico como desecho. Este arsénico se emite al aire, en cantidades que han variado con el tiempo a medida que cambian los niveles de producción, las tecnologías de captura de arsénico y las normativas nacionales al respecto [61–67]. Estas normativas fueron los decretos de 1999 (vigente desde el año 2000) [68] y 2013 [69]. Previo a 1999 no existían límites para la emisión de arsénico [61].

El decreto 165 de 1999 fijaba el límite de emisión anual de arsénico en 120 [ton] para la fundición Ventanas, y no limitaba la concentración de las emisiones gaseosas [68]. Esta norma se cambia por una más exigente con el decreto 28 del Ministerio de Medio Ambiente de 2013, que fija el límite de emisión de arsénico para Ventanas en 48 [ton/año], indicando que la

recuperación de arsénico debe ser de al menos 95 % [69]. Además limita la concentración de arsénico emitido al aire a 1 [mg/Nm³], revisado mensualmente.

De acuerdo a los decretos, la masa total de arsénico emitida se calcula a partir del balance de masa del proceso [67–69]. En lugar de medir directamente el flujo de gas emitido, se calcula la diferencia entre el arsénico ingresado al proceso y aquel que sale del mismo en flujos conocidos (salidas sólidas y líquidas) o que se acumula, mensualmente. Las diferencias mensuales se suman y luego se les resta la masa de arsénico que haya sido recuperada de limpiezas o mantenencias de equipos, que no ocurren mensualmente.

En cuanto a la concentración de arsénico en las emisiones, la normativa indica que se debe determinar la emisión de metales en fuentes estacionarias una vez al mes [67, 69]. Esto consiste en una muestra isocinética desde la fuente, que luego se analiza en laboratorio [70]. Una muestra isocinética es aquella que se mide a igual velocidad y condición en que es emitida en condiciones normales. El análisis consiste en una espectroscopia de absorción atómica con vapor frío y con acoplamiento inductivo por espectrometría de emisión de plasma de argón o por espectroscopia de absorción atómica [70].

Si bien el decreto 28 fue promulgado en diciembre de 2013, el mismo establece como plazo para el cumplimiento de las normativas 3 años para aquellas fuentes emisoras que cuenten con una planta de ácido de doble contacto [69]. La fundición Ventanas debía, por lo tanto, empezar a cumplir con la normativa a partir de diciembre de 2016 a más tardar [61, 66, 69]. En la Figura 2.3 se muestran las emisiones de arsénico total anual de la fundición Ventanas desde 1999, junto al límite impuesto por la normativa aplicable.

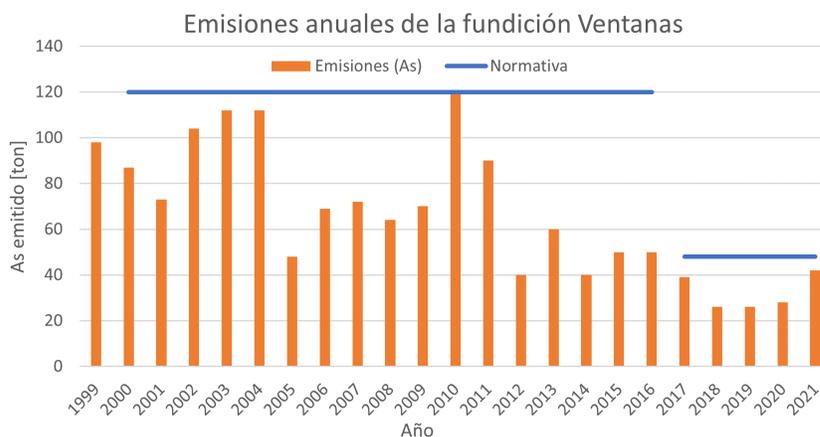


Figura 2.3: Emisiones anuales de arsénico de la fundición Ventanas. Elaboración propia con datos de [62–66].

De la Figura 2.3 se observa que, de acuerdo a los datos declarados por CODELCO, no se ha sobrepasado el límite de emisiones totales establecido por las normas nacionales. Para el caso particular de 2017 se muestra también la emisión de arsénico mensual de la fundición Ventanas, en la Figura 2.4. En ella se observa que la emisión de arsénico no sigue un comportamiento estándar a lo largo del año. Cabe destacar que la discrepancia entre las emisiones mensuales y el total anual para 2017 corresponde al arsénico recuperado en la mantención y limpieza de equipos [67].

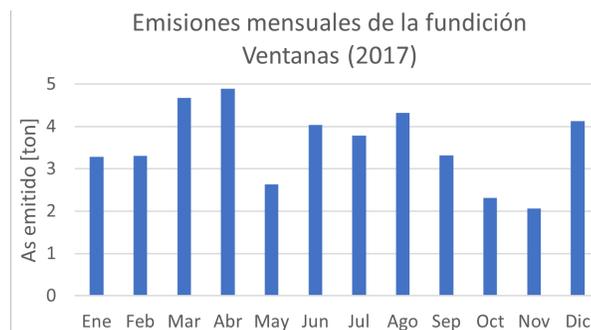


Figura 2.4: Emisiones mensuales de arsénico de la fundición Ventanas en 2017. Elaboración propia, con datos de [67].

Pese a que las emisiones de CODELCO se encuentran por debajo de los límites establecidos para la masa anual de arsénico, los reportes de la empresa no dan información respecto a la concentración de arsénico en el aire [63–66, 71]. La fiscalización de 2017 indica que la concentración osciló entre 0,014 y 0,67 [mg/Nm³] [67], pero no se cuenta con información más actual, pese a la obligación de realizar mediciones mensualmente. Concentraciones altas de arsénico en el aire, aun por tiempos cortos, pueden provocar consecuencias en la salud de las personas y el entorno ambiental [55, 72, 73].

Al margen del cumplimiento de la normativa, las emisiones del CIV tienen consecuencias en el ambiente, ya que alteran las condiciones del agua, aire y suelo. A continuación se describen brevemente estas alteraciones.

2.2.1.1. Efectos sobre el ambiente

Cuando los contaminantes emitidos al aire precipitan a la superficie, ya sea al suelo o a cuerpos de agua como ríos y lagos, se denomina deposición atmosférica [3, 41, 58, 74]. En el caso del CIV, se ha reportado la deposición atmosférica semanal para cuatro ubicaciones en la zona afectada, incluyendo su caracterización de acuerdo a las fracciones de arsénico soluble e insoluble que la componen [58, 74]. Esto permite aproximar el ingreso de arsénico al suelo en la zona de estudio. Los datos de estas mediciones se encuentran en el Anexo A.1.

Estas deposiciones de arsénico han generado que suelos y aguas superficiales tengan concentraciones por sobre lo normal de arsénico [35, 58]. Sin embargo, el agua de la zona proviene de pozos y el río Aconcagua [75–79]. Se ha monitoreado la concentración de distintos contaminantes en los pozos y aguas superficiales de la zona [75–82]. Estos estudios concuerdan en que el nivel de arsénico es de 0,001 [mg/L] en los pozos más cercanos al CIV, lo que se encuentra por debajo de los límites establecidos por las normas chilenas para el agua de riego (0,1 [mg/L] NCh 1333 de 1987) y el agua potable (0,01 [mg/L] NCh 409 de 2005) [83, 84]. En el Anexo A.3 se muestran los sitios de medición.

Por otro lado, se encuentran los efectos de las deposiciones atmosféricas en el suelo. Si bien se ha estimado que la concentración de arsénico base en los suelos de la zona se encuentra entre los 12,8 y los 16 [mg/kg] [85–88], la zona impactada por el funcionamiento de la fundición ha registrado concentraciones superiores a 70 [mg/kg] [89]. Los detalles sobre las mediciones de la concentración de arsénico registradas según ubicación se encuentran en el Anexo A.2, mientras que la Sección 2.3 describe las interacciones del metal en el suelo.

2.3. Arsénico y suelo

El suelo contiene partículas sólidas, agua y aire, de forma que puede representarse como una matriz sólida, líquida y gaseosa. Algunas características relevantes del suelo son la textura, el pH y el contenido de materia orgánica, mientras que otras, como su densidad y contenido de agua, dependerán de la textura [90].

Las partículas sólidas del suelo tienen distintos tamaños y se clasifican por diámetro en: grava (2 [mm] o más), arena (0,05 a 2 [mm]), limo (0,002 a 0,05 [mm]) y arcilla (0,002 [mm] o menos) [91]. La proporción en que se encuentren las partículas sólidas determina la textura del suelo, de acuerdo al diagrama del Anexo B.1. Estas texturas pueden ser: arenosa, arcillosa, limosa (altos porcentajes de arena, arcilla y limo respectivamente), franca (relativo equilibrio entre componentes) y combinaciones de estas [91, 92]. En la zona Quintero-Puchuncaví, se tienen suelos Franco Arenosos (FA) o Arenoso Francos (AF) [93–96].

En el suelo los metales pueden encontrarse en la solución acuosa o en las partículas sólidas, ya sea por formar parte de minerales que componen los sólidos o por estar adsorbidos en la superficie de los mismos [47]. El arsénico en particular puede encontrarse tanto en la matriz sólida como en la líquida y tiene distintas formas de ingresar y salir de ambas [47].

El arsénico puede entrar y salir de la matriz del suelo, especialmente por la dinámica de las fases líquida y gaseosa. Los seres vivos también pueden ingerir y mover el arsénico en esta matriz. Las entradas son la deposición atmosférica, los fertilizantes, el agua de riego y la meteorización o desgaste de las rocas, mientras que las salidas corresponden a la lixiviación y la absorción de raíces [58]. Lo anterior se representa en la Figura 2.5.

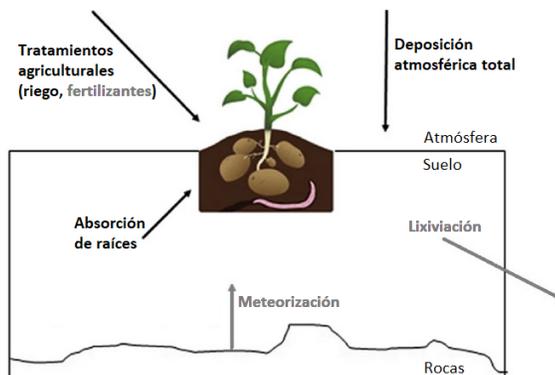


Figura 2.5: Entradas y salidas de metales pesados en el suelo. En gris se indican aquellas que son opcionales para el caso del arsénico en la zona Quintero-Puchuncaví. Editada de [58].

La deposición atmosférica corresponde a la precipitación de arsénico desde la atmósfera hacia el suelo, y proviene de fuentes de contaminación antropogénicas [58]. A su vez, las fuentes de agua para riego pueden estar contaminadas con metales, lo que corresponde a otro flujo de entrada. Ambos se describen para la zona Quintero-Puchuncaví en la Sección 2.2.1.

Si bien en otros países se utilizan fertilizantes con arsénico [97, 98], que corresponden a otra entrada del metal al sistema, esto no ocurre en el caso de estudio, por lo que esta entrada

no se considera. Tampoco se considera la entrada de arsénico por meteorización, ya que no es relevante en la zona de estudio [98]. Por otra parte, la lixiviación es un proceso en que un líquido extrae el metal de una matriz sólida. En el contexto de la remediación de suelos, sería el agua de lluvia o riego la que genere la lixiviación del arsénico, lo que se describe en la Sección 2.4.5. En cuanto a la absorción de las raíces, esto es parte del funcionamiento de la fitorremediación y se describe en detalle en el Capítulo 3.

Una vez en el suelo, el arsénico puede tomar distintas formas, ya sea en la matriz sólida del suelo o en solución. En particular, en presencia de agua el trióxido de arsénico se hidroliza formando ácido arsenioso (H_3AsO_3) [47]. Estas formas se pueden clasificar en orgánicas e inorgánicas, solubles e insolubles y según biodisponibilidad. Además, en solución el arsénico puede formar distintos compuestos dependiendo del pH, lo que se revisa a continuación.

2.3.1. Especiación del arsénico en el suelo

El arsénico orgánico se encuentra en bajas concentraciones en el suelo y es menos tóxico que el arsénico inorgánico, por lo que no es considerado en distintos estudios [8, 11, 34, 36, 99–102]. En cuanto al arsénico inorgánico, este se clasifica en distintas fracciones, que ordenadas de más a menos soluble son: soluble, intercambiable, amorfo, cristalino y residual [74, 100, 103–107]. Se considera que las primeras dos son fracciones de arsénico soluble, móvil o biodisponible, mientras que las demás corresponden a arsénico insoluble, no móvil ni biodisponible [100, 108].

En el contexto de la remediación de suelos contaminados con arsénico, biodisponible y soluble son equivalentes, pese a que son características distintas. Biodisponible indica que el metal está en una especiación capaz de ser captada por organismos vivos [11]. Por otro lado, soluble hace referencia a su capacidad de disolverse al mezclarse en agua. Sin embargo, el arsénico en las fracciones más solubles, es el arsénico biodisponible [100, 105, 106, 108]. Por lo tanto, pese a que la biodisponibilidad es más usada al hablar de remediación, se preferirá usar solubilidad en este trabajo, ya que es más preciso en su medición.

Según el pH y el oxígeno disponible, predominan distintos estados de oxidación del arsénico en solución, con distintos grados de protonación de las moléculas, mostradas en la Figura 2.6 [109–113]. En condiciones aeróbicas predominan los compuestos de arsénico pentavalente (As^V), mientras que en condiciones anaeróbicas, dominan el arsénico trivalente (As^{III}). Por otro lado, de acuerdo a los equilibrios de protonación de los compuestos, se espera encontrar mezclas de H_3AsO_3 , H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} para valores de pH entre 2 y 9 [108–110].

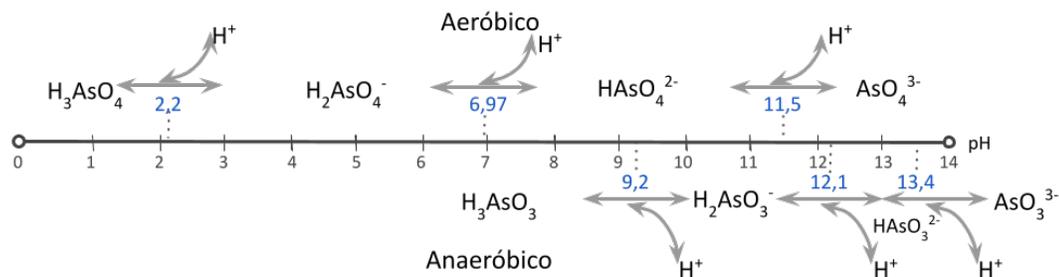


Figura 2.6: Reacciones de protonación y desprotonación de las especies con arsénico en el suelo, según el tipo de ambiente (aeróbico o anaeróbico). En azul los valores de pK_a . Elaboración propia.

Las formas de arsénico soluble pueden volverse insolubles y viceversa, como muestra la Figura 2.7, para H_3AsO_3 y H_2AsO_4^- . Cabe destacar que el caso de HAsO_4^{2-} sería equivalente al de H_2AsO_4^- . El arsénico soluble puede precipitar a minerales o adsorberse en sitios de adsorción como óxidos de hierro o aluminio. A su vez, los minerales pueden solubilizarse y el arsénico en los óxidos puede desorberse, volviendo a su estado soluble [97, 106–108, 114–117].

En particular, el arsénico trivalente puede precipitar en conjunto con iones de hierro o sulfuro, formando arsenopirita, pirita arsenica ($\text{Fe}(\text{S},\text{As})_2$), oropimente (As_2S_3) o rejalgar según la disponibilidad de iones en solución [109]. Por su parte, el arsénico pentavalente en solución puede precipitar en conjunto con cationes férricos o de aluminio, y en pH alcalino, con calcio y manganeso [109, 118, 119].

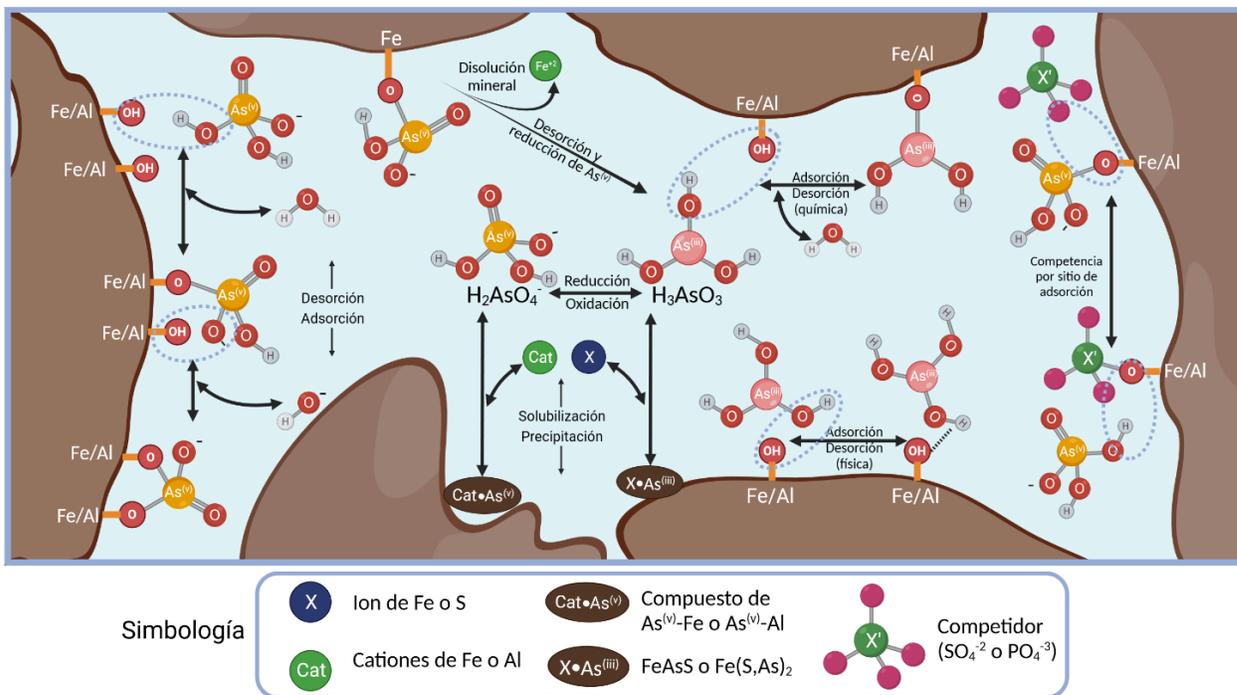


Figura 2.7: Representación de las transformaciones del arsénico en la matriz del suelo con pH entre 2 y 9 [109–113, 118–121]. En café la parte sólida de la matriz, en celeste la solución del suelo. Elaboración propia.

Las adsorciones y desorciones del arsénico pueden ser químicas o físicas. El H_2AsO_4^- y el HAsO_4^{2-} pueden adsorberse químicamente en uno o dos sitios de adsorción de forma reversible, mediante la liberación de una molécula de agua o un ión hidróxido en cada paso (Figura 2.7, izquierda) [110, 111]. Por su parte, el H_3AsO_3 se adsorbe químicamente a un sitio de adsorción mediante el mismo mecanismo (en la Figura, arriba a la derecha) [109, 112, 120], o físicamente mediante una unión débil entre los grupos hidróxilos del H_3AsO_3 y del sitio de adsorción (abajo a la derecha en la Figura) [109, 112].

Además de las desorciones dependientes del equilibrio entre el sólido y la solución, el arsénico en su forma pentavalente puede desorberse por otros dos mecanismos: disolución mineral y competencia [109, 121]. En condiciones lo suficientemente reductoras, el hierro del sitio de adsorción puede ser reducido y liberado a la solución como ión ferroso, lo que a su vez libera el H_2AsO_4^- , que es reducido a H_3AsO_3 [109]. Por otro lado, las especies en solución del arsénico

pentavalente son similares al fosfato y el sulfato [108], moléculas con las que compite por los sitios de adsorción (Figura 2.7, derecha) [109, 121].

El arsénico trivalente y pentavalente tienen distintas cinéticas de adsorción y precipitación, que varían según el pH de la solución [114, 116]. Sin embargo, al estudiar el suelo no se aprecian los fenómenos de adsorción y precipitación por separado. En su lugar, se observan procesos de adsorción y desorción aparentes, que reflejan el cambio global en las cantidades de arsénico soluble e insoluble en el suelo [99, 106, 107]. Por otro lado, al interior de las plantas el arsénico pentavalente es reducido a su forma trivalente antes de ser acumulado [33, 108, 122] y al estudiar procesos de absorción de las raíces, no se suele hacer especiación del arsénico del suelo [123–125].

Por lo anterior, pese a la complejidad de los fenómenos estudiados, en términos prácticos se pueden representar por los cambios en el arsénico soluble total debido a adsorciones aparentes y absorción de las raíces. En la Tabla 2.1 se muestran las distintas especies con arsénico y la forma en que se consideran en el modelo. Luego, la Sección 2.3.2 describe la adsorción aparente de arsénico.

Tabla 2.1: Formas de arsénico en el suelo y especies consideradas.

Espece	Representación en el modelo	Justificación
H_3AsO_3	As soluble	Especies prevalentes en condiciones de pH no extremas. Se condensan en una variable porque son especies biodisponibles que responden a mecanismos de transformación aparentes que no distinguen entre especies.
$H_2AsO_4^-$		
$HAsO_4^{2-}$		
AsS	As insoluble	Corresponden a los productos de reacciones que hacen insolubles las especies en la categoría As soluble. Se condensan en una variable porque son especies no biodisponibles que responden a mecanismos de transformación aparentes que no distinguen entre especies.
FeAsS		
$Fe(S,As)_2$		
As_2S_3		
$H_3AsO_3 (ads)$		
$H_2AsO_4 (ads)$		
$HAsO_4 (ads)$		
$H_2AsO_3^-$	No consideradas	No se encuentran presentes, o se encuentran en cantidades despreciables en las condiciones de pH similares a las del suelo en la zona de estudio
$HAsO_3^{2-}$		
AsO_3^{3-}		
H_3AsO_4		
AsO_4^{3-}		

2.3.2. Adsorción y desorción aparente

La adsorción y desorción aparente en suelos puede ser descrita por distintos modelos. Los más comunes son aquellos que utilizan isotermas de adsorción, siendo las más usadas las isotermas lineales o de Freundlich [114, 116]. Las isotermas dependen del pH de los suelos

estudiados y su textura, en particular el contenido de arcilla [114, 126–128].

En isotermas lineales, se utiliza un coeficiente de distribución o partición que fija la proporción entre la concentración de metal adsorbido y la de metal en solución [99, 129, 130]. Para el caso del arsénico, se han reportado valores entre 1 y 160.000 [L/kg] para el coeficiente de distribución en la última década, dependiendo de las características del suelo [131].

Las isotermas de Freundlich relacionan la concentración de soluto adsorbido con la de soluto en solución mediante la siguiente ecuación:

$$X_s = K_F \cdot C_w^n \quad (2.1)$$

Donde K_F es el coeficiente de distribución de la isoterma de Freundlich y n es un factor de corrección o el orden de la reacción [107, 132]. En ocasiones se han interpretado los valores de ambos parámetros para deducir información sobre el mecanismo de adsorción, sin embargo, al ser isotermas empíricas, los parámetros no entregan información en si mismos [132].

La concentración del soluto en la solución, en este caso arsénico en agua, se verá afectada por las entradas y salidas de agua del suelo. Estos flujos de agua dependen tanto de fenómenos naturales como de la acción humana. En la siguiente sección se revisa el comportamiento del agua en un cultivo, con sus entradas y salidas.

2.4. Arsénico y agua

La matriz líquida del suelo se describe como una solución de agua con distintos solutos, entre ellos, arsénico. Las concentraciones de los solutos en la solución dependerán del tipo de suelo, las características de los solutos y el agua en el cultivo. Esta a su vez, depende de las características del suelo y los flujos de agua presentes.

2.4.1. Agua en el cultivo

El suelo contiene agua y aire en los poros de las partículas de suelo sólidas y los canales entre las mismas. El volumen de agua contenido depende de las condiciones climáticas y las características del suelo [90, 133–136]. Este nivel de agua se denomina humedad del suelo, y puede expresarse como porcentajes volumétricos o gravimétricos (másicos) [133]. Existen tres valores de humedad del suelo que son especialmente relevantes para cultivos: saturación, Capacidad de Campo (CC) y Punto de Marchitez Permanente (PMP), mostrados en la Figura 2.8.

Cuando el suelo tiene agua en prácticamente todos sus poros, sin dejar espacios con aire, se encuentra saturado (Figura 2.8a) [137]. Los suelos saturados son dañinos para las plantas, ya que las raíces requieren oxígeno para sobrevivir [133]. Sin embargo, este es un estado temporal, ya que los poros más grandes se drenan por acción de la gravedad, dando espacio al aire [133, 137]. Una vez que el agua de los poros más grandes (0,03-1 [mm]) se infiltra a capas inferiores, la humedad del suelo alcanza su capacidad de campo [137].

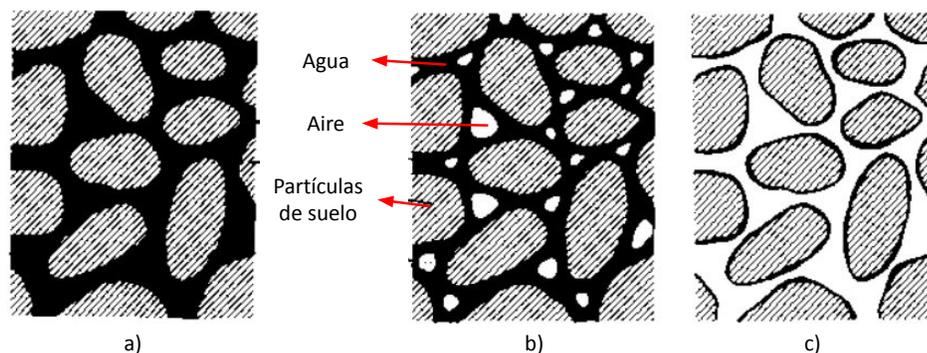


Figura 2.8: Suelos según humedad: a) Suelo saturado, b) Suelo a capacidad de campo, c) Suelo en punto de marchitez permanente. Traducido de [133].

La capacidad de campo (Figura 2.8b) es la humedad, relativamente constante, que alcanza el suelo una vez que se le permite drenar agua por 24-48 [h] o hasta que se alcanza el punto de inflexión de la curva que representa la humedad en el suelo [133, 134, 138]. Este punto de inflexión indica que la pérdida de agua de los poros disminuye su velocidad considerablemente.

Finalmente, el PMP (Figura 2.8c) del suelo indica que se ha perdido la mayor parte del agua, y aquella que se conserva no es absorbible por las plantas ya que se encuentra adherida en la superficie de las partículas sólidas de suelo, en microporos. [90, 133, 137, 138]. Como indica su nombre, el punto de marchitez permanente significa que el cultivo se encontrará marchito en esas condiciones, por falta de agua [90]. En el Anexo B.2 se muestran los valores de CC y PMP para suelos franco arenosos.

A partir de esas tres humedades del suelo, el agua contenida se puede dividir en las siguientes categorías: agua gravitacional, agua o humedad disponible y agua no disponible [90, 133, 137]. Estos tipos de agua se muestran en la Figura 2.9.

El agua gravitacional corresponde al agua que se encuentre en el suelo pasado el punto de capacidad de campo, hasta la saturación del terreno [90]. Esta agua es la que se infiltra más rápidamente en el suelo, moviéndose por acción de la gravedad [90, 133].

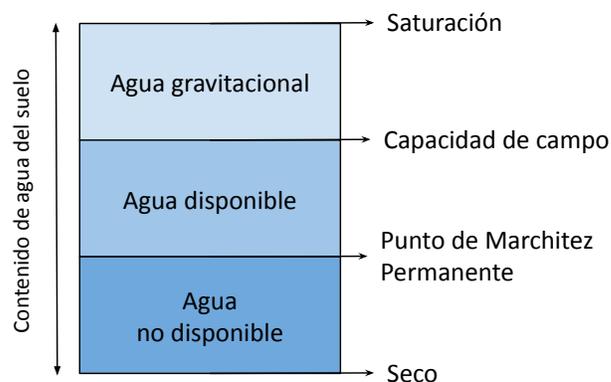


Figura 2.9: Contenido y tipo de agua en el suelo. Elaboración propia.

El agua o humedad disponible es aquella que las raíces de las plantas pueden absorber. Se considera humedad disponible todo el contenido de agua entre el punto de marchitez permanente y la capacidad de campo [90, 133, 137]. Por el contrario, el agua no disponible es aquella que las plantas no pueden absorber del suelo debido a su ubicación en microporos, fuera del alcance de las raíces [137]. Esta considera toda la humedad entre un 0 % (suelo seco) y el punto de marchitez permanente [90].

Además de la infiltración, el agua tiene distintas entradas y salidas al suelo de un cultivo,

dependientes de las condiciones climáticas, la inclinación del suelo y las características de las plantas. Las entradas son la lluvia, el riego y la ascensión capilar, mientras que las salidas son la evaporación, la transpiración y el consumo de las plantas [139]. Adicionalmente, si el suelo está inclinado se tendrán flujos sup-superficiales y escorrentía superficial [139]. Todos los flujos mencionados se representan en la Figura 2.10. Cabe destacar que el balance de agua se aplica sobre todo el cultivo y el suelo que ocupa, no sobre una planta en particular.

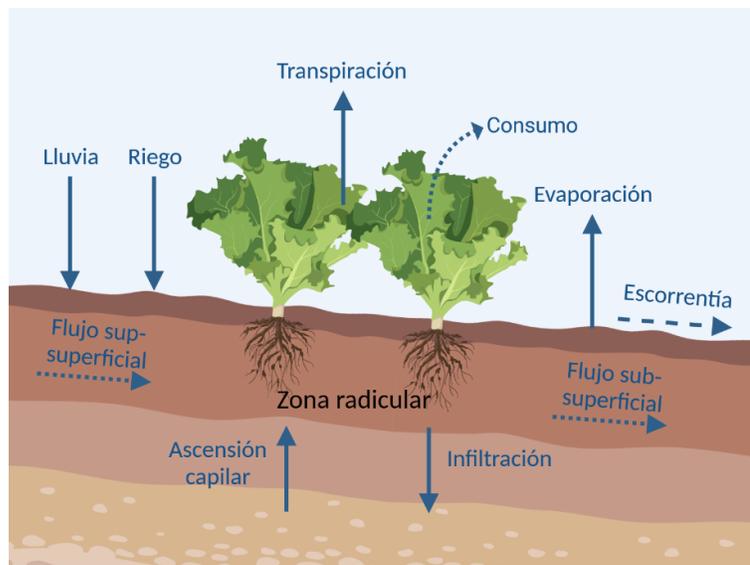


Figura 2.10: Entradas y salidas de agua en un cultivo. En líneas punteadas se muestra aquellas que son despreciables en el balance de masa general. Adaptada de [139].

Generalmente, la inclinación de los cultivos no es lo suficientemente pronunciada para que los flujos sub-superficiales sean considerables. Por otra parte, el consumo de agua de las plantas es mínimo en comparación con el agua transpirada, por lo que tampoco se toma en cuenta [139]. La escorrentía dependerá de la eficiencia del sistema de riego y la inclinación [140, 141]. Las características y estimaciones de la evaporación, transpiración, riego, lluvia e infiltración se detallan en las siguientes secciones.

2.4.2. Evapotranspiración

La evaporación y la transpiración son las salidas de agua más relevantes y determinan el requerimiento de agua de un cultivo [139, 142]. Al ser difíciles de cuantificar por separado, se trabajan como evapotranspiración (ET), pese a que son fenómenos diferentes: la evaporación corresponde al fenómeno de transferencia de masa entre una superficie líquida o sólida, en este caso el suelo y una atmósfera gaseosa; la transpiración es la pérdida de agua de las plantas a través de los estomas (poros), que también involucra la evaporación del agua en las hojas [139, 142].

Si bien se podría estimar el requerimiento de agua de un cultivo mediante balance de masa, no todos los flujos involucrados en este cálculo son fáciles de estimar y medir. En particular los flujos de ascensión capilar y infiltración, que corresponden al flujo de agua a través de los poros del suelo, representan un desafío para la obtención de datos. Considerando esto, la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO, por

sus siglas en inglés) no recomienda el uso de balances de masa para la estimación de los requerimientos de agua de un cultivo [139]. En su lugar, sugiere el uso de datos meteorológicos y características del cultivo para estimar la ET.

2.4.2.1. Método FAO Penman-Monteith

El procedimiento recomendado por FAO para estimar la evapotranspiración de un cultivo en condiciones estándar (ET_c), es decir, sin estrés hídrico, enfermedades, etc., es el método FAO Penman-Monteith [139, 142]. Este indica que la evapotranspiración de los cultivos en condiciones estándar es la combinación de la evapotranspiración de un cultivo de referencia (ET_0) y un factor de corrección o coeficiente de cultivo (K_c), como muestra la Ecuación 2.2.

$$ET_c = ET_0 \cdot K_c \quad (2.2)$$

ET_0 considera como cultivo de referencia pasto de 12 [cm] de altura, con una resistencia superficial de 70 [m/s] y un albedo (porcentaje de radiación que refleja respecto a la radiación que incide) de 0,23 [139, 142]. De esta forma, el valor de la evapotranspiración de referencia depende sólo de factores climáticos del lugar del cultivo. Estos factores son: las temperaturas (máxima, mínima y media), la radiación, la velocidad del viento, la presión de vapor de saturación y la presión real de vapor. El cálculo de ET_0 se presenta en la Ecuación 2.3 (ver Nomenclatura al inicio del documento).

$$ET_0 \left[\frac{mm}{d} \right] = \frac{0,408 \cdot \Delta(R_n - G) + \gamma \frac{900}{T+273} u_2 (e_s - e_a)}{\Delta + \gamma(1 + 0,34 \cdot u_2)} \quad (2.3)$$

Esta ecuación recoge los efectos del clima en la evaporación del agua y la remoción de la misma. En breves palabras, la energía necesaria para la evaporación proviene de la radiación solar, y la capacidad del viento de recibir agua del cultivo depende de las presiones de vapor (real y de saturación) del aire y la velocidad con la que el viento se mueve [139]. El cálculo completo de ET_0 se encuentra descrito en el Anexo C.

El coeficiente de cultivo K_c corrige ET_0 para incorporar las diferencias entre el cultivo estudiado y el cultivo de referencia. En particular, representa las diferencias en cuanto a cobertura del suelo, propiedades de vegetación (tipo de hoja, etapas de desarrollo de la planta, espacios entre las mismas, etc.) y resistencia aerodinámica. K_c también varía según las condiciones climáticas. Existen dos formas de estimar K_c : con coeficiente único o dual.

El coeficiente único, como indica su nombre, considera K_c como el único coeficiente, mientras que el dual estima K_c como la multiplicación de dos coeficientes distintos [139, 142]. El coeficiente dual se utiliza en calendarios de riego en tiempo real y otras aplicaciones que requieran estimaciones detalladas de la evapotranspiración del suelo. En aquellas aplicaciones que no requieran una estimación detallada, como la planificación, diseño o manejo del riego, se utiliza el coeficiente único de cultivo [139].

El coeficiente único de cultivo varía de acuerdo a la etapa del cultivo. Las etapas del cultivo son, en orden [139]: inicial, que va desde la siembra al momento en que se alcanza un 10% de cobertura; desarrollo, que termina cuando se alcanza la máxima cobertura; mediados de temporada, que termina al comenzar la madurez del cultivo, marcado por la senescencia o caída de las hojas; y la etapa final o tardía, que abarca del comienzo de la madurez hasta

la cosecha o la pérdida de las hojas. En el caso de cultivos perennes, la fecha de siembra se asume como fecha de término de la etapa final [139].

Las etapas inicial y media del cultivo se corresponden con sus coeficientes únicos de cultivo, $K_{c\ ini}$ y $K_{c\ med}$ respectivamente. Al término de la etapa final, K_c toma el valor de $K_{c\ fin}$. Los periodos intermedios, es decir, la etapa de desarrollo y la etapa final, interpolan linealmente los valores de coeficientes de cultivo correspondientes. Lo anterior forma la curva del coeficiente de cultivo, que permite calcular ET_c en distintos momentos. El detalle de la obtención de los coeficientes se encuentra en el Anexo D.

Una vez estimado el requerimiento de agua del cultivo, la lluvia y el riego deben compensar las salidas de agua del cultivo para mantenerlo hidratado, lo que se describe a continuación.

2.4.3. Lluvia

La lluvia es un fenómeno atmosférico de precipitación de gotas de agua líquida desde una nube [143]. El fenómeno ocurre cuando se condensa el agua de las nubes, generando gotas que se fusionan hasta alcanzar la masa suficiente para precipitar hacia el suelo [144]. Según el diámetro de las gotas, se clasifica como lluvia (mayor o igual a 0,5 [mm]) o llovizna (menor a 0,5 [mm]) [144]. Las precipitaciones se miden en milímetros, equivalente a litros de agua por metro cuadrado [133].

La lluvia y llovizna son fuentes de agua dulce, utilizable en la agricultura, la industria y la vida doméstica [144]. Para la agricultura es una fuente de agua que suple parte del requerimiento de agua de los cultivos. En el caso de la zona Quintero-Puchuncaví se cuenta con los datos de precipitaciones del año 2022 registrados por la Dirección Meteorológica de Chile, descritos en el Anexo C.1 [145].

2.4.4. Riego

El riego es la práctica de proveer de agua un cultivo, para cumplir con los requerimientos de agua que no hayan sido cubiertos por las precipitaciones de la zona [139]. Existen distintos métodos de riego: microaspersión, goteo, surco, tendido, entre otros [139, 146]. Los métodos más usados en la Región de Valparaíso son el riego por surco y por goteo, dependiendo del tipo de cultivo [146–149].

El riego por surcos consiste en hacer correr el agua desde una acequia madre en un punto alto, hacia los puntos más bajos del terreno a través de regueros o surcos en la tierra [136]. Es el método más usual para el riego de hortalizas en la región [146]. Por su parte, el riego por goteo es entregar el agua a través de gotas en puntos fijos sobre la superficie del suelo, y es el método principal de riego de cultivos frutales [136, 146].

El método de riego utilizado, junto con el tipo de suelo y otras características del terreno, determinan cuánta agua de la que se entrega es usada de forma efectiva en el cultivo [139]. Para reflejar las pérdidas de agua de los distintos métodos se utilizan eficiencias, entre estas: eficiencia de almacenamiento, de uniformidad, de aplicación y agronómica [150]. La mayoría de estas eficiencias se relacionan con características específicas del terreno a regar y la instalación del sistema de riego, por lo tanto, no se consideran en este estudio [150, 151].

Sin embargo, es necesario considerar la eficiencia de aplicación de riego.

2.4.4.1. Eficiencia de aplicación de riego

La eficiencia de aplicación de riego relaciona el agua aplicada sobre la superficie del terreno y el agua efectivamente retenida en la zona radicular, lo que permite estimar el agua que se debe utilizar para cumplir con el ET_c del cultivo [136, 140, 150, 151]. Esta eficiencia refleja las pérdidas de agua relacionadas al escurrimiento y la infiltración [150]. Los valores teóricos de eficiencia de aplicación para distintos tipos de riego van desde 45 % (surco) a 90 % (goteo) aunque los valores reales pueden ser menores [150, 151].

En la zona de estudio se han reportado que las eficiencias de aplicación de riego en surcos se encuentran entre 25 y 35 % [150]. Asumiendo el escenario más crítico, con una eficiencia de 25 %, se tiene que para satisfacer una evapotranspiración de ET_c , se necesita regar $4ET_c$: el 25 % se queda en la zona de las raíces y compensa la evapotranspiración, mientras que el 75 % restante ($3ET_c$) se infiltra. La infiltración puede traer consecuencias para el ambiente, ya que permite la lixiviación tanto de nutrientes como contaminantes a capas inferiores del suelo y cuerpos de agua subterráneos [20, 150–152]. La lixiviación y sus efectos se describen con más detalle a continuación.

2.4.5. Infiltración

La infiltración, en ocasiones conocida como percolación profunda, se refiere al desplazamiento vertical del agua desde la superficie hacia las capas inferiores, a través de poros [153]. Dado que es un flujo complejo de estimar y medir, normalmente se calcula a partir del balance de masa, donde corresponderá a la diferencia entre el agua que entra al cultivo y la evapotranspiración del mismo [139, 152].

La infiltración más rápida es la del agua gravitacional, que en suelos franco arenosos puede alcanzar velocidades entre 20 y 30 [mm/h] [136]. Si al terreno se le aplica agua continuamente, la infiltración alcanzará la velocidad de infiltración básica, un estado estacionario [90].

Una de las consecuencias de la infiltración del agua en el suelo, es la lixiviación de contaminantes hacia capas inferiores.

2.4.5.1. Lixiviación

La lixiviación es un proceso en que una solución, llamada agente lixivante, remueve un soluto de una fase sólida [154, 155]. Como operación unitaria recibe varios nombres: extracción, extracción sólido-líquido, percolación, lavado, entre otros [155]. La remoción del soluto corresponde a una transferencia de masa entre la fase sólida y la líquida. El soluto debe ser soluble en el agente lixivante y el sólido, insoluble [155]. El soluto en cuestión puede además adsorberse en la superficie del sólido. En este caso, se trata la lixiviación como un tipo especial de operación de adsorción [154, 155].

En el caso de suelo, el agua es el agente lixivante y los solutos pueden ser: fertilizantes, nutrientes, sales, metales, entre otros. Este fenómeno ocurre cuando existe agua que se infiltra en el suelo, producto del clima o el riego. Dadas las condiciones climáticas y las características del suelo de la zona de estudio, aun cuando llueve, el agua no es suficiente para la lixiviación del arsénico, pues se evapora en lugar de infiltrarse [58]. Así, la lixiviación solo ocurrirá

cuando exista un ingreso adicional de agua al sistema, producto del riego.

En la agricultura, la lixiviación producto del riego de los cultivos es relevante al momento del diseño de los sistemas de irrigación [150, 153]. Por un lado, la lixiviación de sales hacia capas inferiores del suelo es un efecto deseado del riego, parte del control de salinidad, para evitar concentraciones de sal que dañen las plantas [151, 156]. Por otro lado, la lixiviación de nitratos y fósforo, producto del uso excesivo de fertilizantes, son fuentes de contaminación de aguas subterráneas, ríos y océanos, que causan la eutrofización de sistemas, pérdidas de agua dulce y alteración de ecosistemas [157, 158].

Para el caso de estudio, el agua que se infiltre depende de la eficiencia de aplicación de riego (ver Sección 2.4.4.1) y el soluto corresponde al arsénico. El agua aplicada al regar altera las reacciones de adsorción y solubilización del arsénico presente en el suelo y lo lleva a estratos inferiores. Esto disminuye la concentración del metal en la zona sujeta a fitorremediación, y de no ser considerado, sobrestima la capacidad de remediación de las plantas [129, 159], además de representar un riesgo de contaminación de las capas del suelo fuera del alcance de la fitorremediación y cuerpos de agua subterráneos [21].

Cabe destacar que el riesgo de lixiviación del arsénico en el agua no es inherente a todas las técnicas de remediación de suelos. A modo de ejemplo, en remediaciones de tipo químico existe el riesgo de que se lixivien los reactivos utilizados, mientras que en remediaciones físicas no debiese ocurrir lixiviación de ningún tipo. De la misma forma, otro riesgo asociado a las remediaciones mediante uso de plantas, es la bioacumulación de los metales en las cadenas tróficas, lo que se revisa a continuación.

2.5. Fauna y bioacumulación

A través de la cadena alimenticia el arsénico puede ser transportado fuera del suelo y del cultivo. Esto significa que los esfuerzos de remediación del sitio pierden parte del metal en el proceso debido a la depredación. A su vez, la dieta corresponde a la mayor forma de exposición al metal de la mayoría de los individuos [3, 15]. De esta forma, los animales involucrados están consumiendo arsénico del cultivo e incorporándolo en sus cuerpos.

Los animales involucrados cotidianamente serán aquellos cuyo ámbito de hogar coincida con terrenos a fitorremediar. Entendiendo ámbito de hogar como el área donde realizan actividades asociadas a la alimentación, reproducción, cuidado de crías, entre otros [160]. Así, al alimentarse de la biomasa que el cultivo les provee, pueden bioacumular metales en su interior, generando problemas en la salud de la fauna local.

La bioacumulación es el aumento gradual de la concentración de un contaminante en los tejidos un organismo parte de la cadena alimenticia, alcanzando niveles más altos que los de su entorno circundante [13]. Los contaminantes que se bioacumulan y representan un riesgo para la fauna son de larga vida, solubles en grasas y biodisponibles [13]. Pueden ingresar a los organismos a través de la alimentación, la respiración o el contacto directo [29].

El estudio de la bioacumulación de metales pesados en animales se realiza a través de la caracterización de la entrada y salida de los mismos, considerando la concentración de metal

en un individuo promedio de la especie en cuestión [29, 161–164]. La ingesta y eliminación de contaminantes, en este caso de arsénico, dependen de las especies involucradas y su dieta.

En el caso de la zona Quintero-Puchuncaví la fauna se compone de mamíferos pequeños y medianos, gran variedad de aves e insectos, y reptiles pequeños [165, 166]. Estos animales viven en matorrales, zonas de vegetación arbustiva baja y cactus, o en bosque esclerófilo [165, 167]. Sus relaciones tróficas se presentan de forma simplificada en la Figura 2.11.

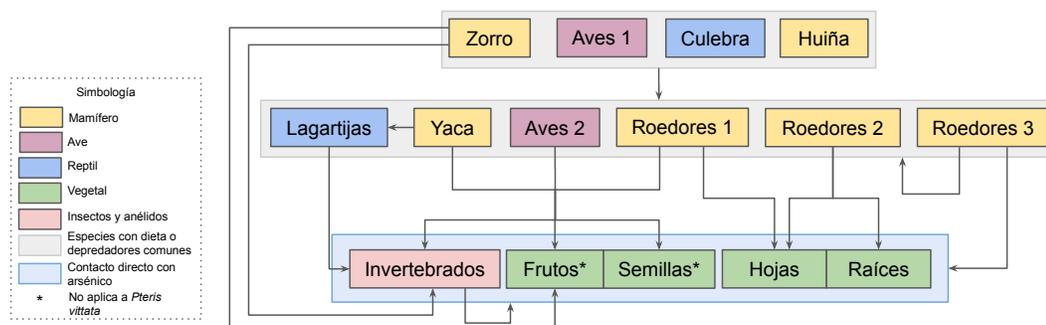


Figura 2.11: Cadena trófica simplificada para la zona de estudio [165, 166]. Los bloques en plural consideran más de una especie. Elaboración propia.

En la cima de la cadena alimenticia se encuentran el zorro chilla (*Lycalopex griseus*) [168], la culebra de cola larga (*Philodryas chamissonis*) [169], la huiña (*Leopardus guigna*) [170] y distintas aves carnívoras, denominadas “Aves 1” en el esquema [171]: el peuco (*Parabuteo unicinctus*), el tiuque (*Milvago chimango*), la lechuza (*Tyto alba*) y el chuncho (*Glaucidium nanum*). Se alimentan principalmente de mamíferos pequeños, aves y lagartijas. El zorro también puede alimentarse de insectos y frutos en ambientes donde escasean las presas [168].

Un escalón más abajo están las presas. Estos animales son hevívoros, insectívoros o con dieta omnívora. La lagartija oscura (*Liolaemus fuscus*) y la largartija lemniscata (*Liolaemus lemniscatus*) son estrictamente insectívoras [172], mientras que el cururo (*Spalacopus cyanus*), la rata topo del matorral (*Chelemys megalonyx*) y el Tunduco común (*Aconaemys fuscus*) son roedores que se alimentan exclusivamente de la vegetación disponible (Roedores 2) [173, 174]. Por otro lado, marsupiales, aves y roedores son herbívoros e insectívoros.

El marsupial de la zona es la yaca (*Thylamys elegans*), se alimenta de frutos, semillas, insectos y lagartijas pequeñas [175]. Por su parte, las aves en Aves 2 forrajea insectos, semillas y frutos en el suelo o en las ramas de los árboles [171]. En general se trata de aves passeriformes como: el chercán (*Troglodytes musculus*), el mirlo (*Molothrus bonarensis*), la loica (*Sturnella loyca*), el tordo (*Curaeus curaeus*), el cachudito (*Anairetes parulus*) y el rayadito (*Aphrastura spinicauda*). Sin embargo, existen más especies de forma permanente en la zona, como también aves migratorias que viven en la zona por temporadas [165, 171].

Los roedores omnívoros de la zona son distintas especies de ratones y ratas, tanto endémicas como introducidas [176]. Las especies de la zona con una alimentación hervívora e insectívora (Roedores 1) son el ratón de cola larga (*Oligoryzomys longicaudatus*) y la laucha olivácea (*Abrothrix olivacea*) [174]. Los roedores introducidos (Roedores 3), además de consumir insectos y vegetales, pueden alimentarse de otros animales pequeños, lo que los convierte en una amenaza para la conservación de ecosistemas [174]. Esta categoría incluye a: la rata

negra (*Rattus rattus*), el guarén (*Rattus norvegicus*) y el ratón casero (*Mus musculus*).

Finalmente, se tienen invertebrados y plantas. Pese a que pertenecen a diferentes reinos y tienen comportamientos distintos, se agrupan en la Figura 2.11 debido a que ambos son fuente de alimento para animales pequeños y porque corresponden a la entrada de arsénico a la cadena alimenticia. Los invertebrados pueden consumirlo directamente del suelo o de plantas para luego transferirlo a animales estrictamente insectívoros, que de otra forma no estarían en riesgo de ingerir arsénico. Las plantas, pese a que no se conocen hiperacumuladoras locales, absorben arsénico a través de sus raíces de forma pasiva o activa y lo almacenan al interior de sus células (ver Capítulo 3).

Chile alberga una gran diversidad de invertebrados. Sin embargo, solo se tienen datos aproximados de las especies presentes en el país, sin información certera sobre la distribución de la mayoría de las especies [177]. De modo general, en la región de Valparaíso se pueden encontrar anélidos (lombrices, gusanos) y una amplia variedad de órdenes de insectos: coleópteros (escarabajos), lepidópteros (mariposas y polillas), himenópteros (abejas, avispas y hormigas), dípteros (moscas y mosquitos), ortópteros (saltamontes y grillos) entre otros [177, 178].

Los invertebrados tienen una dieta diversa y dependiente tanto de la especie como de su desarrollo. Entre especies, hay insectos que se alimentan exclusivamente de plantas, como las abejas, otros que tienen dietas carnívoras o insectívoras, como arañas y algunos escarabajos, y algunos con dietas mixtas, como los mosquitos [177]. También hay especies que se alimentan de materia orgánica en descomposición en el suelo, como las lombrices de tierra [178]. Entre aquellos que atraviesan metamorfosis, es común que existan cambios en la dieta. Por ejemplo, las mariposas adultas se alimentan principalmente del néctar de las flores, mientras que sus larvas (orugas), suelen alimentarse de hojas, flores o tallos de plantas específicas, y no se alimentan en absoluto mientras están en la crisálida [179].

Debido a la diversidad de especies presentes en la zona de estudio y la falta de datos sobre las mismas [176], es necesario seleccionar especies o representantes de especies para el modelo. En la Sección 2.5.1 se explica la selección y se describen las especies seleccionadas.

2.5.1. Selección de animales

Evaluar la bioacumulación en la zona afectada requiere la selección de organismos apropiados dentro de la cadena alimenticia. Para el presente trabajo se utilizan los siguientes criterios para la selección de animales:

1. Pertinencia a la aplicación: contacto directo.

El criterio de pertinencia selecciona según el cumplimiento de objetivos del modelo, priorizando animales cuyo estudio sería útil para evaluar estrategias de remediación. En este caso, el criterio es el contacto directo con el cultivo o el suelo.

El contacto directo se entenderá por aquellos organismos que podrían alimentarse de: las plantas utilizadas en la fitorremediación o de organismos que vivan en el terreno remediado y cuya concentración de arsénico varíe producto de la fitorremediación. Este criterio descarta la evaluación de la biomagnificación, lo que se encuentra avalado por

la literatura en el caso del arsénico en particular [180, 181].

2. Factibilidad del estudio.

Corresponde a criterios asociados a los requerimientos del modelo para funcionar. En este caso, el criterio es la disponibilidad de datos del metabolismo del arsénico y su eliminación, para la calibración y validación del modelo.

A partir del primer criterio, se descarta el estudio de la bioacumulación de las siguientes especies de la Figura 2.11: zorro, aves 1, culebra y huiña. Estas son especies cuyo contacto con el arsénico del cultivo o el terreno está mediado por otras especies de las que se alimenta. Adicionalmente, no es necesario el estudio de todos los componentes de la dieta de aves 2, roedores 1 y yaca; pues la planta seleccionada no produce frutos ni semillas (ver Sección 3.2).

Por otro lado, el segundo criterio requiere estudios previos sobre las tasas de eliminación o datos de eliminación de metales. Estos estudios no existen para la mayoría de las especies involucradas. En general, la fauna chilena no cuenta con estudios de este tipo, lo que obliga a establecer un símil entre la especie local de interés y especies estudiadas. En el caso de la bioacumulación de arsénico, hay estudios para aves, roedores y lombrices [180–196].

Tomando como criterios de selección la disponibilidad de información y el contacto directo al cultivo, se tiene la cadena trófica reducida de la Figura 2.12. Como planta para fitorremediar incluye a *P. vittata* y a los anélidos como invertebrados en contacto con el arsénico del suelo. Como animales herbívoros o insectívoros, considera un representante de las aves y otro de los roedores. *P. vittata* y su relación con el arsénico se describen en el Capítulo 3, mientras que los demás organismos se describen a continuación.

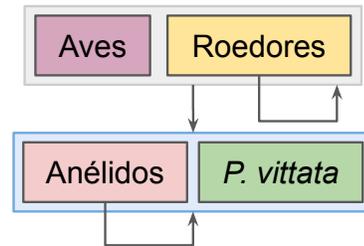


Figura 2.12: Cadena trófica acotada a la fitorremediación de suelos. Simbología en Fig. 2.11. Elaboración propia.

2.5.1.1. Roedores

Las ratas y los ratones son ampliamente usados en estudios de laboratorio y se encuentran bien caracterizados [197, 198]. Se han realizado numerosos experimentos en ratas y ratones para determinar el comportamiento del arsénico en ellos, con distintas vías de exposición [180, 182–189]. El metabolismo del arsénico en mamíferos se describe en la Sección 2.5.2.

Para la representación de los roedores de la zona se cuenta entonces con información de dos especies. Sin embargo, en ratas el arsénico se distribuye y, por lo tanto, elimina, de manera distinta a lo que ocurre con otros mamíferos [180, 182]. Esto se debe a que el arsénico se almacena en la hemoglobina de la sangre de las ratas, lo que no ocurre en otras especies estudiadas (ratones, conejos, perros, humanos, entre otros) [180]. Por esto, y considerando que se busca estimar el efecto del arsénico en ratones propios de la zona, en adelante se utiliza el ratón casero, *Mus musculus*, como representante de los roedores en el estudio.

Los ratones caseros son animales gregarios, formando grupos que son territoriales [198]. Los

adultos pesan entre 18 y 35 [g] (similar a otras especies de ratones nativos como el colilargo y el olivaceo), viven hasta 3 años y tienen una dieta omnívora [198, 199]. En cuanto a ingesta y excreción, son animales que diariamente comen alrededor de 12 [g] por cada 100 [g] de peso corporal (12 [g/100 g_{bwt}]) y beben 1,5 [ml/100 g_{bwt}] cuando tienen alimento y agua a libre disposición. En condiciones normales, orinan alrededor de 1,4 [mL/100 g_{bwt}] diarios [198].

Si bien se cree que los mamíferos pequeños evitan las comidas tratadas con arsénico, esto no ha sido comprobado [180]. De esta forma, existe el riesgo de que alimentarse cultivos de fitorremediación cause la muerte de ratones. La dosis letal LD50 en *M. musculus* se encuentra alrededor de los 26 [mg/kg_{bwt}] para el arsénico [182]. Por otra parte, los valores de NOAEL (*No Observed Adverse Effect Level*), es decir, la ingesta máxima a la que no se observan efectos en ratones, varía entre 2,94 y 25 [mg/kg_{bwt}] según el efecto estudiado y duración de la exposición [182].

La dosis letal determina un límite a la ingesta diaria de arsénico. Aun así, la acumulación de arsénico puede causar complicaciones desde embotamiento a fallas neurológicas [183]. Además de la ingesta, la acumulación depende de la capacidad de eliminación del ratón.

Al estudiar la acumulación de metales en animales, se suele hablar de la velocidad de eliminación [184, 185, 188, 189]. Esta velocidad asume una cinética de primer orden para la eliminación de arsénico respecto a la concentración de arsénico en el organismo. La constante para esta velocidad permite estimar la eliminación de arsénico total, considerando orina, excremento, respiración, etc. Sin embargo, es importante destacar que los resultados cinéticos pueden variar de acuerdo a la dosis, el tiempo de exposición y condiciones propias del laboratorio [182]. La constante para *M. musculus* se obtiene a partir de datos de laboratorio, siguiendo el procedimiento mostrado en el Anexo E.3.1.

2.5.1.2. Aves

Las aves incluyen tanto aves de corral o domésticas como aves silvestres. Si bien se considera que las aves son buenos indicadores de la contaminación de ambientes por su movilidad y su adaptabilidad dentro de las cadenas tróficas, se encuentran poco estudiadas [181, 183, 192, 193]. Para contaminantes en general y el arsénico en particular, los estudios existentes se centran en aves de corral, como las gallinas (*Gallus gallus*), debido a su uso como alimento para personas [193, 194].

Pese a lo anterior, se plantea que el metabolismo del arsénico de las aves es el mismo que el de los mamíferos (Sección 2.5.2) aunque con sitios de acumulación distintos [183, 191]. En particular, se ha descubierto que las aves acumulan arsénico en músculos en mayor concentración que los mamíferos y que son capaces de acumular arsénico en sus plumas [181, 183, 191]. En el caso de las plumas, solo permiten el almacenamiento de arsénico durante su crecimiento, ya que el metal se une a las proteínas que las conforman mientras la pluma está conectada a los vasos sanguíneos donde se transporta el metal [181, 191, 200].

En la zona de Quintero-Puchuncaví abundan las aves terrestres voladoras. Aunque hay una gran variedad de aves que habitan distintos sitios contaminados, a la fecha no hay estudios de la acumulación de metales para ninguna de las especies locales [200]. Por esta razón se estudia la bioacumulación en un ave promedio sin especificar.

Las aves terrestres se alimentan en tierra, ya sea directamente del suelo o de plantas de mediana y baja altura en los bosques [193]. En cuanto a la composición de la dieta, esta puede variar de acuerdo a la especie, disponibilidad de alimento, estación del año o etapa de la vida del ave [200]. Las aves paseriformes comen alrededor de un 30 % de su peso diariamente y beben entre 250 y 300 [mL/kg_{bw}] diarios [201]. En general, las aves terrestres voladoras tienen una dieta que incluye entre un 10 y un 40 % de invertebrados, hasta un 20 % de frutas, un 0 a 40 % de semillas y 0 a 40 % de otras secciones de plantas (hojas, raíces, tallos) [193]. Considerando esta información, las aves de la zona se exponen al consumo de arsénico almacenado en *P. vittata* y lombrices.

Los efectos de la exposición prolongada al arsénico en aves incluyen embotamiento, retraso del crecimiento, pérdida de peso, cojera, baja en las tasas de reproducción y problemas neurológicos [183, 200]. Dado que no se han estudiado los efectos del arsénico en aves silvestres, no se cuenta con límites claros para su ingesta. En cuanto a aves de corral, los valores de LD50 reportados varían entre 17,4 y 47,6 [mg/kg_{bw}], y los de NOAEL varían entre 0,7 y 20 [mg/kg_{bw}] según especie, dosis y duración de la exposición [180, 192].

De manera análoga al caso de *M. musculus*, la acumulación depende tanto de la ingesta como la capacidad de eliminación [181]. Normalmente, se utiliza una cinética de eliminación de primer orden para el arsénico. La constante de eliminación se obtiene a partir de datos experimentales en *G. gallus* siguiendo el procedimiento mostrado en el Anexo E.3.2.

2.5.1.3. Lombrices

En los últimos años, ha aumentado el interés por el estudio de la acumulación de contaminantes en lombrices de tierra. Por un lado, debido a su contacto con los suelos y su rol dentro del ecosistema, las lombrices pueden ser un buen indicador del nivel de contaminación [190, 202, 203]. Por otro lado, la vermiremediación o uso de lombrices para la remediación de suelos, ha generado distintos estudios sobre la absorción de metales en lombrices [204].

Las lombrices se clasifican en tres tipos: epigeas, endógeas y anécicas [178]. Las primeras son aquellas que habitan en la capa superficial del suelo (primeros 5 [cm]) y son conocidas por su actividad en la descomposición de material orgánico [178, 204, 205]. Estas lombrices alteran la estructura del suelo mediante la incorporación de materia orgánica, y son las más expuestas a depredación [178].

Por otro lado, las lombrices endógeas viven a mayores profundidades en el suelo, creando túneles verticales que ayudan a mejorar la aireación y el drenaje del suelo [204]. Estas lombrices se alimentan de materia orgánica integrada en partículas de suelo y raíces muertas, contribuyendo a la mineralización y ciclado de nutrientes en el suelo [178].

Finalmente, las lombrices anécicas se caracterizan por su arrastre vertical; excavan profundas galerías en el suelo, pudiendo alcanzar varios metros de profundidad [178, 204]. Estas lombrices transportan materia orgánica de la superficie a capas inferiores del suelo, donde la utilizan como alimento [178].

En Chile hay distintas especies de lombrices para cada categoría, pero en la Región de

Valparaíso se pueden encontrar lombrices epigeas como *Lumbricus rubellus*, *Eisenia fetida* y *Pheretima sp* [178]. Dado que son las más expuestas a la depredación, resultan relevantes para el estudio. Pese a pertenecer a la misma categoría, las distintas especies de lombriz reaccionan distinto a los metales pesados en su ambiente [204, 206]. Considerando la disponibilidad de información [202, 207–211], en adelante se utiliza *E. fetida* como representante de los anélidos.

E. fetida tiene una masa de aproximadamente 0,4 [g] en su estado adulto, y comen entre 0,2 y 6,7 veces su peso diariamente [204, 210]. Su población dependerá de la materia orgánica del suelo, la humedad y otras características del ambiente. En predios cultivados de la Región de Valparaíso, se encuentra una densidad de lombrices entre 7,1 y 67 [g/m²], que es similar a densidades observadas en otros países [178].

Los efectos de la exposición a arsénico en *E. fetida* incluyen la disminución en las tasas de reproducción y crecimiento, disminución del movimiento y aumento de la mortandad [203, 207, 208]. Los valores de 14-d LC50 (concentración letal para el 50% de la población luego de 14 días de exposición) varían entre 122 y 374 [mg/kg] en el suelo [190, 204, 209]. Sin embargo, se ha observado que las lombrices de suelos contaminados tienen valores de LC50 más elevados que aquellas de la misma especie que habitan suelos sin contaminar [190, 204].

La concentración letal se presenta en función del suelo y no de la ingesta. Esto se debe a que las lombrices como *E. fetida* tienen principalmente dos vías de exposición a contaminantes: ingesta y absorción a través de la piel [204]. Dado que la vía dominante depende de la especie, el contaminante y las condiciones del suelo, se estudian en conjunto como *uptake*, asumiendo cinéticas de primer orden respecto a la concentración de contaminante [202, 204, 207, 212]. La eliminación de arsénico en lombrices sigue la misma cinética que la de roedores y aves. Las constantes asociadas se obtienen de acuerdo a lo mostrado en el Anexo E.3.3. El metabolismo del arsénico en roedores, aves y lombrices se describe en la Sección 2.5.2.

2.5.2. Metabolismo del arsénico

Los animales están expuestos al arsénico de distintas maneras: ingesta, inhalación, contacto con la piel [182]. Cuando los animales ingieren arsénico inorgánico, este sigue una secuencia de metabolismo que involucra reducción y metilación, como se muestra en la Figura 2.13. Esta secuencia ha sido aceptada para mamíferos y aves por igual [182, 183, 191].

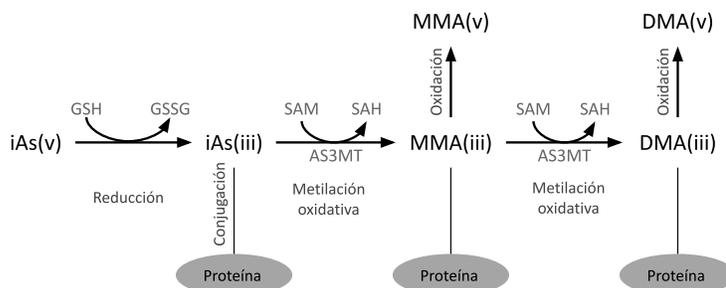


Figura 2.13: Metabolismo del arsénico en animales, donde iAs es arsénico inorgánico, GSH y GSSG son glutatión reducido y oxidado respectivamente, SAM es S-adenosil metionina y SAH es S-adenosil homocisteína. Los paréntesis indican el estado de oxidación del arsénico. Traducida de [184].

El metabolismo del arsénico inorgánico inicia con la reducción del arsénico pentavalente a su forma trivalente mediante la acción del glutatión. Luego, el arsénico trivalente es unido a una proteína y se somete a metilación oxidativa. Este proceso da lugar a una molécula de MMA unida a una proteína, que posteriormente es metilada nuevamente para formar una molécula de DMA. Tanto el MMA como el DMA contienen arsénico en forma trivalente y pueden ser oxidados a forma pentavalente. En animales expuestos oralmente al arsénico, se ha observado que el MMA y el DMA son las moléculas predominantes en la orina [180, 182, 183].

Aunque se ha planteado que la metilación del arsénico es una forma de detoxificación, aún no se tiene certeza al respecto [182, 183]. Algunos organismos también pueden sintetizar otras moléculas, como la arsenobetaina, a partir del MMA y el DMA, pero estudios en roedores de laboratorio, perros y aves indican que esta producción es menor [184, 185, 191].

La principal vía de eliminación del arsénico en mamíferos es a través de las excreciones, en particular, la orina [184–189]. Experimentos en ratones han mostrado que la eliminación de arsénico por respiración es despreciable [188]. En cuanto a la acumulación, esta varía en sus concentraciones y especiación del arsénico según el órgano estudiado y la especie [188, 189]. A modo de ejemplo, en ratas de laboratorio los órganos más afectados son el hígado y los riñones, principalmente acumulando DMA [184, 185, 187].

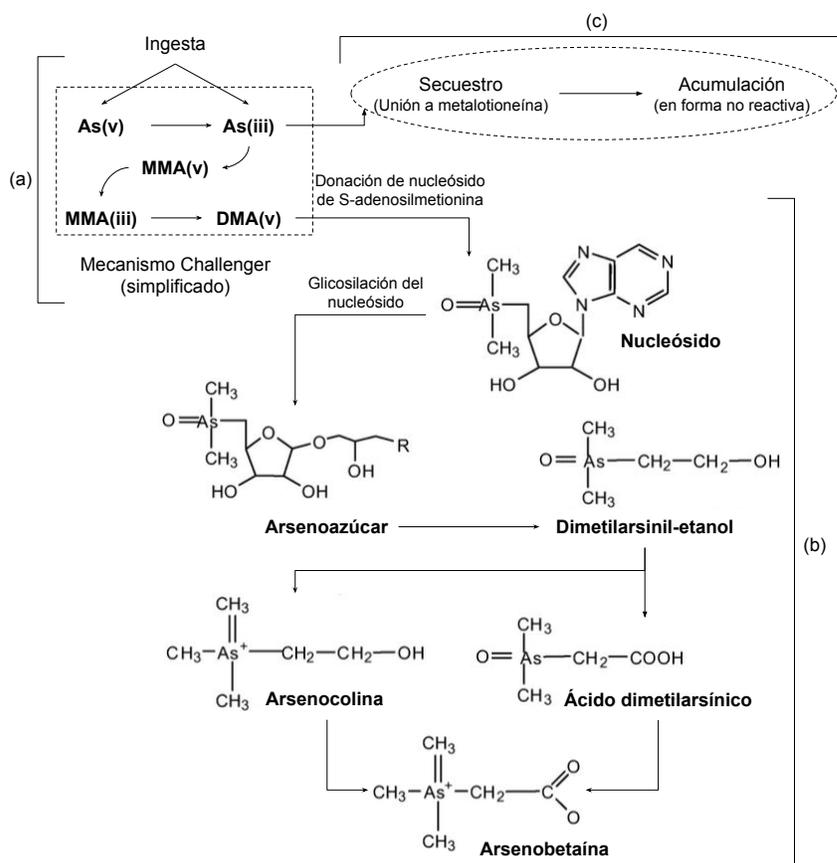


Figura 2.14: Metabolismo especulado del arsénico en lombrices, con su biotransformación (a y b) y su acumulación (c). Traducida de [213].

Por otro lado, en el metabolismo del arsénico en los invertebrados es distinto y está menos estudiado que el metabolismo de otros animales [190]. En el caso de las lombrices, el

metabolismo propuesto se muestra en la Figura 2.14.

Luego de la ingesta, el arsénico inorgánico es reducido a su forma trivalente, al igual que en mamíferos y aves [214]. Luego de esto, el arsénico puede ser secuestrado por proteínas para luego acumularse en forma no reactiva o biotransformarse [213]. La biotransformación parte con el mecanismo Challenger que consiste en metilar el arsénico para la obtención de DMA con arsénico pentavalente [190]. El DMA luego es unido a un nucleósido, que se glicosila para formar distintos tipos de azúcares. Estos arsenoazúcares pueden transformarse en arsenobetaína por dos vías: pasando por arsenocolina o por ácido dimetilarlésico [213].

La distribución del arsénico al interior de lombrices expuestas a suelos contaminados es una mezcla de moléculas orgánicas e inorgánicas [213]. En laboratorio, se observa que entre un 71 % y un 79 % del arsénico en lombrices está en forma inorgánica [211]. La excreción de arsénico en lombrices incluye también especies orgánicas e inorgánicas, donde estas últimas representan entre un 84 % y un 96 % del arsénico total [213].

De esta forma, las lombrices aportan arsénico a los animales que las consumen. Esto indica que la bioacumulación de arsénico en la cadena trófica depende de las concentraciones de metal en el suelo, pero también de la técnica utilizada en la remediación. A continuación se describen las posibles técnicas de remediación.

2.6. Remediación de suelos

La remediación de suelos es un conjunto de técnicas y procesos utilizados para restaurar suelos contaminados. Se busca la eliminación, reducción o transformación de contaminantes presentes en el suelo, con el objetivo de proteger el medio ambiente, la salud humana y los ecosistemas circundantes [15].

Existen varios tipos de remediación de suelos que se aplican según las características del contaminante y las condiciones del sitio. Algunos ejemplos de estos métodos incluyen la remediación física, la remediación química, la remediación biológica y la remediación térmica. En la Tabla 2.2 se resumen las características de estos tipos de remediación con sus ventajas y desventajas más importantes.

La técnica a utilizar altera la concentración y especiación de contaminantes en el suelo e interactúa con todos los elementos del sistema. Al cambiar la disponibilidad del metal, la acumulación de arsénico en la fauna de la zona se ve alterada, afectando la salud de los animales en general y de aquellos en contacto directo con el metal en particular. A su vez, el agua en el suelo puede alterar la efectividad de la remediación al transportar el metal a distintas profundidades, mientras que la remediación cambia la concentración de contaminantes en el agua que se mueve dentro del sistema. Finalmente, la elección de la estrategia de remediación a implementar debe considerar los recursos necesarios para la misma, lo que trae nuevos impactos para el sistema.

La fitorremediación es una estrategia biológica que utiliza plantas para mitigar y eliminar contaminantes del suelo a través de la interacción entre sus raíces y el suelo. Debido a sus potenciales ventajas se selecciona como técnica de remediación para el caso de estudio,

considerando que sus conexiones con otros subsistemas hacen necesaria una evaluación ambiental con enfoque de ciclo de vida. En el Capítulo 3 se describe la fitorremediación y procesos asociados al cultivo en profundidad.

Tabla 2.2: Tipos de remediación de suelos [15–18]

Tipo	Descripción	Ventajas y desventajas
Físicos	Separación física del suelo contaminado del resto del ecosistema. Se utilizan barreras impermeables <i>in situ</i> que cubren el terreno contaminado, ya sea superficialmente o encapsulándolo por completo. Las técnicas <i>ex situ</i> corresponden a la remoción de las capas de suelo contaminadas.	Son técnicas rápidas de implementar y de bajo costo, sin embargo, solo se pueden utilizar en áreas reducidas y no se recupera el suelo. Si se reemplaza el suelo por uno sin contaminar, los costos son altos.
Químicos	Aplicación de químicos en los suelos contaminados, ya sea <i>in situ</i> o <i>ex situ</i> . Estos químicos pueden ser solventes que lavan el suelo o reactivos que inmovilizan los contaminantes.	Son de costo relativamente bajo y alta eficiencia. No obstante, son técnicas específicas para el contaminante en particular, existe riesgo de contaminación de aguas subterráneas y en el caso de la inmovilización, el contaminante permanece en el suelo.
Térmicos	Estrategias <i>in situ</i> o <i>ex situ</i> . Corresponden a vitrificación y electrorremediación. La primera es la aplicación de calor al suelo provocando la formación de cristales con el contaminante, inmovilizándolo. La segunda utiliza corriente eléctrica para provocar la migración de contaminantes al cátodo o ánodo, donde son removidos.	Son técnicas simples de aplicar. La vitrificación es efectiva. Por otro lado, son técnicas de alto costo, que requieren condiciones específicas para funcionar y pueden dejar el suelo inutilizable. Además, la electrorremediación tiene baja eficiencia.
Biológicos	Técnicas recientes <i>in situ</i> que emplean organismos vivos para la remoción, inmovilización o neutralización de contaminantes. Se aprovechan sus capacidades de absorción de contaminantes o las sustancias químicas que estos organismos secretan al medio. Se pueden utilizar bacterias (remediación microbiana), hongos (micorremediación) o plantas (fitorremediación).	Tienen costos relativamente bajos y se pueden utilizar en grandes áreas. Sin embargo, son estrategias lentas, que recuperan solo capas superficiales del suelo y tienen consecuencias poco estudiadas en el ecosistema.

Capítulo 3

Fitorremediación

En este capítulo se describe la fitorremediación como estrategia de recuperación de suelos contaminados. En la Sección 3.1 se definen los conceptos relevantes y se detalla el comportamiento de las plantas asociado a crecimiento y absorción de metales. En la Sección 3.2 se selecciona una especie de planta para la fitorremediación del caso de estudio y se describen las características pertinentes.

3.1. Definiciones

La fitorremediación o remediación vegetal, es un proceso *in situ* en que se remueven, contienen y/o neutralizan contaminantes mediante el uso de plantas y su microbiota asociada [16, 19, 215]. Sus ventajas respecto a otros métodos de remediación son: su fácil implementación, sus bajos costos de mantención, que se puede aplicar a grandes extensiones de terreno y que puede generar la prevención de la erosión y el aumento de la fertilidad del suelo [4, 19, 216]. La fitorremediación se ha aplicado en experimentos en laboratorio y en terreno en los últimos años para remover distintos contaminantes [4, 19, 33, 105, 123–125, 216–219], aunque los primeros usos datan de mediados del siglo XX [215].

Existen varios tipos de fitorremediación, los más relevantes se muestran en la Figura 3.1 y son [15, 19, 215]:

- Fitoestabilización: a través de las raíces, la planta libera compuestos químicos que reducen la biodisponibilidad del contaminante en el suelo. Esto no remueve los contaminantes, sólo los inmoviliza.
- Fitovolatilización: los contaminantes son removidos del suelo por las raíces y luego liberados al ambiente como parte de compuestos volátiles.
- Fitodegradación: mediante una serie de reacciones, la planta transforma los contaminantes en moléculas no tóxicas. Esta transformación aplica a contaminantes de estructura molecular compleja, que son divididos en moléculas de menor masa molar. Así, no aplica a los metales pesados, pues son tóxicos en una variedad de escalas. Al hablar de contaminación por metales pesados habitualmente se trata de metales en forma atómica, cuya estructura es indivisible para una planta.
- Fitoextracción: proceso en que las plantas transfieren el metal del suelo a su interior, donde lo acumulan mediante distintas reacciones. Cuando se trata de cultivos

hidropónicos se habla de rizofiltración.

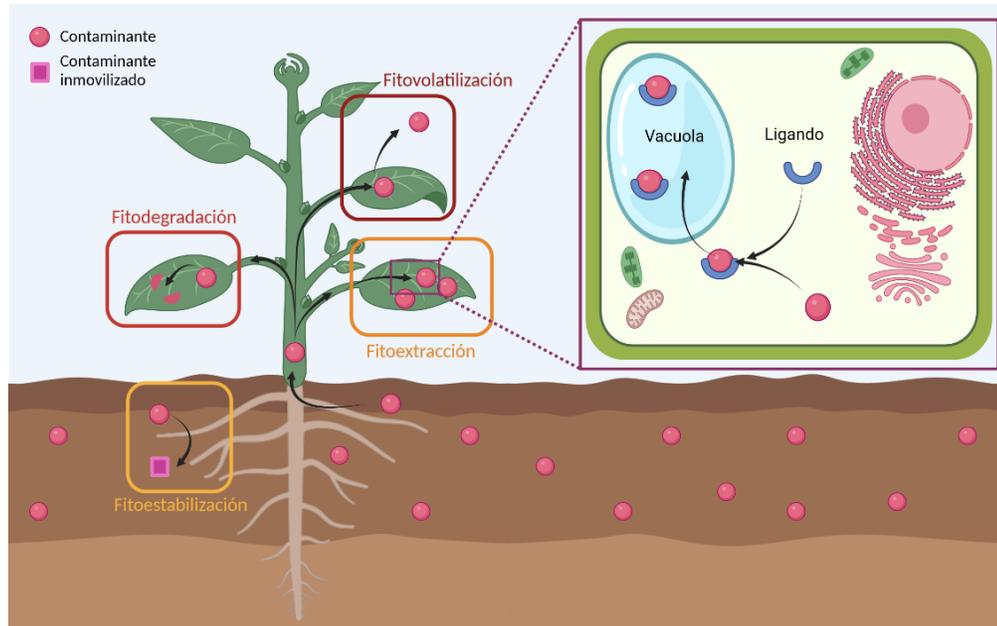


Figura 3.1: Tipos de fitorremediación (izq) y captura de contaminantes al interior de la célula (der) [15, 19, 33, 123]. Elaboración propia.

En particular, la fitoextracción se presenta como una alternativa apropiada para la remediación de suelos contaminados con metales pesados. Su implementación siguen el proceso presentado en la Figura 3.2 [16, 33, 215].

En el suelo contaminado se cultivan plantas acumuladoras de metal, lo que requiere riego y, opcionalmente, fertilizantes, quelantes u otros [4, 15, 19]. Al finalizar el tiempo de remediación, se cosechan las plantas, dejando el suelo con menores concentraciones de metal. Este suelo puede ser: fitorremediado nuevamente, remediado con otros métodos, o ser considerado recuperado, según el objetivo de la remediación [15, 16, 19]. En cuanto al postratamiento (tratamiento de la biomasa y disposición final), se detalla en la Sección 3.3.

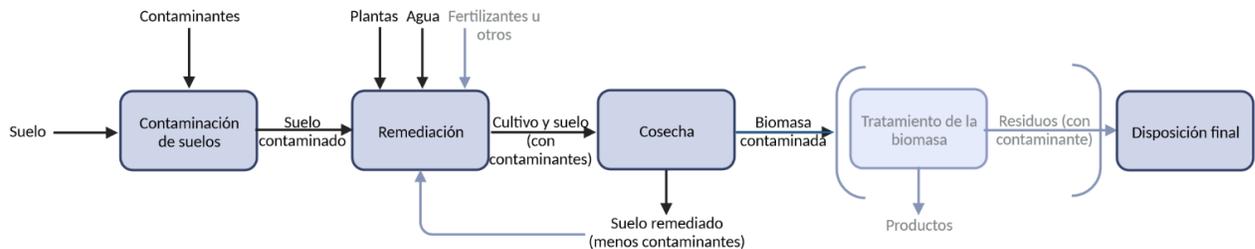


Figura 3.2: Diagrama de bloques de la fitorremediación por fitoextracción. Los procesos o flujos opcionales se muestran en gris. Elaboración propia.

La remediación mediante fitoextracción corresponde a un acople de fenómenos de transferencia de masa y reacción [15, 19]: movilización del metal en el suelo, absorción a través de las raíces, transporte a través del xilema, distribución en los tejidos y secuestro o

captura del metal en las células de la planta.

La movilización y absorción son procesos que ocurren en el suelo, en que el metal se transporta hacia las raíces, en ocasiones ayudado por químicos liberados por la planta que facilitan el desplazamiento, y es ingresado al interior de las raíces mediante canales específicos o genéricos para metales [15, 19, 220]. Adicionalmente, algunos metales pueden ser absorbidos de forma pasiva, junto al agua que absorben las raíces para satisfacer las necesidades hídricas de la planta [220–222]. En el caso del arsénico, la absorción se produce principalmente por medio de canales transportadores de fosfato que ingresan su forma pentavalente al interior de la planta, y en menor medida de forma pasiva para el ingreso de arsénico trivalente [220, 222].

Una vez al interior de las raíces, el metal ingresa al xilema (sistema de transporte de agua y nutrientes en las plantas) a través de proteínas transportadoras [223, 224]. En el xilema, el contaminante se transporta a las secciones de la planta que se encuentran sobre el suelo [15]. El metal se distribuye en los tejidos de las plantas al salir del xilema, donde puede seguir distribuyéndose entre células. En el citosol, las células unen ligandos, como proteínas y aminoácidos, al metal para reducir su toxicidad [19]. Finalmente, la captura del metal significa que este es atrapado al interior de las células, en la vacuola, alejándolo de procesos relevantes como la respiración y la división celular (ver Figura 3.1) [19, 224].

La estrategia de remediación dependerá de la distribución del metal secuestrado en la planta. Además, la masa de contaminante a remover va a depender de la concentración máxima que la planta puede tolerar y la biomasa de la planta [19, 225, 226].

La distribución del metal en la planta depende de la captura. Esta puede ocurrir tanto en las células de las raíces (después de la absorción) como en las células del resto de la planta [15]. La razón entre la concentración de metal que se acumula en las ramas y hojas y la que se acumula en las raíces, es conocida como factor de translocación (TF, por su nombre en inglés) [15, 225]. Si su valor es alto, el metal se acumula principalmente por encima del suelo, lo que es conveniente para las estrategias de fitorremediación [4, 15].

La concentración de arsénico que puede alcanzar la planta limita la masa de metal que remueve del suelo. La tolerancia de las plantas a los metales es variable. Aquellas que sobreviven en altas concentraciones de metal se conocen como metalófitas [15]. Dentro de este grupo, se encuentran las metalófitas obligadas y las facultativas; las primeras necesitan altas concentraciones de metal, mientras que las segundas pueden sobrevivir en suelos con o sin contaminación [15, 227]. Las metalófitas que pueden acumular metales a niveles mucho mayores que la mayoría de las plantas sin presentar síntomas de toxicidad, se conocen como hiperacumuladoras. En el caso del arsénico, se dice que una planta es hiperacumuladora si puede alcanzar concentraciones de 1000 [mg/kg_{dw}] o 0,1 % de su masa [15, 33, 216, 227].

Para la remediación de suelos mediante fitoextracción, además de la concentración máxima de metal que puede tolerar la planta, se revisa el factor de bioconcentración (BF por sus siglas en inglés) [15]. Este factor corresponde a la razón entre la concentración de metal alcanzada en la masa aérea de la planta (sobre la tierra) y la concentración en el suelo [123, 124]. Las plantas con mayores valores de BF son aquellas con mayores capacidades de acumulación a partir de un sustrato contaminado, siendo acumuladoras aquellas que tengan un BF mayor

o igual a 1 [228]. Esto influye también en el tiempo y ciclos de cultivos necesarios para la remediación, estimándose que plantas con valores de BF alrededor de 20 tardarán alrededor de 20 veces menos en reducir a la mitad la concentración de metal en el suelo, que aquellas con un BF de 1 y la misma densidad de plantas [229].

Por otro lado, es necesario que la planta sea capaz de generar biomasa en ambientes contaminados, de forma de extraer más metal [15, 226, 227]. Desafortunadamente, las plantas hiperacumuladoras suelen ser de crecimiento lento y poca biomasa [215, 216]. En la Sección 3.1.2 se entrega más información respecto al crecimiento vegetal.

Adicionalmente, para que una especie sea apropiada en estrategias de fitorremediación, se busca que sea resistente a plagas e infecciones, las raíces cubran el mayor terreno posible y que no sea comestible [15, 19]. La resistencia a plagas simplifica los cuidados necesarios, la extensión de las raíces limitará el metal que puede remover y si no es comestible disminuye el riesgo de que el metal ingrese a la cadena alimenticia [19, 215].

A partir de la capacidad de acumular metal y generar biomasa de la planta seleccionada, se pueden diseñar dos tipos de estrategias para la remediación de suelos: fitorremediación continua o fitorremediación inducida [123]. La continua toma plantas hiperacumuladoras de crecimiento lento, mientras que la fitorremediación inducida prioriza plantas con rápido crecimiento, con menor capacidad de acumular metal en su interior [15, 33, 226]. La estrategia a elegir buscará maximizar la extracción total de metal [33].

Pese a sus ventajas, la fitorremediación es un proceso complejo, que requiere largos periodos de tiempo y solo logra remediar el suelo cercano a las raíces. Adicionalmente, el uso de plantas puede afectar la biodiversidad de la zona, y una vez cosechada la biomasa debe ingresar a tratamientos que se adecuen al nivel de metales que contiene [123]. Lo anterior, sumado a la necesidad de determinar las condiciones de riego, fertilizantes y otros para el cultivo, y de predecir la concentración final de contaminantes en el suelo, dificultan la planificación de estrategias de fitorremediación [123, 230]. A continuación se describe el uso de modelos como herramientas para el diseño de la fitorremediación.

3.1.1. Modelos de fitorremediación

La implementación de la fitorremediación requiere de información específica a la zona de estudio para el diseño de la estrategia apropiada [221, 230]. La información se puede obtener mediante experimentos, tanto de laboratorio como en terreno. Sin embargo, los experimentos son de larga duración y difíciles de replicar, debido a los múltiples factores que se deben tener en consideración [230]. Entre estos factores, se encuentran los relacionados al ambiente (condiciones climáticas), al suelo (humedad, pH, porosidad, equilibrios químicos, entre otros) y a las plantas utilizadas (crecimiento, tolerancia al metal, nutrientes, riego).

Una alternativa a la que se ha prestado atención en los últimos años es el uso de modelos para el diseño de estrategias de fitorremediación y el estudio de las interacciones suelo-planta [15, 230]. Los modelos permiten el estudio de alternativas en periodos cortos de tiempo, ya sea para el diseño de implementaciones o estudios de laboratorio [230]. De acuerdo a su nivel de detalle en el estudio de los procesos, los modelos se pueden clasificar en microscópicos y macroscópicos [129]. Los microscópicos modelan procesos con mayor detalle y permiten

entender los mecanismos de absorción de las raíces y la distribución en los compartimentos celulares, mientras que los macroscópicos simplifican los fenómenos y se adaptan mejor a las necesidades de diseño para la implementación de la fitorremediación [129, 230, 231].

Los modelos se pueden separar entre modelos dinámicos y de estado estacionario. Los modelos dinámicos permiten estudiar el tiempo necesario para alcanzar los valores deseados en distintas variables [230]. Por su parte, los estacionarios no tienen un límite temporal establecido y si bien necesitan menos datos para su calibración, simplifican más que los dinámicos un sistema complejo que tiene condiciones no estacionarias [230].

Entre los modelos dinámicos, los más conocidos son: BALANS, SDA (*System Dynamic Approach*), Phyto DSS (*Phyto Decision Support System*), PLANTIX, Hung-Mackay y CTSPAC (*Coupled Transport of water, heat and solutes in the Soil-Plant-Atmosphere Continuum*) [159, 230]. Estos modelos representan, con distintos métodos, la transferencia de masa y/o energía entre compartimentos del suelo y la planta o el cultivo. Para el caso de los metales, las transferencias consideradas son: adsorción y desorción, difusión entre zonas con distintas concentraciones, entradas al sistema por aire o agua, lixiviación del metal en el suelo y absorción de las plantas [129, 159, 221, 230, 232, 233].

Dado que los metales pueden ingresar mediante dos vías a las plantas, su absorción es representada principalmente de dos maneras. La primera es representar la absorción de manera proporcional al agua absorbida por la raíz, como absorción pasiva [221, 231, 234, 235]. La segunda y la más usada, es la cinética de Michaelis-Menten, que representa el comportamiento de transportadores en las raíces [129, 221, 222, 233, 236–238]. La expresión general de esta cinética se muestra en la Ecuación 3.1.

$$v = \frac{v_m \cdot C}{K_M + C} \quad (3.1)$$

Donde V y V_{max} representan la velocidad y velocidad máxima de absorción en unidades de concentración por unidad de tiempo ($[\text{mg As}/\text{d}\cdot\text{m}^3]$) y K_M y C son la constante de Michaelis-Menten y la concentración de metal en el suelo, respectivamente, en unidades de concentración ($[\text{mg As}/\text{m}^3]$). La constante de Michaelis-Menten representa la concentración a la cual la velocidad es la mitad de la velocidad máxima, y se relaciona a la afinidad del transportador con el sustrato, en este caso, el metal [239].

Según los objetivos del modelo, puede ser necesario representar los cambios de la biomasa del cultivo [129, 234, 235, 240]. Al crecer las plantas, se diluye la concentración de contaminantes en su interior y se aumenta el volumen de biomasa a tratar luego de la remediación. Por otro lado, la pérdida de biomasa del cultivo, ya sea por acción de terceros (alimentación, poda, entre otros) o por procesos internos de las plantas (senescencia de las hojas, maduración de frutos, etc.) representan una salida de contaminante del sistema. La información respecto al crecimiento de las plantas y su representación se describe en la Sección 3.1.2.

3.1.2. Crecimiento

El crecimiento de organismos y poblaciones es el aumento de su tamaño a lo largo del tiempo: aplicado a organismos se refiere al aumento de alguna característica física como la altura, el peso o el volumen, mientras que al hablar de poblaciones, se entenderá crecimiento como el

aumento en la cantidad de individuos que la componen [241, 242]. En general, para referirse al crecimiento de plantas se utiliza la biomasa (húmeda o seca).

El crecimiento de organismos, tejidos u órganos incluye los siguientes procesos a nivel celular [242]: división celular o mitosis, expansión o elongación y diferenciación. Durante la mitosis, se duplica el número de células, dividiendo la célula original en dos células nuevas idénticas. Estas células inician un proceso de expansión, en que aumentan su masa y volumen, alcanzando o superando el de la célula original. Finalmente, estas células pueden diferenciarse, es decir, cambiar su forma y estructura, para adaptarse a funciones específicas dentro del organismo.

El crecimiento de las plantas puede ser estudiado a nivel fisiológico o agronómico [241]. El primero considera los procesos celulares mencionados anteriormente, las hormonas involucradas en el control de estos procesos y el comportamiento de los tejidos en crecimiento. Por su parte, a nivel agronómico se considera el crecimiento del cultivo, apuntando a su manejo y productividad.

Se pueden distinguir tres etapas del crecimiento de un cultivo, en orden: exponencial, lineal y senescencia [241, 243]. La Figura 3.3 muestra la curva de crecimiento ideal, indicando las etapas mencionadas. Se puede relacionar la luz que captan las hojas, el carbono que fijan y el crecimiento del cultivo en estas etapas [241].

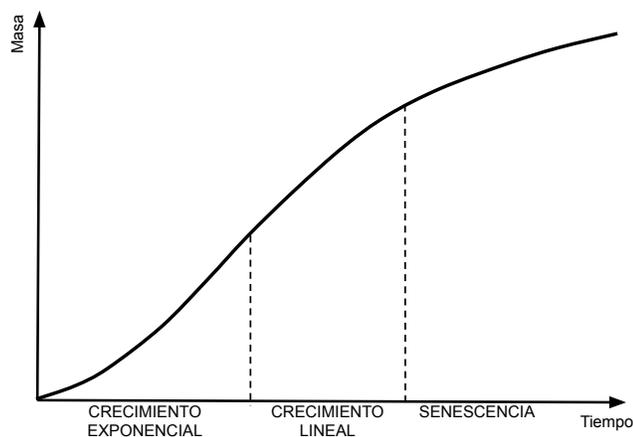


Figura 3.3: Etapas del crecimiento de un cultivo. Editada de [242].

La etapa exponencial se caracteriza por un crecimiento acelerado, en que domina la división celular [242, 244]. En esta etapa, cada hoja nueva de la planta, contribuye tanto como la anterior a la fijación de carbono, acelerando aún más el crecimiento [241]. De no existir limitantes en el ambiente, el crecimiento continuaría de manera exponencial [244].

La siguiente es la fase de crecimiento lineal, en que se forma la mayor parte de la biomasa [241, 242]. En esta etapa, las hojas empiezan a cubrirse entre si, de forma que el área de la planta que aprovecha la luz para fijar carbono no aumenta con el crecimiento de nuevas hojas, acabando con la aceleración [241].

Finalmente, el cultivo inicia su senescencia. En esta fase, el crecimiento desacelera hasta

detenerse por completo [242]. Inicia cuando la captación de luz decrece al punto en que mantener las hojas es poco eficiente para la planta [245]. Esto provoca el transporte de nutrientes desde las hojas hacia otros órganos, donde podrán ser utilizados de forma más eficiente o almacenados para el futuro [241, 245]. Cabe destacar que la senescencia puede provocarse por falta de otros recursos en el ambiente, como nutrientes.

La forma más común de representar estas etapas es mediante la curva logística, mostrada en la Ecuación 3.2. Esta curva indica que el crecimiento inicial es exponencial, marcado por la tasa intrínseca de crecimiento (sin restricciones). A medida que la biomasa se acerca a la capacidad de carga del ambiente, la variación disminuye hasta obtener una biomasa constante, teniendo entonces la fase lineal y senescencia [244, 246]. Si la capacidad de carga fuera infinita, es decir, el ambiente pudiera mantener una cantidad infinita de biomasa, se obtendría una curva de crecimiento exponencial.

$$\frac{dM}{dt} = rM \left(1 - \frac{M}{K}\right) \quad (3.2)$$

La curva logística de crecimiento se utiliza para el estudio de distintas poblaciones además de cultivos vegetales [246]. La ecuación se deduce a partir de balances de masa y los siguientes supuestos [244]:

1. El sistema es cerrado, es decir, no existe migración. Este supuesto elimina la entrada o salida de biomasa al sistema. En el caso de las plantas, no se consideran casos como el de la planta rodante o el transporte de semillas por parte de las aves.
2. La reproducción y muerte en la población son homogéneas entre los individuos que la componen. Esto quiere decir que no hay diferencias por edad, tamaño o genética en la contribución que hacen los individuos a aumentar o disminuir la población.
3. El crecimiento es continuo y no tiene retardo. Esto significa que la respuesta es inmediata.
4. La capacidad de carga del medio es constante. En la realidad, la capacidad de carga del medio puede estar sujeta a cambios, por ejemplo, climáticos. Estos cambios son invisibles al modelo.
5. La tasa de crecimiento y/o la tasa de muerte es dependiente de la biomasa actual del cultivo y esa dependencia es lineal. Si ambas tasas son constantes, se obtiene un modelo de crecimiento exponencial. La dependencia lineal es la más simple de las expresiones. Expresiones matemáticas más complejas de esta dependencia alteran la forma de la ecuación final de crecimiento.

Existen además variaciones de la curva logística, como las ecuaciones de Richards, Smith, Von Bertalanffy, entre otras [247]. En general, estas ecuaciones agregan exponentes para mejorar el ajuste empírico de la ecuación a algún caso de estudio particular. También se puede modificar la curva para incorporar fenómenos como la herbivoría o flexibilizar los supuestos [248].

Es importante considerar que la forma de la curva de crecimiento y sus constantes dependerán de la especie seleccionada para la fitorremediación, al igual que su capacidad de acumulación de arsénico. A continuación se revisan posibles candidatas para estrategias de remediación de suelos.

3.2. Selección de especie

Elegir la especie de planta adecuada es un punto clave del diseño de estrategias de fitorremediación de suelos [123]. Dado que hay varias especies que son capaces de absorber arsénico, se debe seleccionar la más adecuada para la zona de estudio [93, 96, 124, 125]. Para el presente trabajo, se utilizan los siguientes criterios para la búsqueda de plantas:

1. Ambiental.

Está asociado a las consecuencias que la elección de una especie en particular puede tener en el ecosistema. Para el presente trabajo, el criterio ambiental es que la planta seleccionada se encuentre de manera natural en Chile, preferentemente en la zona central del país, y en la Región de Valparaíso en particular. Esto evita la introducción de especies exóticas al país.

2. Factibilidad del estudio.

Corresponden a criterios asociados a los requerimientos del modelo para funcionar. En este caso, el criterio es la disponibilidad de datos de absorción, crecimiento, entre otros, para la calibración y validación del modelo.

3. Pertinencia a la aplicación.

Los criterios de pertinencia de aplicación separan aquellas plantas que no sería práctico aplicar en estrategias de fitorremediación, de aquellas que sí. Para la fitorremediación del caso de estudio, los criterios en esta categoría son:

a) Facilidad de cultivo y cosecha.

Deben ser especies que no requieran cuidados especiales durante el cultivo, de manera de simplificar la implementación. Por el mismo motivo, se prefieren especies que sean simples de cosechar al finalizar la fitorremediación, ya que dejar biomasa en el terreno remediado devolvería parte del arsénico al suelo.

b) Que no produzca frutos.

Si bien el modelo puede entregar información respecto al riesgo de contaminación con metales de la cadena alimenticia, sería irresponsable producir frutos en suelos contaminados con metales y un riesgo innecesario de contaminación de otros organismos.

c) Velocidad de Crecimiento.

Es necesario que la planta tenga una tasa de crecimiento lo suficientemente rápida para que la implementación funcione y tenga sentido aplicar la estrategia de remediación.

d) Factor de translocación.

A mayor factor de translocación, menor será la cantidad de arsénico acumulada en las raíces respecto a la acumulada en las partes de la planta que se encuentran sobre tierra. Esto disminuye el arsénico que se encuentra en zonas más complejas de cosechar. Se buscan factores de translocación de al menos 1 [15, 123].

4. Eficiencia.

Corresponden a criterios que hacen a la especie una opción atractiva para la implementación de la estrategia de remediación industrial. Esto quiere decir que se buscan especies que puedan acumular altas cantidades de arsénico en su interior y

que sean capaces de absorber más arsénico que otras especies, alcanzando factores de bioconcentración mayores a 1 (excluyente), preferentemente mayores a 20 [94].

Los criterios que filtran la mayor cantidad de especies son los criterios 1 y 2. A partir de la aplicación de ambos criterios, se tienen las siguientes opciones:

- *Pteris vittata*.
Conocido como Helecho chino, Helecho de cementerio, Filipodio cordobés, entre otros. Si bien es originario de Asia, África y Oceanía, actualmente se encuentra en todos los continentes [249] y ha sido identificado de forma silvestre en la zona central de Chile [250]. El helecho es ampliamente estudiado como alternativa para la fitorremediación de suelos [124, 219, 220, 251].
- *Adiantum capillus-veneris*.
Conocido como Helecho culantrillo, Culantrillo o Adianto. Es una especie nativa de Norte y Centro América, África y Europa, aunque actualmente se encuentra de forma silvestre u ornamental en todo el mundo, en particular, en Chile [252]. Se ha estudiado su absorción de arsénico y se le propone como alternativa al uso de *P. vittata* [125, 253, 254].
- *Lolium spp.*
Corresponde a las especies *L. perenne*, *L. multiflorum* y *L. temulentum*, que son estudiadas individualmente (en particular *L. perenne*) o en conjunto, debido a su crecimiento espontáneo. Son más conocidas como: Ballica o raigrás inglés, raigrás italiano y cizaña, respectivamente [255, 256]. Las tres son plantas nativas de Europa y el norte de África, pero han sido introducidas en todas partes del mundo [256–258]. Se estudia como alternativa para la descontaminación de suelos con arsénico y cobre cerca de minas de oro en Europa [96, 259–261].

Estas plantas cumplen también los criterios 3a al 3c. A continuación se revisa el criterio 3d. El factor de translocación depende de la especie, pero también de las condiciones del cultivo [123]. Sin embargo, los valores disponibles en la literatura pueden dar pistas del comportamiento que tendrán las plantas en suelos contaminados.

En el caso de *P. vittata*, se han reportado valores de TF de entre 25 y 57 [123, 262], aunque también valores cercanos a 3 [253]. Para *A. capillus-veneris* se reportaron valores entre 1,2 y 3 [253, 263] para el arsénico y se han reportado valores de alrededor de 2 para otros metales [264]. Finalmente, para *Lolium spp.* se han reportado valores de TF entre 0,1 y 1,81, siendo por lo general, menor a 1 [260, 265]. Así, se considera que *Lolium spp.* no es una planta apropiada para estrategias de fitoextracción [260, 261] y se le descarta para este trabajo.

Los TF reportados para *P. vittata* son más altos que los de *A. capillus-veneris*, pero no en todos los casos de manera notoria, por lo que no es suficiente para la selección. El criterio 4 pide seleccionar la especie que sería más eficiente para el estudio, comparando sus concentraciones máximas a alcanzar, su factor de bioconcentración y las concentraciones de metal que se obtienen en condiciones similares.

Respecto a concentraciones máximas, los datos para *P. vittata* van de los 8.331 [mg/kg] a los 22.630 [mg/kg] [123, 251], mientras que para *A. capillus-veneris* no se propone una concentración máxima, alcanzando concentraciones del orden de miles [mg/kg] [266]. Sin

embargo, los estudios que se han hecho comparando ambas plantas en su capacidad para remediar suelos contaminados con arsénico muestran que, para un mismo tiempo, *P. vittata* logra mayores concentraciones de metal en su interior y mejores factores de bioconcentración [125, 253, 254, 263, 266], siendo así, la mejor opción para el estudio. A continuación se describen aspectos relevantes de *P. vittata*.

3.2.1. *Pteris vittata*

El helecho chino o *P. vittata* es un helecho de la familia de las pteridáceas [249]. Son plantas terrestres o epilíticas, es decir, crecen en el suelo o rocas. Están conformadas por hojas compuestas y bajo tierra tienen rizomas además de raíces. Son plantas que no producen semillas, en su lugar, se reproducen a través de esporas [267]. Las esporas son producidas en estructuras llamadas esporangios, que las liberan al secarse y ser destruidos. La forma de *P. vittata* es similar a la de otros helechos, y se muestra en la Figura 3.4.

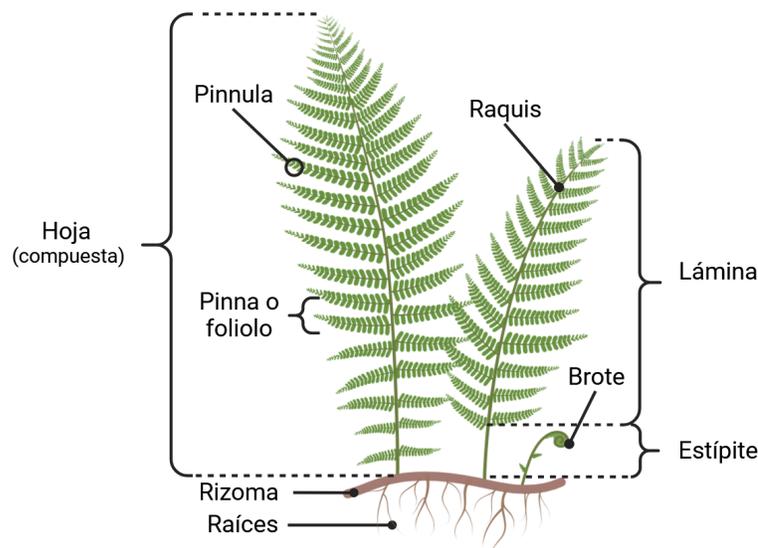


Figura 3.4: Estructura de un helecho de hoja bipinnada. Elaboración propia.

Las hojas compuestas son aquellas que se subdividen en hojas más pequeñas u hojuelas, también llamadas pinnas o foliolos [267]. Cuando la hoja compuesta tiene más de tres foliolos, se dice que es una hoja pinnada. Si los foliolos a su vez son compuestos, se dice que las hojas son bipinnadas. En hojas bipinnadas, los foliolos están compuestos de pinnulas. En el caso de *P. vittata*, la hoja es pinnada, con número impar de foliolos [250].

El tallo de la hoja se divide en el estípite y el raquis. El estípite es la sección sin ramificar. El raquis parte en la primera división de la hoja y termina en la punta del tallo. El conjunto de raquis y foliolos se denomina lámina. De esta forma, la hoja compuesta se conforma de un estípite y su lámina, en la que se encuentran las pinnas afirmadas al raquis [267].

Por debajo de la tierra, *P. vittata* tiene rizoma y raíces. Los rizomas son órganos para la reserva de nutrientes [245, 267]. Son tallos horizontales de los que nacen los brotes de la planta y las raíces. A partir de un rizoma se puede dar origen a una nueva planta, idéntica a la original. Aunque en otras especies pueden encontrarse rizomas a mayor profundidad, los rizomas del helecho chino se ubican en los primeros centímetros de tierra [267].

Por su parte, las raíces son órganos encargados de la absorción de agua y nutrientes del suelo que después son transportados a las hojas [245, 267]. Las raíces se extienden y ramifican para abarcar más terreno y acceder a más nutrientes, y aumentan su área de absorción con pelos microscópicos en su superficie [245]. Además, las raíces cumplen funciones de anclaje al suelo y tienen relaciones simbióticas con los microorganismos que lo habitan [245]. Las raíces de *P. vittata* normalmente no superan los 30 [cm] de profundidad, concentrándose en los primeros 10 [cm], aunque se han reportado casos en que las raíces llegan a ser más largas [268].

En adelante, se entenderá por hojas o partes aéreas de la planta todo aquello que se encuentra por encima de la tierra (hojas compuestas y brotes), mientras que secciones o partes subterráneas comprenderá el conjunto de raíces y rizomas de *P. vittata*. Las divisiones de estas partes se referenciarán cuando sea necesario hacer distinciones entre estas.

En cuanto a su uso en fitorremediación, *P. vittata* se ha propuesto como alternativa para la extracción de arsénico en suelos contaminados debido a sus características de hiperacumuladora [19, 124, 125]. Además de alcanzar concentraciones de casi 23.000 [mg/kg] en sus hojas y altos factores de translocación, es una planta que se encuentra de manera silvestre en terrenos contaminados por su cercanía a minas de rejalgos en China, lo que muestra su resistencia al arsénico [123, 251, 268].

Cabe destacar que la capacidad de hiperacumular arsénico es una propiedad del género *Pteris*, siendo una característica de varias de las especies que lo componen [123, 266, 269]. Considerando lo anterior, y que *P. vittata* es una especie no nativa, se podría reemplazar en el estudio por una especie de helecho propia del país, para evitar contribuir a la propagación de una especie introducida. Una especie candidata sería *Pteris chilensis*, cuyo uso para fitorremediación ha sido propuesto, mas no estudiado [270].

P. vittata absorbe arsénico a través de sus raíces y lo transporta a las secciones aéreas de la planta para su almacenamiento [271, 272]. Si bien en algunas plantas los rizomas colaboran en la absorción de nutrientes, experimentos de laboratorio muestran que la absorción de arsénico en *P. vittata* se produce exclusivamente a través de las raíces [271]. Sin embargo, tanto rizomas como raíces almacenan en sus células el arsénico que no es translocado [268, 271].

El arsénico absorbido por *P. vittata* es almacenado en forma de arsénico inorgánico, encontrándose solo trazas de arsénico orgánico en hojas [122, 220, 273, 274]. Esto sugiere que *P. vittata* no transforma el arsénico inorgánico para almacenarlo. En cuanto a la especiación del arsénico, se ha observado que independientemente de la especiación en el sustrato, la forma predominante de arsénico en las secciones subterráneas es pentavalente, mientras que en las hojas se encuentra en su forma trivalente [274, 275].

No hay claridad sobre las razones de esta distribución. Una teoría es que hay diferencias en la translocación de estas especies hacia las hojas, mientras que otra indica que la reducción del arsénico ocurre en algún punto previo a su almacenamiento en las hojas, pero posterior a su almacenamiento en raíces [275]. Dada la falta de antecedentes respecto a su especiación, en adelante se estudiará la concentración de arsénico inorgánico total en el cultivo.

Una vez finalizada la remediación, tanto las secciones aéreas como las subterráneas son residuos orgánicos contaminados con arsénico. Como tales, requieren un postratamiento adecuado, que minimice las posibilidades de contaminar otros sistemas y los riesgos para la salud de las personas. Los tratamientos posibles se describen en la siguiente sección.

3.3. Postratamiento de la fitorremediación

Una vez cosechadas las plantas utilizadas en cualquier proceso de fitorremediación, se tiene como resultado biomasa contaminada con metal. Esta biomasa representa un riesgo para el ambiente, ya que es una fuente de contaminación, tanto por el posible ingreso de metales a la cadena alimenticia como por la posibilidad de que se lixivie el metal desde la biomasa hacia los suelos [23, 24, 102]. Por lo tanto, el postratamiento y la disposición final de los residuos generados deben ser capaces de neutralizar estos riesgos.

En la actualidad se han propuesto distintas alternativas de postratamiento para la biomasa cosechada luego de la fitorremediación [22]. Entre ellas se destacan los tratamientos térmicos, el uso de rellenos sanitarios, la extracción de metales y otros métodos de reciente estudio [22, 24, 102]. En la Tabla 3.1 se describen estos métodos.

Tabla 3.1: Postratamientos existentes [22–24, 30, 102]

Tratamiento	Descripción	Tipos y/o Ejemplos
Tratamientos térmicos	Descomposición de la biomasa a altas temperaturas, con o sin presencia de oxígeno. Se generan distintos productos según el tipo de tratamiento, como por ejemplo, carbón, gas, alquitrán. Se reduce la masa y el volumen de los desechos sólidos y es posible reutilizar los productos para la generación de energía.	Gasificación, incineración y pirólisis.
Compresión y disposición final	Disposición final de la biomasa en lugares adaptados para esto. Puede incluir un paso previo de compresión de la biomasa para disminuir el volumen utilizado.	Rellenos sanitarios y rellenos de seguridad.
Extracción de metales	Recuperación del metal desde la biomasa contaminada con distintos métodos. Permite la utilización del metal en otras aplicaciones, pero no corresponde a la disposición final de la biomasa.	Solventes, ultrasonido, microondas, o fluido supercrítico.
Síntesis de nanomateriales	Recuperación de los metales desde la biomasa para la síntesis de nanomateriales.	Nanopartículas de Zn, Cu y Cd.
Biológicos	Utilización de organismos para descomponer la biomasa cosechada. Es posible incluir pasos de estabilización del metal, sin embargo, existe riesgo de lixiviación.	Compostaje, fermentación, o estabilización con hongos o bacterias.

Si bien los procesos biológicos son descritos como tecnologías ambientalmente sustentables, no hay seguimiento del metal al usarse estos métodos y sigue existiendo riesgo de contaminación de los suelos a partir de la biomasa contaminada [22, 104]. Además, hay evidencia de que el uso de bacterias ha resultado en un aumento de la fracción soluble de metal en los residuos (fracción de mayor toxicidad) [23].

Por otro lado, la síntesis de nanomateriales es una tecnología en desarrollo, con niveles de madurez variados [276, 277] y, al igual que la extracción de metales, requiere considerar un uso posterior para el metal recuperado del suelo. Adicionalmente, estos métodos no corresponden a la disposición final de la biomasa, la cual debe implementarse aparte.

Debido a lo anterior, las opciones de postratamiento que actualmente se adecuan a la biomasa contaminada son los tratamientos térmicos y el relleno sanitario o de seguridad. En particular, el uso de rellenos como disposición final de la biomasa es el escenario más probable en Chile, pues corresponde a la opción masiva para residuos sólidos [278], y el uso de depósito de seguridad es la disposición final actual usada por CODELCO para el arsénico [279]. Por su parte, los tratamientos térmicos corresponden a la revalorización energética de los residuos, lo cual representa un escalón superior a la eliminación de acuerdo a la jerarquía en el manejo de residuos descrita en la ley de Responsabilidad Extendida del Productor (REP) [280]. De esta forma, se tienen dos escenarios de evaluación para el postratamiento: la disposición final directa de las plantas y el tratamiento térmico previo a la disposición final de residuos.

3.3.1. Disposición final de residuos con arsénico

En Chile, los residuos peligrosos están normados de acuerdo con el Decreto 148 de 2004 [281]. En el artículo 18 del mismo decreto, se indica que se consideran residuos peligrosos, a menos que se pruebe lo contrario, aquellos que tengan como constituyente arsénico y compuestos de arsénico. Asimismo, se consideran peligrosos los residuos sólidos contaminados con arsénico. Adicionalmente, se pueden considerar como extrínsecamente peligrosos aquellos residuos que sobrepasen los 5 [mg/L] de arsénico en el Test de Toxicidad por Lixiviación [281].

Además, la ley en su artículo 18 indica que serán considerados peligrosos los “Residuos alquitranados resultantes de la refinación, destilación o cualquier tratamiento pirolítico”, y el listado de residuos peligrosos incluye “Residuos alquitranados (con exclusión de los cementos asfálticos) resultantes de la refinación, destilación o cualquier otro tratamiento pirolítico de materiales orgánicos” [281].

En concordancia con lo anterior, tanto las plantas utilizadas en la fitorremediación, como el carbón y el bio-aceite resultante de la pirólisis de estas plantas, son residuos sólidos peligrosos, ya que contienen arsénico y/o se encuentran en la lista de residuos peligrosos. Como tales, se pueden someter a solo a aquellas operaciones indicadas en el artículo 86 del decreto 148 [281]. Estas se dividen entre aquellas que corresponden a la reutilización de los residuos y aquellas que no.

Entre los métodos de eliminación que corresponden a la reutilización de los residuos peligrosos, se encuentran: utilización como combustible u otros medios de generación de energía (que no sean la incineración directa); reciclaje o recuperación de materias orgánicas (no solventes) e inorgánicas; y recuperación o regeneración de metales y compuestos metálicos

[281]. La primera permitiría entonces el uso de las plantas para generación de energía mediante pirólisis.

Por el otro lado, en aquellas disposiciones finales que no conducen al uso de los residuos incluyen: rellenos de seguridad, depósitos permanentes bajo y sobre tierra, incineración en tierra y tratamientos químicos, físicos y biológicos que den lugar a compuestos que se puedan eliminar de alguna de las otras formas descritas [281].

Los rellenos de seguridad y depósitos permanentes sobre tierra corresponden a instalaciones de eliminación de residuos peligrosos en que se acumulan los residuos en celdas [281]. Por su parte, los depósitos bajo tierra acumulan los residuos de forma subterránea. En general, corresponden a minas en desuso que se han habilitado para la disposición final de residuos, cumpliendo los requisitos ambientales y de prevención de riesgos correspondientes [281].

Si bien la ley vigente describe los requerimientos específicos de cada tipo de eliminación de residuos, de manera general corresponden a [281]:

- No hay salidas de residuos o subproductos de los residuos.
Todas las instalaciones para la disposición final de residuos que cumplan con los requisitos legales para su funcionamiento están diseñadas, construidas y operadas de manera que no exista arrastre, volatilización o lixiviación de los residuos y sus subproductos. Esto incluye pero no se limita a construir capas impermeables, sistemas de captación de agua lluvia y sistemas de monitoreo de aguas subterráneas.
- La ubicación es segura.
La ubicación de rellenos de seguridad o minas subterráneas para la eliminación de residuos debe ser segura en términos de riesgos estructurales y de contaminación. Lo primero hace referencia a que sea capaz de resistir eventos como sismos, inundaciones, etc. Lo segundo obliga a las instalaciones a ubicarse a cierta distancia de fuentes de agua potable o poblaciones humanas, considerando la pendiente del terreno y la dirección del viento, de forma de evitar la contaminación de suelos, aire o aguas (superficiales o subterráneas) y el contacto con personas.
- Se evita el ingreso de otros agentes.
El diseño, construcción y operación de las instalaciones impiden el ingreso de personas no autorizadas y animales, evitando así el mal manejo y la distribución de los residuos fuera de las instalaciones.
- Solo se manejan residuos que cumplan condiciones específicas.
Los residuos que se eliminen juntos deben ser compatibles (no reaccionar), no inflamables, no representar riesgo de asentamiento (no se permiten contenedores vacíos) ni riesgo de afectar la integridad de las barreras impermeables. Además, no se pueden eliminar líquidos o residuos que contengan líquidos libres en rellenos de seguridad ni depósitos en tierra, por el riesgo de lixiviación que representan. Los líquidos deben ser tratados (fijados o solidificados) antes de pasar a su disposición final.

Considerando lo anterior, siempre que el sistema esté diseñado y operado de acuerdo a estos requerimientos, instalaciones de eliminación como rellenos de seguridad y depósitos subterráneos pueden procesar tanto las plantas como el carbón obtenido de la pirólisis de las

mismas. Una vez ingresado a la disposición final, estos residuos y el arsénico en su interior se acumularán indefinidamente, ya que no existen flujos de salida posibles.

Por otro lado, los líquidos resultantes de la pirólisis de biomasa no pueden ser enviados a rellenos de seguridad ni depósitos subterráneos. Eso significa que deben pasar por un tratamiento, como solidificación o fijación, antes de su disposición final. Estos procesos pueden ser desde la mezcla con tierra y solidificación natural del bio-aceite, a la aplicación de métodos de estabilización y solidificación con distintos absorbentes o agentes, pasando por la encapsulación del líquido en cemento [282–287]. Si bien esto agrega impactos a la estrategia de remediación, la selección de un tratamiento depende de las opciones de tratamiento disponibles y la disposición final deseada, por lo que no se considera en este trabajo.

3.3.2. Tratamiento térmico: Pirólisis

Dentro de los tratamientos con calor o térmicos, los más comunes son: gasificación, incineración y pirólisis [24]. En los tres casos, la biomasa es procesada a altas temperaturas y se obtienen productos sólidos (carbón), líquidos (alquitrán o bio-aceite) y/o gaseosos. Las principales diferencias entre estos métodos son el tipo de atmósfera en que se realizan (presencia o ausencia de oxígeno), la proporción y características de los productos que se obtienen, y la temperatura a la que se realizan [22–24].

Para el tratamiento de plantas usadas en fitorremediación, se recomienda seleccionar el tratamiento térmico según el punto de ebullición de los metales. Aquellos con puntos de ebullición altos, como el cobre (2562°C), pueden ser incinerados o gasificados, mientras que aquellos de temperaturas de ebullición moderadas, como el cadmio (767°C) son pirolizados, para minimizar el escape de metales en las corrientes gaseosas [22, 288].

Considerando que el punto de ebullición del arsénico es de 613°C, el tratamiento térmico apropiado para plantas usadas en la fitorremediación de suelos con arsénico es la pirólisis. Esto coincide con otros tratamientos a material biológico contaminado con arsénico sugeridos para la zona [289].

La pirólisis es la descomposición térmica de un material en una atmósfera con bajas o nulas concentraciones de oxígeno, que ocurre a temperaturas entre 400 y 800°C [290]. Pese a ser un proceso complejo que involucra varias reacciones para distintos componentes [291–294], la pirólisis de biomasa puede representarse como una reacción endotérmica de una etapa, como muestra la ecuación 3.3 [295–297], en que ingresa biomasa y se obtienen tres productos:



La salida gaseosa de la reacción es enfriada, obteniéndose el producto líquido a partir de los gases condensables [295–299]. Al hablar de los productos de la pirólisis, se suele englobar ambas etapas (reacción y condensación del gas condensable), para referirse directamente a productos sólidos, líquidos y gaseosos, sin hacer la distinción entre los tipos de gases que componen la salida gaseosa, lo que se hará también en el presente trabajo [295–302].

Dependiendo de la temperatura y el tiempo de reacción de la pirólisis se puede promover la producción de carbón, bio-aceite o gas [295–297]. A menores temperaturas y mayores tiempos

de reacción, se favorece la producción de carbón, mientras que a mayores temperaturas y tiempos cortos de reacción, se favorece el producto gaseoso [296, 303]. En Chile, se suelen utilizar temperaturas bajas de pirólisis, entre 450 y 550°C [289, 304–307], por lo que se asume una temperatura de 500°C en el modelo.

A esta temperatura la distribución de productos para la pirólisis de biomasa depende de sus características. En la Tabla 3.2 se muestran distribuciones de los productos de pirólisis de distintos tipos de biomasa respecto a la biomasa inicial.

Tabla 3.2: Distribución de productos de pirólisis de distintas especies de biomasa a 500°C

Biomasa	Sólido [%]	Gas [%]	Líquido [%]	Tamaño de partícula [mm]	Ref.
<i>Pteris vittata</i> (helecho) ^a	47,13	NR ^b	NR	0,177	[288]
Bagazo de uva	44,3	28,8	26,9	0,63-1,00	[290]
Bagazo de uva	42	29,5	28,5	1,60-2,00	[290]
Miscanthus (hierba)	34,87	19,5	45,63	0,25-1,00	[308]
Madera	25,00	25,00	50,00	NR	[303]
Pino (árbol)	22,69	11,82	65,49	0,35-0,5	[308]
Sauce (árbol)	21,12	9,38	69,5	0,25-0,35	[308]

^a Usada en fitorremediación de arsénico

^b NR: No Reportado

Se observa que a 500°C, la pirólisis de madera y plantas leñosas resulta en alrededor de un 20-25% de producto sólido y el porcentaje de líquido varía entre 50 y 70%. Mientras que plantas con bajo o nulo contenido leñoso y el bagazo de uva dan mayores rendimientos de sólido (34-47%).

Al ser una reacción endotérmica, la pirólisis requiere energía. Además, es un proceso que está asociado a distintas etapas, aparte de la reacción, que también tienen requerimientos energéticos. Para la pirólisis de biomasa, se puede estimar el consumo de energía del proceso a partir de los datos por etapa de la pirólisis de caña de azúcar, mostrados en la Tabla 3.3. Los valores asociados a la reacción concuerdan con otros estudios que han determinado la energía necesaria para etapas puntuales con distintos tipos de biomasa [309–312].

Tabla 3.3: Requerimiento energético de distintas etapas de la pirólisis [309]

Etapas	Energía necesaria [MJ/kg _{biomasa}]
Pre-calentamiento	65,12
Compresor (pre-calentamiento)	55,58
Reacción	10,44
Total	131,14

Con un balance energético exhaustivo del proceso se obtendría una perspectiva más fina de

los requerimientos energéticos de la pirólisis. Sin embargo, esta información aporta una buena estimación inicial del consumo energético según la alimentación del proceso.

Por su parte, los tres productos de la pirólisis pueden ser utilizados para la obtención de energía mediante combustión. El *Low Heating Value* (LHV) de los productos (Tabla 3.4) corresponde al calor liberado por la combustión completa de los mismos, menos el calor de evaporación del contenido de agua [297].

Tabla 3.4: *Low Heating Value* y densidades de los productos de la pirólisis

Producto	LHV	Ref.	Densidad [kg/m ³]	Ref.
Carbón	32 [MJ/kg]	[297]	250-525 ^a	[300, 303, 313, 314]
Bio-aceite	13-18 [MJ/kg]	[297]	1200	[296–299]
Gas	11-20 [MJ/Nm ³]	[297]	1,27 ^b	[300, 314–317]

^a Densidad aparente, depende de la biomasa de origen.

^b Calculado a partir del peso molecular del gas no condensable proporcionado en las referencias y la ley de gases ideales en condiciones de presión y temperatura normales.

Esta información permite estimar el aporte energético de la combustión de los productos, que contribuye a disminuir el requerimiento energético del proceso. Sin embargo, el uso de los mismos depende de la distribución del arsénico en las salidas y el riesgo para la salud humana y el medio ambiente que conlleve su utilización.

3.3.2.1. Arsénico y pirólisis

Al tratar mediante pirólisis plantas utilizadas para la remediación de suelos con arsénico, es necesario determinar la distribución del metal en las salidas del proceso. El comportamiento dependerá de las especies con arsénico que se encuentren al interior de la planta [318]. Al igual que la distribución de los productos de la pirólisis, la distribución del arsénico en las salidas depende fuertemente de la temperatura a la que se realice la pirólisis [288, 318–322]. La Tabla 3.5 muestra la distribución obtenida experimentalmente por Duan et al [288] al tratar *Pteris vittata* usada en fitorremediación de suelos con arsénico a distintas temperaturas.

Tabla 3.5: Porcentaje del arsénico inicial recuperado en el producto sólido de la pirólisis y sus características, según temperatura del proceso [288]

Temperatura [°C]	As en sólido [%]	As soluble en sólido [%]	As ^V en sólido [%]
400	53,56	21,01	100 %
500	50,63	5,88	100 %
600	39,33	4,73	91,70 %

En *P. vittata* el arsénico se encuentra mayoritariamente en formas inorgánicas, que producen óxido de arsénico (V) o As₂O₅ y óxido de arsénico (III) o As₂O₃, durante la pirólisis. El As₂O₃ volatiliza a menores temperaturas que el As₂O₅, por lo que se observan distintas proporciones de ambas moléculas en el producto sólido según la temperatura de la reacción, favoreciéndose la forma pentavalente a bajas temperaturas de pirólisis [288]. Adicionalmente, As₂O₃ se forma a partir de la descomposición de As₂O₅, lo que no ocurre a temperaturas inferiores a 600°C, a menos que esté interactuando con otros compuestos [288, 320, 321, 323]. Por su parte, As₂O₃

se transforma en As_4O_6 a partir de 327°C [324]. Estas moléculas serían las principales formas de arsénico en la salida gaseosa de la pirólisis [318, 321, 324].

El óxido de arsénico (III) condensa entre 192 y 312°C , mientras que el pentavalente condensa alrededor de los 160°C [325, 326]. Dado que al enfriar la salida gaseosa se llega a temperaturas menores a 100°C [298, 327], el destino más probable para el arsénico volatilizado en la pirólisis es la salida líquida del proceso [319, 322]. Esto es coherente con lo mostrado en la curva de sublimación de As_2O_3 (Figura 3.5), cuya extrapolación indica que la concentración del óxido de arsénico en el gas sería prácticamente nula a temperaturas cercanas a 50°C .

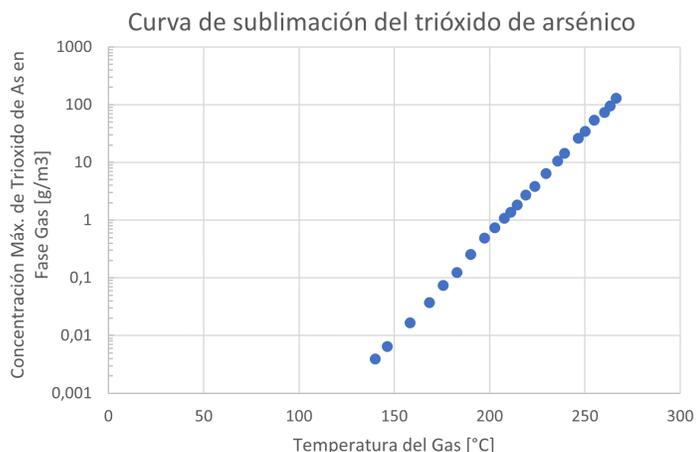


Figura 3.5: Curva de sublimación de As_2O_3 : Concentración de gases de As_2O_3 en función de la temperatura expresada en masa de As_2O_3 por volumen de gas a 0°C y $1,013$ [hPa]. Elaboración propia con datos de [40].

Lo anterior permitiría asumir que la salida gaseosa de la pirólisis no contiene arsénico, siendo utilizable para la producción de energía. Sin embargo, tanto la salida líquida como la sólida contienen arsénico. Dada la presencia de arsénico en los productos, se debe determinar si corresponde a un riesgo que impide su uso. De no poder utilizarse, se convierten en residuos. Como tales, deben ir a una disposición final adecuada, que se detalla en la Sección 3.3.1.

Actualmente, no hay normas que regulen el contenido de arsénico en combustibles sólidos o líquidos, con la posibilidad de aplicar normas internacionales si la situación lo requiere [328]. Sin embargo, las normas internacionales respecto a la calidad de los combustibles no regulan el contenido de arsénico en la entrada, sino que limitan las emisiones generadas al usar estos combustibles [329–332]. Por ejemplo, en Estados Unidos la concentración de arsénico en el carbón varía entre 6 y 23 [ppm], siendo la emisión permitida en gas entre $1,4$ y $36,3$ [$\mu\text{g}/\text{kWh}$] según la fuente emisora [329, 330].

Así, no se cuenta con regulaciones o indicaciones respecto a la concentración de arsénico inicial de los combustibles y solo algunos usos del carbón y el bio-aceite estarían regulados en su emisión (dejando fuera, por ejemplo, el uso doméstico). Por lo anterior, se prefiere considerar que el carbón y el bio-aceite producido en la pirólisis de biomasa corresponden a residuos con arsénico, y no se utilizan en la generación de energía en este trabajo.

A partir de la información presentada se pueden estimar los requerimientos de espacio

y energía necesarios para procesar la biomasa obtenida del cultivo. También es posible caracterizar los flujos obtenidos del postratamiento, conociendo la concentración de metales en las plantas. Esto permite contabilizar y rastrear todo el arsénico extraído. Sin embargo, esto depende necesariamente de los procesos internos de la planta seleccionada para la estrategia de remediación.

Los procesos microscópicos de absorción, translocación y secuestro del metal, junto con los procesos a nivel agronómico como el crecimiento del cultivo van a influir en la masa de metal extraída y la concentración de metal en la planta. A la complejidad de los procesos propios de la fitorremediación, se deben agregar las interacciones del cultivo con otros componentes del sistema como suelos, agua y fauna (descritos en el Capítulo 2).

De esta forma, se tiene un sistema de estudio en que la experimentación será de larga duración y difícil de replicar, pero cuya información es necesaria para la evaluación y planificación de estrategias de remediación. Para simplificar la evaluación y planificación, los flujos de arsénico dentro del sistema pueden ser representados matemáticamente mediante un modelo. Las características de tal modelo y las ecuaciones involucradas se describen en el Capítulo 4.

Capítulo 4

Modelo del sistema

El presente capítulo describe la representación del sistema utilizada en el modelo y la construcción del mismo. Estructuralmente el modelo tiene cuatro dominios: suelo, fauna, cultivo y postratamiento. En ellos, las variables más relevantes son el contenido o concentración de arsénico. Las variables dependen de las transferencias de masa que ocurren dentro de cada dominio y entre dominios. Exceptuando el dominio del postratamiento, el modelo simula el comportamiento a lo largo del tiempo de cada una de estas variables.

Se construyen dos casos: Caso fitorremediación y Caso base. El primero simula un terreno sometido a fitorremediación mediante el uso de *P. vittata*, siguiendo los flujos de arsénico entre dominios. El segundo, representa el mismo terreno como se encuentra actualmente, sin implementar remediaciones para la contaminación del suelo con metales pesados. Así, el modelo busca identificar los beneficios de la fitorremediación respecto a la situación actual y prever las consecuencias de la implementación de esta técnica.

La construcción del modelo utiliza los supuestos que se encuentran numerados y explicados en la Sección 4.1, mientras que la nomenclatura utilizada y sus unidades de medida se encuentran al inicio de este documento.

4.1. Supuestos

En la presente sección se indican todos los supuestos utilizados para la construcción del modelo, con una explicación de los mismos y sus posibles consecuencias. Los supuestos se encuentran en orden de aparición en la elaboración de las ecuaciones del modelo.

1. Cada capa de suelo es homogénea y su densidad es constante.
El suelo es un espacio heterogéneo. Por simplicidad, se asume lo contrario. Esto significa que la concentración de arsénico en cada capa del suelo será general y no proveerá una perspectiva más detallada de su distribución, ya que escapa a los alcances del estudio.

Por otro lado, sumando a esto los supuestos 11 y 14, la masa de cada capa de suelo es constante, y, en consecuencia, su densidad también.

2. La población de animales (aves, ratones y lombrices) se distribuye homogéneamente en el terreno.
Esto implica que no se visibilizan patrones de comportamiento que pudieran tener las especies involucradas, ni preferencias en su alimentación. Así, se obtiene una estimación

del arsénico consumido por las especies seleccionadas. Una perspectiva más detallada del consumo estará sujeta a estudios más exhaustivos de la ecología de las especies, y podría alterar las masas y concentraciones de arsénico en el cultivo y los animales.

3. Las lombrices se ubican solo en la capa superior de suelo.

En general, las lombrices epigeas como *E. fetida* viven en los primeros centímetros de suelo. Por lo tanto, vivir en la primera capa de suelo es la conducta esperable para la especie. Sin embargo, hay casos en que pueden desplazarse a capas inferiores, generalmente por protección. Esto significa que puede existir una transferencia de arsénico adicional entre capas de suelo, que no está considerada en el modelo.

4. La eliminación de arsénico en animales y el uptake de arsénico en lombrices sigue una cinética de primer orden.

El supuesto es la práctica estándar para la representación de la eliminación de compuestos en animales. Es lo usual en farmacocinéticas y en estudios de bioacumulación, y suele ser similar a lo observado. Esta cinética permite simplificar una serie de procesos que forman parte del metabolismo de los animales y que determinan las tasas de acumulación y eliminación de compuestos en sus organismos. Así, se invisibilizan los distintos mecanismos de respuesta que tienen los animales.

5. La excreción de arsénico en lombrices es solo de arsénico inorgánico y tiene una fracción ϕ_w de arsénico soluble.

Estudios de acumulación de arsénico en lombrices indican que entre el 84 y el 96 % del arsénico excretado es inorgánico. El supuesto aproxima este valor a 100 %, dado que el arsénico orgánico está fuera de los alcances del estudio. Esto significa que hay una fracción del arsénico excretado (4-16 %) que en la realidad va a seguir otras dinámicas y transformaciones no representadas en el modelo.

En cuanto a la solubilidad, a la fecha no se tiene conocimiento de estudios en que se determine la distribución entre las fracciones soluble e insoluble de arsénico en las excreciones de lombrices. El supuesto provee entonces una estimación que puede ser corregida en el futuro.

6. El uptake de arsénico soluble en lombrices es proporcional a la disponibilidad de arsénico soluble en el suelo. Lo mismo aplica al arsénico insoluble.

El *uptake* de las lombrices considera el ingreso de arsénico a través de la piel y la alimentación, tanto arsénico insoluble como soluble. No se sabe cuál es la vía de ingreso de arsénico más relevante ni se cuenta con estudios que separen el arsénico absorbido por lombrices según disponibilidad.

Ante la falta de antecedentes, se modela el gusano como un tubo que va ingresando suelo a su interior, sin hacer distinciones entre sus componentes. Así, la separación entre soluble e insoluble será la misma que se encuentre en el suelo. Experimentos en que se especifique el tipo de arsénico absorbido por las lombrices permitirían refinar este supuesto.

7. Los animales comen en el terreno en proporción a lo que representa de su ámbito hogar y no tienen preferencias por tipos de comida.

Además de distribuirse homogéneamente en el terreno (supuesto 2), los animales se alimentan homogéneamente en su ámbito de hogar. En la realidad, hay zonas dentro de su ámbito de hogar que no les proveen de alimentación. Ante la dificultad de estimar la distribución de los recursos, se opta por homogeneizarlos. Esto tiene como consecuencia la subestimación de la alimentación que provendrá del área fitorremediada dentro de su ámbito de hogar.

8. Ninguno de los animales de la zona come raíces.

Las raíces no son parte de la dieta habitual de las especies seleccionadas. Sin embargo, existen otros animales en la zona que se alimentan de raíces (por ejemplo, el cururo), y dependiendo de la disponibilidad de alimento, los animales pueden flexibilizar sus dietas. Esto significa que el supuesto podría generar la sobrestimación de la masa de raíces, y, por lo tanto, de la absorción de arsénico.

9. La translocación es proporcional a la absorción de arsénico en el cultivo.

Asumir que una fracción del flujo de arsénico absorbido es transportada a la sección aérea de cada planta sin considerar la acumulación de arsénico existente indicaría que la planta tiene capacidad ilimitada de acumular arsénico en sus hojas. Esto no es cierto, sin embargo, parece ser razonable en el contexto del caso de estudio, ya que *P. vittata* es capaz de absorber arsénico y translocarlo en condiciones más extremas de contaminación de suelos que la presente en Quintero-Puchuncaví. De esta forma, es razonable pensar que el límite de la acumulación en las hojas es alto en comparación al arsénico que puede absorber en el terreno a remediar.

El caso contrario implicaría la existencia de una curva en que la acumulación de arsénico en las hojas se satura. Así, eventualmente este supuesto lleva a sobrestimar la masa de arsénico remediada por *P. vittata*.

10. La translocación de arsénico desde las raíces hacia las partes aéreas de *P. vittata* es instantánea.

Esto permite asumir que la distribución de arsénico ocurre sin retrasos una vez absorbido el metal. También permite homogeneizar la concentración de arsénico en las secciones aéreas y subterráneas. Mayor nivel de detalle en el proceso implica el estudio del transporte de arsénico al interior de *P. vittata*, y podría resultar en cambios en las concentraciones de arsénico obtenidas.

11. El agua en el suelo se encuentra en estado estacionario.

El suelo de la zona Quintero-Puchuncaví no cuenta con el agua suficiente para que exista infiltración, aún cuando haya precipitaciones. Esto significa que en el Caso base, ignorando los eventos de precipitación, el suelo tiene una humedad baja y relativamente constante. En este caso, el supuesto representa esta condición del suelo.

La fitorremediación incluye un flujo de agua adicional que provoca infiltración. Eventualmente, en cada capa se alcanza un estado estacionario en que su contenido de agua permanece constante, lo que es el objetivo del riego. El supuesto significa asumir que este estado estacionario es instantáneo.

La consecuencia de esto es que en lugar de humedecer progresivamente el suelo (reteniendo parte del agua que ingresa a cada capa), el agua de la salida será equivalente a la de entrada. Es decir, se sobrestima el flujo de agua de salida de cada capa, lo que puede llevar a la sobrestimación del arsénico infiltrado.

12. Las capas de suelo se comportan como un CSTR.
Si el volumen de solución en cada capa es lo suficientemente pequeño, se comportará como un CSTR y la concentración al interior será la misma que en el flujo de salida. En este caso, la concentración de arsénico en el flujo de infiltración que sale de la capa, será igual a la concentración en el volumen de solución de la capa de suelo.

13. El flujo de evapotranspiración no contiene arsénico.
Esto quiere decir que la evaporación en la superficie del suelo y el agua absorbida por las plantas producto de la transpiración no contiene arsénico. En el caso de la evaporación, la temperatura ambiente no debiera permitir la volatilización del arsénico y es razonable suponer que el vapor no lo arrastra.

En el caso de la transpiración, en la realidad ese flujo de agua contiene arsénico, pues proviene de la solución en el suelo. Sin embargo, esa salida de arsénico del suelo está considerada dentro de la absorción de las raíces. La absorción engloba el arsénico que las raíces transportan al interior producto de la absorción de agua y de transportadores específicos. Así, no se está ignorando un flujo de arsénico, sino que se encuentra contabilizado en otra salida del sistema.

14. La masa de sólidos en el suelo es constante.
No se contemplan flujos que alteren la masa de sólidos en el suelo, por lo que el supuesto debiera cumplirse. De no ser cierto, se altera la composición, masa y densidad del suelo, además de la masa de arsénico contenida en cada capa.

15. La masa de aves es constante y mayor a cero.
Esto implica asumir que su población se encuentra en estado estacionario y que la masa promedio de los individuos que la componen no cambia en el tiempo. De no ser correcto, altera la masa de arsénico que las aves retiran del terreno fitorremediado y la concentración del mismo que tendrá un individuo promedio.

16. La masa de ratones es constante y mayor a cero.
Es equivalente al supuesto 15.

17. La masa de lombrices es constante y mayor a cero.
Es equivalente al supuesto 15.

18. El crecimiento de *P. vittata* no se ve alterado por las concentraciones de arsénico de los suelos en el caso de estudio.

Los suelos contaminados con metales pesados resultan tóxicos para los organismos, por lo tanto, puede existir una inhibición del crecimiento vegetal producto de la presencia de arsénico en el suelo. Sin embargo, *P. vittata* ha demostrado ser capaz de crecer en suelos con concentraciones de arsénico muy superiores a las de la zona de estudio (1 a 2 órdenes de magnitud mayor) sin mostrar síntomas de toxicidad. De esta forma, es razonable asumir que su crecimiento no se verá afectado por la presencia de arsénico de

los suelos de Quintero-Puchuncaví.

De ser una suposición errada, se sobrestima la biomasa generada. Esto implica a su vez, la sobrestimación de la masa de arsénico absorbida, ya que depende de la masa de raíces en el suelo.

19. La salida gaseosa de la pirólisis luego de la condensación no contiene arsénico. Dada la curva de sublimación de arsénico, es de esperar que al alcanzar temperaturas de condensación lo suficientemente bajas, todo el arsénico se encuentre en la corriente de salida líquida de la pirólisis. De no ser así, se está sobrestimando la concentración de arsénico en el bio-aceite y se debe revisar si la concentración en el gas permite su uso para la obtención de energía.
20. El requerimiento energético para pirolizar caña de azúcar es similar al de otras biomásas vegetales. La masa vegetal tiene composición similar. Luego, la energía requerida para procesar biomasa debiese ser similar también, y es lo observado en distintos estudios (ver Capítulo 2). De esta forma, el supuesto simplifica la obtención del requerimiento energético. Sin embargo, un balance energético exhaustivo podría mejorar la estimación.
21. La proporción de raíces, rizomas y secciones aéreas permanece constante durante el desarrollo del cultivo. No hay datos suficientes para modelar la relación de la biomasa entre distintas secciones del cultivo, por lo que una proporción fija sirve de estimación inicial. Este supuesto significa que el modelo omite los diversos factores que influyen el ritmo de crecimiento de distintas secciones del cultivo en distintas etapas de su desarrollo.

Además de alterar los resultados de biomasa de cultivo, el uso de este supuesto altera la masa de arsénico que las raíces retiran del suelo y la concentración que este alcanza al interior de las plantas.

Estos supuestos dan origen al modelo desarrollado en las próximas secciones. Las simplificaciones que implican los supuestos se reflejan en la representación matemática de los fenómenos estudiados y de los dominios que componen el modelo. A continuación se describen los dominios que dan estructura al modelo, señalando los supuestos utilizados.

4.2. Dominios

El modelo del sistema se divide en dominios: suelo, fauna, cultivo y postratamiento. Cada uno de ellos se rige por distintos procesos relativos al arsénico, y se conectan entre sí mediante transferencias de masa. Cabe destacar que no todos los dominios son pertinentes en ambos casos. En esta sección se detallan sus componentes, indicando si aplican al Caso fitorremediación, Caso base o ambos.

4.2.1. Suelo

El suelo a estudiar en ambos casos, está delimitado por un área de terreno a remediar y una profundidad de 30 [cm] en que hay influencia de las raíces. A profundidades mayores se

escapa del alcance de la fitorremediación. Estos 30 [cm] a su vez se dividen en capas de suelo, de una altura fija h , dando origen al volumen de capa de suelo. Para cada capa, se supondrá que el suelo es homogéneo (supuesto 1). El área seleccionada se muestra en el Anexo F.

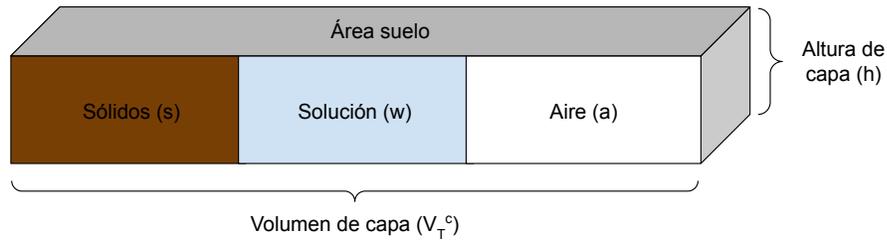


Figura 4.1: Representación del suelo. Elaboración propia.

El suelo en cada una de sus capas tiene tres grandes componentes: sólidos, solución y aire. Si bien estos se encuentran distribuidos como muestra la Figura 2.9, se puede representar el suelo como tres espacios claramente delimitados, para los propósitos del modelo. Esta representación se muestra en la Figura 4.1

En estos espacios, el aire se puede considerar un volumen inerte, ya que no interactúa con el arsénico ni modifica su concentración en el entorno, por lo que no se considera en el modelo. El suelo tiene contacto directo con dos dominios: fauna y cultivo.

4.2.2. Fauna

La fauna de la zona Quintero-Puchuncaví se representa mediante lombrices, aves y ratones (selección en Sección 2.5.1) como especies en contacto directo con el terreno a remediar. Para cada especie, se considera que el dominio es la población de la misma que se encuentra en contacto con el terreno a fitorremediar y se asume que se distribuye homogéneamente en el terreno (supuesto 2). Adicionalmente, debido a que *E. fetida* es una lombriz epigea, se asume que solo vive en la primera capa de suelo (supuesto 3). Cabe destacar que los ratones solo se incluyen en el Caso fitorremediación, ya que sin cultivo, no tendrían plantas de las que alimentarse e ingerir arsénico en el terreno. El contenido de arsénico en la dieta de aves y ratones va a ser dominado por lo que ocurra en el cultivo.

4.2.3. Cultivo

El cultivo corresponde a toda la biomasa vegetal en el terreno a fitorremediar. Esta se divide en secciones aéreas y subterráneas. La biomasa del cultivo, a diferencia del volumen de suelo, no es constante y crece de acuerdo a una ecuación logística. Las características del cultivo se detallan en el Capítulo 3. Este dominio solo aplica al Caso fitorremediación.

El cultivo es homogéneo en la superficie, sin embargo, las secciones subterráneas no son homogéneas en las distintas capas. Por el crecimiento de las raíces, se tiene una mayor biomasa de raíces y rizomas en las primeras capas de suelo y una biomasa cada vez menor a medida que se observan capas más profundas. Para los propósitos del modelo, esta geometría se simplifica de la manera mostrada en la Figura 4.2.

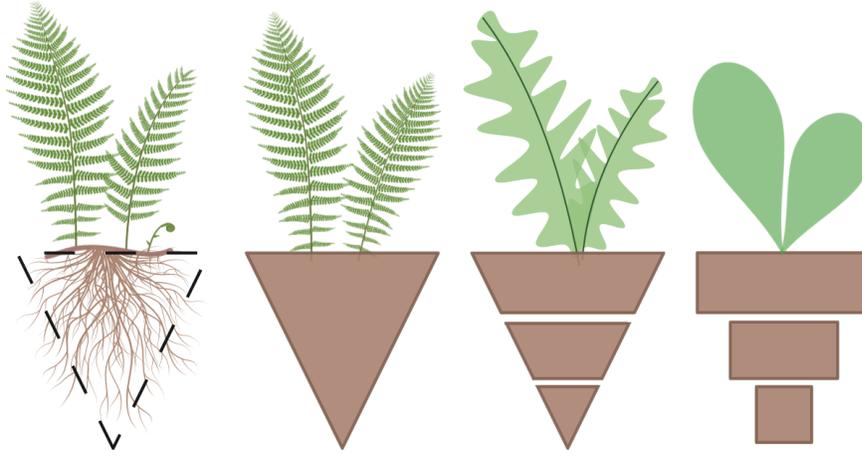


Figura 4.2: Simplificación geométrica del cultivo. A la izquierda, un helecho, a la derecha, su versión simplificada con las raíces separadas en capas. Elaboración propia.

Al finalizar la remediación, la biomasa vegetal ingresa a postratamiento.

4.2.4. Postratamiento

El postratamiento de la biomasa ocurre una vez cosechado el cultivo. De esta forma, es un componente del sistema que no interactúa con los demás a lo largo de la simulación, no tiene un componente temporal y solo está presente al finalizar el Caso fitorremediación. Incluye el tratamiento de la biomasa por pirólisis con la disposición final de sus salidas y la disposición final directa de la biomasa como dos alternativas a evaluar.

Cada uno de los dominios engloba distintos procesos físicos, químicos o biológicos que alteran las concentraciones de arsénico en su interior. Las transferencias de masa dentro y entre dominios se muestran a continuación.

4.3. Procesos y representación matemática

A partir de los dominios descritos y los antecedentes presentados en los Capítulos 2 y 3, se puede representar el sistema de acuerdo a la Figura 4.3. Allí se muestran los dominios y los procesos químicos, físicos y biológicos que hacen variar la concentración de arsénico en cada uno de ellos cuando se implementa la fitorremediación. El suelo sigue la nomenclatura de la Figura 4.1.

En la Figura no se incluye el postratamiento. En el sistema no existe el dominio del postratamiento durante la fitorremediación, es un evento que ocurre al finalizar el proceso solamente. Como tal, no tiene influencia en el resto de los dominios y solo depende de la condición final del cultivo. En el Caso base, el sistema es el mismo, pero se eliminan el cultivo y los ratones, junto con sus flujos asociados. Esto significa que se eliminaría el riego y la infiltración del sistema también.

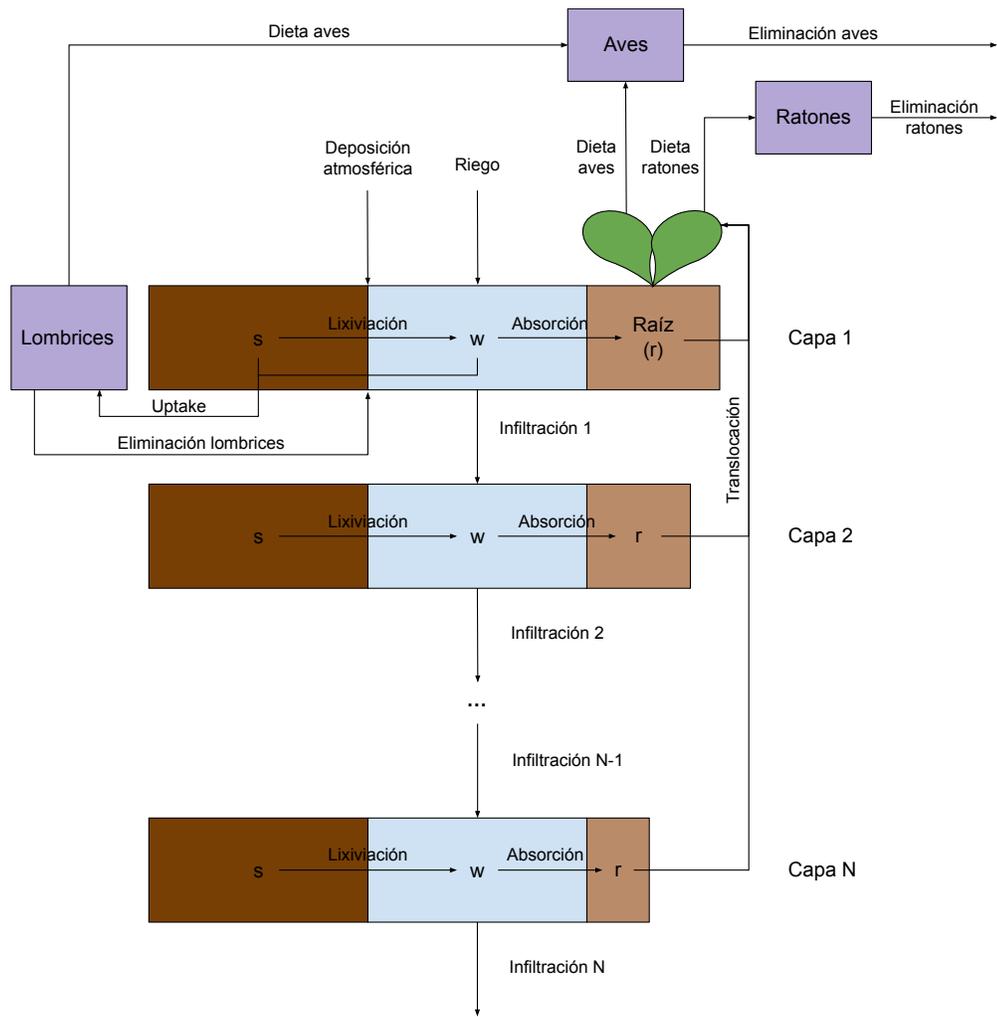


Figura 4.3: Representación del sistema (Caso fitorremediación) y los flujos que modifican la distribución del arsénico en los distintos dominios. Elaboración propia.

El sistema puede además ser representado mediante un diagrama de bloques. Cada bloque está definido por sus procesos internos, y su masa de arsénico se ve alterada por los flujos de entrada y salida de metal que lo involucran. Estos procesos se representan en diagramas de bloques en las Figuras 4.4 y 4.5 para el Caso fitorremediación y el Caso base respectivamente.

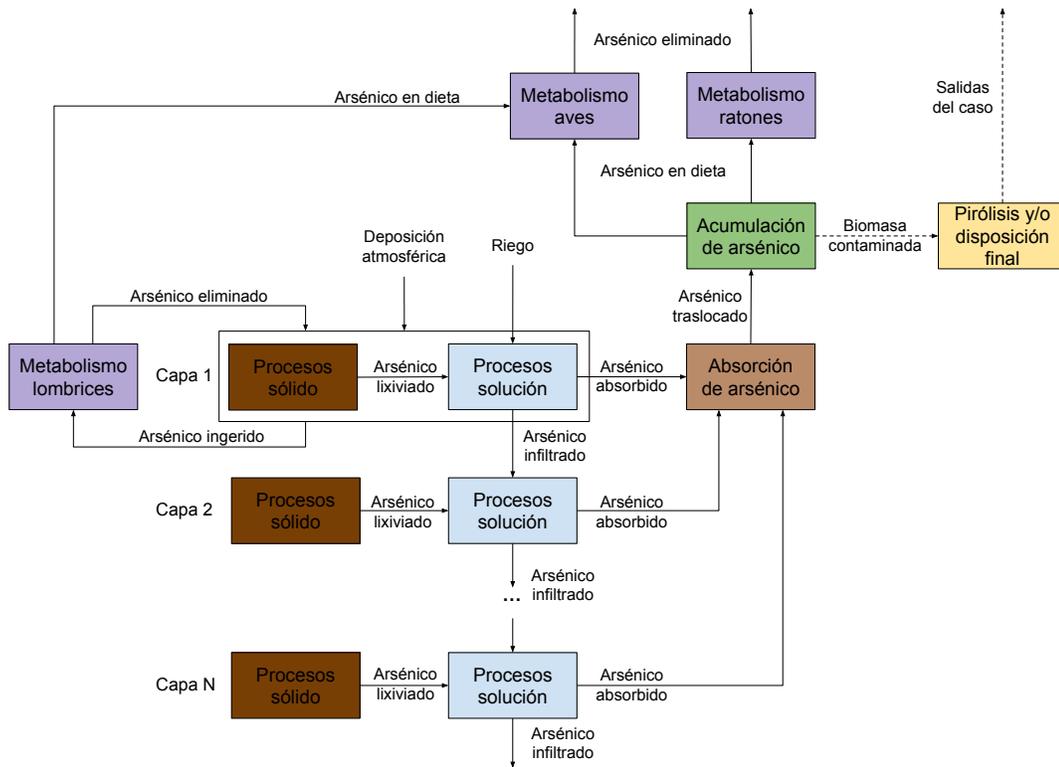


Figura 4.4: Diagrama de bloques del sistema. Los colores son los del dominio involucrado según la Figura 4.3. Las flechas discontinuas representan flujos que solo ocurren al finalizar la fitorremediación. Elaboración propia.

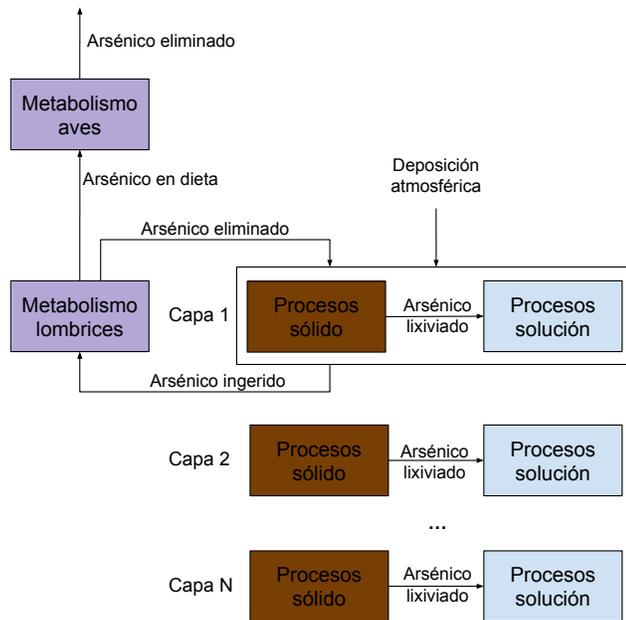


Figura 4.5: Diagrama de bloques del Caso base. Los colores son los del dominio involucrado según la Figura 4.3. Elaboración propia.

La descripción y representación matemática de los flujos que alteran la masa de arsénico en cada bloque se detalla a continuación.

Eliminación de arsénico en animales

La eliminación es una salida que engloba todas las formas que tienen los organismos de eliminar arsénico. Dado que no se puede asegurar que esa eliminación retorne el arsénico al terreno fitorremediado, se considera como una pérdida de arsénico del sistema. Lo anterior no incluye a las lombrices, en que se tiene certeza de que retorna al suelo. Así, la eliminación solo involucra al dominios de la fauna y, en el caso de las lombrices, el suelo.

Matemáticamente se representa como una cinética de primer orden (supuesto 4) cuyo volumen de control es la masa de la población. En el caso de los ratones, corresponde a la siguiente ecuación:

$$Eliminación(t) = k_e^R \cdot \mathbb{X}_R(t) \cdot M_R \left[\frac{mg \text{ As}}{d} \right] \quad (4.1)$$

Siendo análoga para aves y lombrices.

En el caso particular de *E. fetida*, la eliminación de arsénico ingresa directamente a la capa de suelo en que viven. Se asume que el arsénico eliminado por las lombrices es totalmente inorgánico y que se dividirá en arsénico soluble e insoluble de acuerdo a una proporción fija (supuesto 5). Así, la ecuación para la eliminación soluble de las lombrices es:

$$Eliminación_w(t) = k_e^g \cdot \mathbb{X}_g(t) \cdot M_g \cdot \phi_w \left[\frac{mg \text{ As}}{d} \right] \quad (4.2)$$

Siendo reemplazado ϕ_w por $1 - \phi_w$ en el caso de la eliminación insoluble. Los términos de eliminación determinan la acumulación del metal en los organismos, junto con la ingesta de arsénico.

Ingesta de arsénico en animales

La ingesta de arsénico está determinada por la concentración del metal en el suelo para las lombrices y las características de la dieta de aves y ratones. A continuación se describen estos procesos y su representación matemática:

- Lombrices

El arsénico que ingresa a la población de *E. fetida* puede ser por ingesta del suelo o por absorción dermal. Dado que no es posible distinguir entre ambos fenómenos, se estudian en conjunto como *uptake* de arsénico. El *uptake* involucra el dominio de la fauna y el suelo. Se representa mediante una cinética de primer orden (supuesto 4) respecto a la concentración de arsénico en el suelo. Esta cinética se combina con la concentración de lombrices en el volumen de control según:

$$Uptake(t) = k_u \mathbb{X}_{soil}(t) M_{soil} \Psi_g \left[\frac{mg \text{ As}}{d} \right] \quad (4.3)$$

Que, de acuerdo al supuesto 6, se puede separar en *uptake* soluble e insoluble de acuerdo a la disponibilidad de los mismos en el suelo. Utilizando la Ecuación G.6, se obtiene para soluble e insoluble, respectivamente:

$$Uptake_w(t) = k_u C_w(t) \frac{\theta_v}{\rho_{ap}} M_{soil} \Psi_g \quad (4.4)$$

$$Uptake_s(t) = k_u \mathbb{X}_s(t) \frac{\rho_s(1-\varepsilon)}{\rho_{ap}} M_{soil} \Psi_g \quad (4.5)$$

- Aves y ratones

La ingesta de arsénico en estos animales que se puede asociar a la fitorremediación proviene de su dieta. Así, la alimentación conecta estos animales con el cultivo y, en el caso de las aves, con las lombrices. Considerando que los animales comen en cantidades proporcionales a su masa corporal, se puede obtener un flujo diario de comida. Asumiendo que satisfacen ese requerimiento alimentario homogéneamente en su ámbito hogar (supuesto 7), se puede plantear la siguiente expresión para el caso de los ratones:

$$Dieta_R = F_{food P}^R \cdot \mathbb{X}_P(t) = \alpha_R \lambda_R M_R Y_P^R \mathbb{X}_P(t) \left[\frac{mg \text{ As}}{d} \right] \quad (4.6)$$

Donde λ representa la tasa de alimentación de la especie en proporción a su cuerpo y α la fracción de su ámbito hogar que se encuentra en el terreno a remediar. La ingesta de arsénico en aves producto del consumo de plantas es análoga, mientras que su ingesta producto del consumo de lombrices es:

$$Dieta_B = F_{food g}^B \cdot \mathbb{X}_g(t) = \alpha_B \lambda_B M_B Y_g^B \mathbb{X}_g(t) \quad (4.7)$$

Cabe destacar que se asume que ninguna de las especies involucradas consume raíces (supuesto 8), luego, la biomasa vegetal consumida proviene exclusivamente de las secciones aéreas del cultivo. Por lo tanto, la acumulación de arsénico que alcancen los organismos dependerá de los procesos del cultivo, como la absorción de arsénico.

Absorción de arsénico en raíces

La absorción de las raíces transfiere arsénico soluble desde las capas del suelo al cultivo. La cinética que gobierna esta transferencia es Michaelis Menten respecto a la concentración de arsénico en solución en la capa de suelo correspondiente. Así, para una capa j del suelo, se tiene que:

$$\begin{aligned} Absorción(t) &= r_{m,j} \cdot A_{esp}^{root}(t,j) \cdot V_T^c \\ &= v_m \frac{C_{w,j}(t)}{C_{w,j}(t) + K_M} \cdot A_{esp}^{root}(t,j) \cdot V_T^c \left[\frac{mg \text{ As}}{d} \right] \end{aligned} \quad (4.8)$$

La absorción depende también de las raíces presentes en cada capa de suelo, reflejado en el término de área específica. Si bien la absorción ocurre en la superficie de la raíz, la medición de esta es compleja y se suele optar por medir la masa de la raíz en lugar de su área [122, 220, 333]. Dado lo anterior y que no se tiene conocimiento de la forma en que varía el área de las raíces en el tiempo, se trabaja en unidades de masa de raíz.

Utilizando la expresión determinada en el Anexo G.3 para $A_{esp}^{root}(t,j)$ y sumando los flujos de

cada capa para tener la absorción total del cultivo, se obtiene la siguiente expresión:

$$Absorción(t) = \sum_{j=1}^N v_m \frac{C_{w,j}(t)}{C_{w,j}(t) + K_M} \cdot \beta M'_{sub}(t) \frac{\Omega_j}{H} \cdot V_T^c \left[\frac{mg \text{ As}}{d} \right] \quad (4.9)$$

La distribución del arsénico entre las secciones subterráneas y aéreas del cultivo dependerá de la translocación en las plantas.

Translocación

Dado que el arsénico es dañino para las células, *P. vittata* lo transporta a las secciones aéreas, donde es almacenado lejos de procesos celulares relevantes. Si bien la masa de arsénico translocada por el helecho chino es alta en comparación a otras especies, no corresponde a la totalidad del arsénico absorbido. Para su representación matemática se asume que se transloca una proporción fija del arsénico absorbido por las raíces (supuesto 9) y que este transporte es instantáneo (supuesto 10), obteniéndose:

$$Translocación(t) = TR \sum_{j=1}^N v_m \frac{C_{w,j}(t)}{C_{w,j}(t) + K_M} \cdot A_{esp}^{root}(t, j) \cdot V_T^c \left[\frac{mg \text{ As}}{d} \right] \quad (4.10)$$

Si bien este flujo solo relaciona secciones dentro del dominio del cultivo, depende de la concentración de arsénico en la solución del suelo. Esta a su vez depende de la deposición atmosférica, el riego y la infiltración.

Deposición atmosférica

La deposición de arsénico proveniente de fuentes emisoras como el CIV representa un ingreso de arsénico a la primera capa de suelo, tanto soluble como insoluble. Este ingreso se describe en la Sección 2.2.1, pero se puede representar como un flujo másico con una fracción másica de arsénico soluble:

$$Deposición(t) = F_d \cdot X_d^w \left[\frac{mg \text{ As}}{d} \right] \quad (4.11)$$

Que es análogo para el caso insoluble. La deposición es un flujo que proviene de fuera del sistema de estudio y es la fuente de la contaminación de los suelos. Sin embargo, al instalar un cultivo, el riego necesario agrega una entrada adicional de arsénico al sistema.

Riego

El agua de riego en Chile contiene bajas concentraciones de arsénico soluble que corresponden a un ingreso de arsénico a la solución del suelo. Los detalles sobre el riego y su contenido de arsénico se encuentran en las Secciones 2.2.1 y 2.4.4. El agua necesaria para la irrigación es un flujo que depende de condiciones climáticas y características de la planta, mientras que su concentración depende de características del abastecimiento de agua. Dado lo anterior, se puede representar como un flujo de arsénico soluble de la siguiente manera:

$$Irrigación = F_i(t) \cdot C_i \left[\frac{mg \text{ As}}{d} \right] \quad (4.12)$$

Donde el valor de $F_i(t)$ viene dado por el método FAO Penman-Monteith descrito en la Sección 2.4.2.1.

Al igual que la deposición atmosférica, es un flujo que proviene de fuera del sistema e ingresa a la primera capa de suelo. La presencia de un flujo de irrigación y su eficiencia de riego, generan la infiltración de agua entre distintas capas de suelo, lo que se describe a continuación.

Infiltración

De acuerdo a la eficiencia de riego, parte del agua regada se infiltra a capas inferiores del suelo, transfiriendo arsénico soluble entre ellas (antecedentes pertinentes en el Capítulo 2). Asumiendo estado estacionario para el balance de agua en cada capa (supuesto 11) y que la concentración de salida será la misma que al interior de la capa (supuesto 12), se puede escribir:

$$Infiltración(t, j) = F_i \cdot (1 - e_i) \cdot C_{w,j}(t) \left[\frac{mg \text{ As}}{d} \right] \quad (4.13)$$

Donde la concentración de arsénico en este flujo dependerá a su vez de la transferencia de arsénico del sólido del suelo a la solución.

Lixiviación

El agua genera la lixiviación de arsénico desde los sólidos de cada capa de suelo hacia la solución. Este lavado del sólido depende de procesos de solubilización y desorción gobernados por un equilibrio de desorción aparente (ver Capítulo 2). La transferencia ocurre en la superficie de los sólidos del suelo y depende de un gradiente de concentración:

$$Lixiviación(t, j) = k \cdot (C_{w,j}^* - C_{w,j}(t)) \cdot A_{esp}^{s,j} \cdot V_{w,j} \left[\frac{mg \text{ As}}{d} \right] \quad (4.14)$$

Donde la concentración de equilibrio viene dada por la isoterma de Freundlich para la desorción aparente (Anexo E.2), que reordenada entrega:

$$C_{w,j}^* = \left(\frac{X_{s,j}(t)}{K_F} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (4.15)$$

Los flujos descritos permiten describir las transferencias de arsénico involucradas en el sistema. En la Figura 4.6 se muestran estas ecuaciones en el diagrama de bloques del Caso fitorremediación, mientras que la Figura 4.7 muestra lo mismo para el Caso base.

A partir de las Figuras 4.6 y 4.7 se pueden plantar balances de masa de arsénico en cada bloque. Estos balances de masa se utilizan para desarrollar las ecuaciones del modelo, como se muestra en las Secciones 4.4 y 4.5 para el Caso fitorremediación y el Caso base respectivamente.

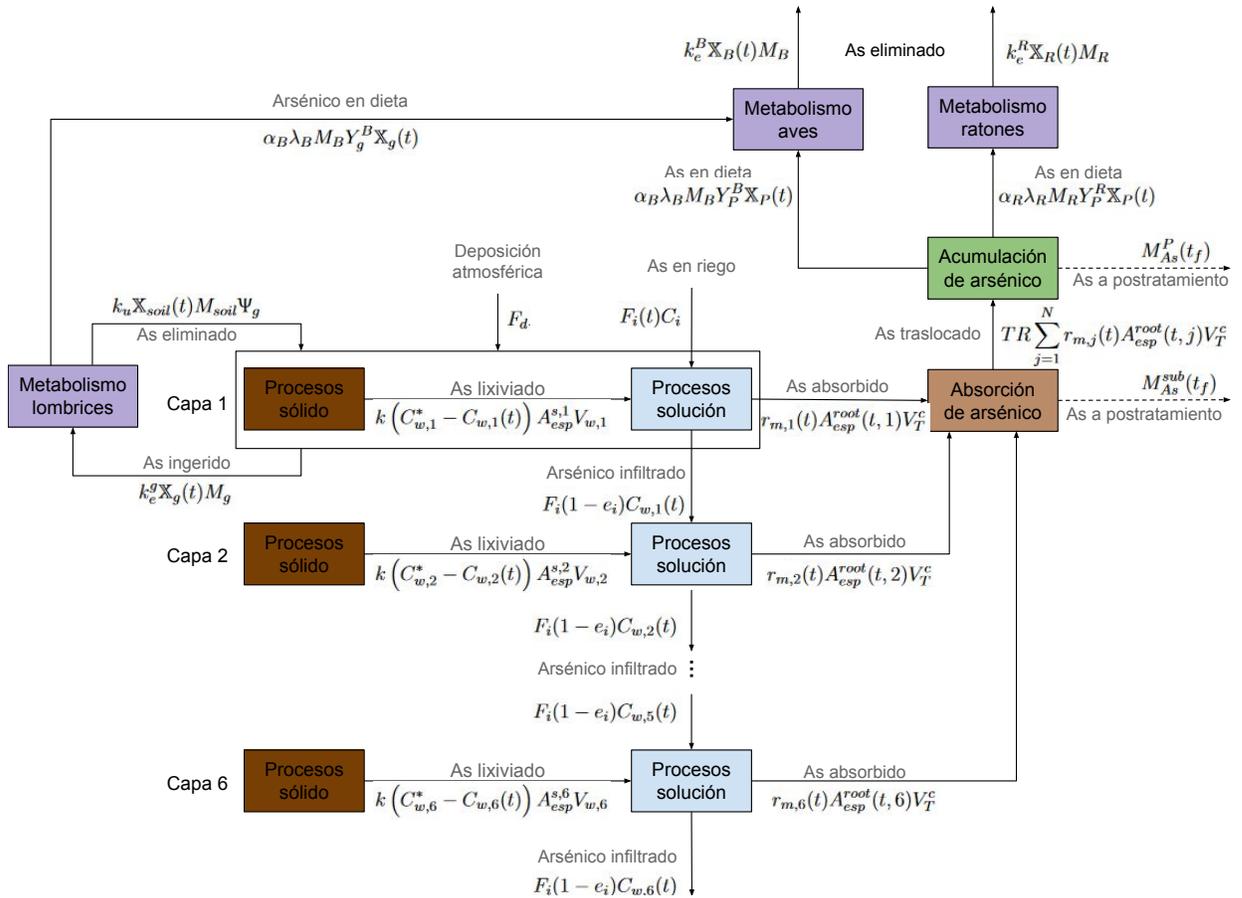


Figura 4.6: Diagrama de bloques del Caso fitorremediación con la expresión matemática de los flujos involucrados en [mg/d], y la masa de arsénico que va a posttratamiento en [mg]. Elaboración propia.

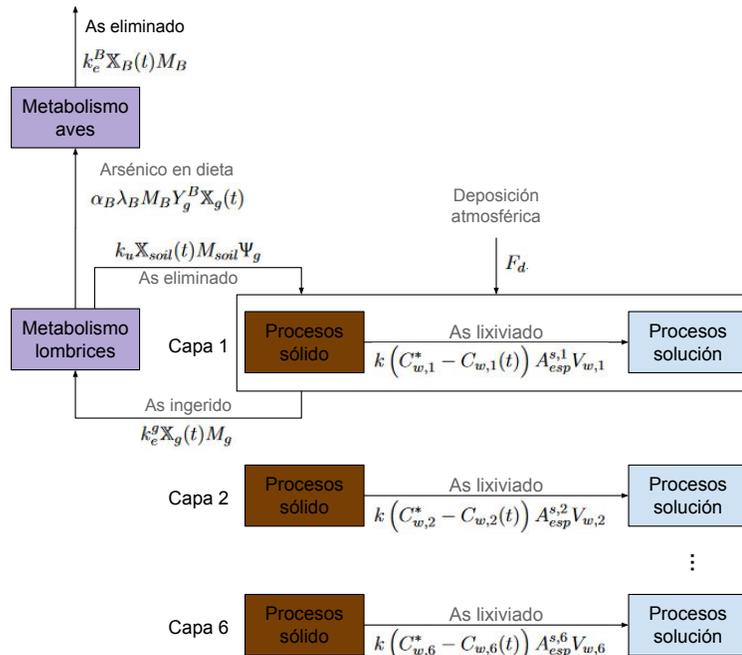


Figura 4.7: Diagrama de bloques del Caso base con la expresión matemática de los flujos involucrados, en [mg/d]. Elaboración propia.

4.4. Ecuaciones Caso fitorremediación

Las ecuaciones del modelo corresponden a balances de masa planteados en los distintos dominios del sistema. Donde corresponde, se utilizan estos balances de masa para expresar los cambios en la concentración de arsénico. Esta sección se organiza según los dominios del sistema. Para cada uno de ellos, se indican las entradas y salidas involucradas, el balance de masa y los supuestos necesarios. Las ecuaciones utilizan los términos descritos en la Sección 4.3 y los supuestos se describen en detalle en la Sección 4.1. Se omiten los procesos de simplificación de términos y otros procesos algebraicos, sin embargo, en el Anexo G.1 se encuentran las ecuaciones utilizadas en el proceso.

Las ecuaciones asociadas al Caso base se encuentran en la Sección 4.5.

4.4.1. Suelo

A continuación se indican los flujos involucrados y las ecuaciones usadas para la solución y los sólidos de cada capa de suelo. También se indican las ecuaciones que permiten corroborar la conservación de la masa en el sistema, pero que no representan cambios para las variables de interés.

4.4.1.1. Solución

Los flujos involucrados en el balance de arsénico en la solución del suelo son:

Entradas	Salidas
Infiltración de capa anterior (capas 2 a N)	Infiltración de capa actual
Lixiviación	Absorción
Eliminación soluble lombrices (capa 1)	<i>Uptake</i> soluble de lombrices (capa 1)
Irrigación (capa 1)	
Deposición atmosférica soluble (capa 1)	

Esto supone que la evapotranspiración no contiene arsénico (supuesto 13). Luego, el balance de masa de arsénico en la solución de suelo en la primera capa ($j=1$) es:

$$\begin{aligned} \frac{dM_{As}^{w,1}}{dt} = & F_d X_d^w + F_i C_i + k_e^g \mathbb{X}_g(t) M_g \phi_w + k \left(C_{w,1}^* - C_{w,1}(t) \right) A_{esp}^{s,1} V_{w,1} \\ & - (1 - e_i) F_i C_{w,1}(t) - \frac{v_m C_{w,1}(t)}{C_{w,1}(t) + K_M} A_{esp}^{root}(t, 1) V_T^c - k_u C_{w,1}(t) \frac{\theta_v}{\rho_{ap}} M_{soil,1} \Psi_g \end{aligned} \quad (4.16)$$

Mientras que en las siguientes capas ($j > 1$) corresponde a:

$$\begin{aligned} \frac{dM_{As}^{w,j}}{dt} = & (1 - e_i) F_i (C_{w,j-1}(t) - C_{w,j}(t)) + k \left(C_{w,j}^* - C_{w,j}(t) \right) A_{esp}^{s,j} V_{w,j} \\ & - \frac{v_m C_{w,j}(t)}{C_{w,j}(t) + K_M} A_{esp}^{root}(t, j) V_T^c \end{aligned} \quad (4.17)$$

Suponiendo que el volumen de solución permanece constante en cada capa (supuesto 11) y usando las Ecuaciones G.2, G.3 y G.8 del Anexo G.1 se obtienen las expresiones para la

concentración en cada capa:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{w,1}}{dt} = & \frac{F_d X_d^w + F_i C_i - (1 - e_i) F_i C_{w,1}(t)}{\theta_v V_T^c} + k_e^g \mathbb{X}_g(t) \Psi_g \frac{\rho_{ap} \phi_w}{\theta_v} + k (C_{w,1}^* - C_{w,1}(t)) A_{esp}^{s,1} \\ & - \frac{v_m C_{w,1}(t)}{C_{w,1}(t) + K_M} \frac{A_{esp}^{root}(t, 1)}{\theta_v} - k_u C_{w,1}(t) \Psi_g \end{aligned} \quad (4.18)$$

$$\frac{dC_{w,j}}{dt} = \frac{(1 - e_i) F_i (C_{w,j-1}(t) - C_{w,j}(t))}{\theta_v V_T^c} + k (C_{w,j}^* - C_{w,j}(t)) A_{esp}^{s,j} - \frac{v_m C_{w,j}(t)}{C_{w,j}(t) + K_M} \frac{A_{esp}^{root}(t, j)}{\theta_v} \quad (4.19)$$

4.4.1.2. Sólidos

Los flujos involucrados en el balance de arsénico en los sólidos del suelo son:

Entradas

Eliminación insoluble lombrices (capa 1)

Deposición atmosférica insoluble (capa 1)

Salidas

Uptake insoluble de lombrices (capa 1)

Lixiviación

Luego, el balance de masa de arsénico en la solución de suelo en cada capa es:

$$\begin{aligned} \frac{dM_{As}^{s,j}}{dt} = & b_j \left(F_d X_d^s - k_u \mathbb{X}_s(t) \Psi_g M_{soil,1} \frac{\rho_s (1 - \varepsilon)}{\rho_{ap}} + k_e^g \mathbb{X}_g(t) M_g (1 - \phi_s) \right) \\ & - k (C_{w,j}^* - C_{w,j}(t)) A_{esp}^{s,j} V_{w,j} \end{aligned} \quad (4.20)$$

Suponiendo la masa de sólidos constante en cada capa (supuesto 14) y utilizando las Ecuaciones G.5 y G.8 se puede obtener la concentración en los sólidos de cada capa:

$$\frac{d\mathbb{X}_{s,j}}{dt} = b_j \left(\frac{F_d X_d^s}{\rho_s (1 - \varepsilon) V_T^c} - k_u \mathbb{X}_s(t) \Psi_g + k_e^g \mathbb{X}_g(t) \Psi_g \frac{\rho_{ap} (1 - \phi_w)}{\rho_s (1 - \varepsilon)} \right) - k (C_{w,j}^* - C_{w,j}(t)) \frac{A_{esp}^{s,j} \theta_v}{\rho_s (1 - \varepsilon)} \quad (4.21)$$

4.4.1.3. Fuentes y recolectores

A continuación se incluyen ecuaciones que contabilizan flujos de arsénico que entran o salen del sistema, en lugar de moverse entre dominios. Estas ecuaciones de masa permiten una revisión de la conservación de la masa de arsénico en el sistema. Los flujos externos son:

Entradas

Deposición atmosférica insoluble (capa 1)

Irrigación (capa 1)

Salidas

Infiltración de capa 6

Cada uno de estos será asociado a una fuente o un recolector. Las fuentes contienen todo el arsénico que entra al sistema (por irrigación o deposición) a lo largo de la simulación y se vacían a medida que el arsénico entra al dominio del suelo. Por otro lado, el recolector cuantifica el arsénico que sale del sistema desde el dominio del suelo. Las ecuaciones son:

- Fuente de deposición atmosférica:

$$\frac{dM_{As}^d}{dt} = -F_d \quad (4.22)$$

- Fuente de agua para irrigación:

$$\frac{dM_{As}^i}{dt} = -F_i \cdot C_i \quad (4.23)$$

- Recolector de infiltración de capa 6:

$$\frac{dM_{As}^{infil}}{dt} = (1 - e_i) \cdot F_i \cdot C_{w,6} \quad (4.24)$$

4.4.2. Fauna

A continuación se describen los flujos involucrados y las ecuaciones usadas para la acumulación de arsénico en las especies seleccionadas. También se indica la ecuación para el recolector necesario en este dominio.

4.4.2.1. Aves

Los flujos involucrados en el balance de arsénico en aves son:

Entradas	Salidas
Ingesta de plantas	Eliminación
Ingesta de lombrices	

Se puede entonces plantear el siguiente balance de masa:

$$\frac{dM_{As}^B}{dt} = \alpha_B \lambda_B M_B \left(Y_g^B \mathbb{X}_g(t) + Y_P^B \mathbb{X}_P(t) \right) - k_e^B \mathbb{X}_B(t) M_B \quad (4.25)$$

Luego, suponiendo que la masa de la población de aves es constante (supuesto 15), se obtiene la ecuación para la concentración de arsénico en aves:

$$\frac{d\mathbb{X}_B}{dt} = \alpha_B \lambda_B \left(Y_g^B \mathbb{X}_g(t) + Y_P^B \mathbb{X}_P(t) \right) - k_e^B \mathbb{X}_B(t) \quad (4.26)$$

4.4.2.2. Ratones

Los flujos involucrados en el balance de arsénico en ratones son:

Entradas	Salidas
Ingesta de plantas	Eliminación

El balance de masa es análogo al balance de masa de arsénico en aves, con la diferencia de que no consumen lombrices. A partir de ese balance, se asume que la masa de la población de ratones es constante (supuesto 16) y se obtiene la ecuación para la concentración de arsénico en ratones:

$$\frac{d\mathbb{X}_R}{dt} = \alpha_R \lambda_R Y_P^R \mathbb{X}_P(t) - k_e^R \mathbb{X}_R(t) \quad (4.27)$$

4.4.2.3. Recolector

El recolector de eliminación cuantifica el arsénico que sale del sistema desde el dominio de la fauna producto de la eliminación de aves y ratones. Se representa mediante la siguiente

ecuación:

$$\frac{dM_{As}^{elim}}{dt} = k_e^R \mathbb{X}_R M_R + k_e^B \mathbb{X}_B M_B \quad (4.28)$$

4.4.2.4. Lombrices

Los flujos involucrados en el balance de arsénico en lombrices son:

Entradas	Salidas
<i>Uptake</i> de arsénico	Eliminación
	Consumo de aves

La ecuación por lo tanto es:

$$\frac{dM_{As}^g}{dt} = k_u \Psi_g \mathbb{X}_{soil,1}(t) M_{soil} - k_e^g \mathbb{X}_g(t) M_g - F_{food,g}^B \mathbb{X}_g(t) \quad (4.29)$$

Asumiendo que la población de lombrices permanece constante (supuesto 17) y considerando las Ecuaciones G.6 y G.7, su concentración de arsénico se vería reflejada por:

$$\frac{d\mathbb{X}_g}{dt} = k_u \left(\frac{\theta_v}{\rho_{ap}} C_{w,1}(t) + \frac{\rho_s(1-\varepsilon)}{\rho_{ap}} \mathbb{X}_{s,1}(t) \right) - k_e^g \mathbb{X}_g(t) - \frac{F_{food,g}^B}{M_g} \mathbb{X}_g(t) \quad (4.30)$$

4.4.3. Cultivo

A continuación se indican los flujos involucrados y las ecuaciones usadas para describir la acumulación de arsénico en las distintas secciones del cultivo. A diferencia del resto de los dominios, la masa del cultivo no es constante, por lo que también se indican las ecuaciones que gobiernan el crecimiento de la biomasa.

4.4.3.1. Secciones aéreas

Biomasa

La biomasa de los cultivos se representa con una curva de crecimiento logística. Asumiendo que la presencia de arsénico no altera el crecimiento de *P. vittata* (supuesto 18), se puede utilizar la curva descrita en el Anexo E.4.1. Además de crecer, la biomasa es consumida por animales, lo que representa un flujo de salida.

Cabe destacar que la curva logística está en función del área del cultivo, es decir M'_P tiene unidades de masa por área. Por lo tanto, para obtener la masa de las secciones aéreas del cultivo (M_P en [kg]) es necesario conocer la superficie del terreno a remediar (S):

$$M_P(t) = S \cdot M'_P(t) \quad (4.31)$$

De esta forma, se obtiene la variación de la biomasa aérea en el cultivo:

$$\frac{dM_P}{dt} = r M_P(t) \left(1 - \frac{M_P(t)}{S \cdot K_P} \right) - F_{food,P}^B - F_{food,P}^R \quad (4.32)$$

Arsénico en cultivo

Los flujos involucrados en el balance de arsénico en la sección aérea del cultivo son:

Entradas	Salidas
Translocación	Consumo aves
	Consumo ratones

Obteniéndose la siguiente expresión:

$$\frac{dM_{As}^P}{dt} = TR \left(\sum_{j=1}^N v_m \frac{C_{w,j}(t)}{C_{w,j}(t) + K_M} A_{esp}^{root}(t, j) V_T^c \right) - F_{food,P}^B \mathbb{X}_P(t) - F_{food,P}^R \mathbb{X}_P(t) \quad (4.33)$$

Si bien se puede expandir la expresión del lado izquierdo para obtener una ecuación para la derivada de la concentración de arsénico en las secciones aéreas del cultivo, esto no es necesario, pudiendo plantearse:

$$\mathbb{X}_P(t) = \frac{M_{As}^P(t)}{M_P(t)} \quad (4.34)$$

4.4.3.2. Secciones subterráneas

Biomasa

En *P. vittata* las secciones subterráneas representan aproximadamente el 80% de la masa total de la planta, en escenarios sin depredación [334]. Considerando esto y que en general la masa de un cultivo tiene un comportamiento logístico, se puede deducir que la biomasa subterránea del cultivo crece de manera logística también. Como no hay flujos de salida de biomasa (supuesto 8), su variación se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{dM_{sub}}{dt} = r M_{sub}(t) \left(1 - \frac{M_{sub}(t)}{S \cdot K_{sub}} \right) \quad (4.35)$$

Cuyos valores de r y K_{sub} se obtienen en el Anexo G.2. Cabe destacar que al igual que con la biomasa aérea se cumple que:

$$M_{sub}(t) = S \cdot M'_{sub}(t) \quad (4.36)$$

Arsénico en cultivo

Los flujos involucrados en el balance de arsénico en la sección subterránea del cultivo son:

Entradas	Salidas
Absorción	Translocación

Lo que se describe en la siguiente ecuación:

$$\frac{dM_{As}^{sub}}{dt} = (1 - TR) \left(\sum_{j=1}^N v_m \frac{C_{w,j}(t)}{C_{w,j}(t) + K_M} A_{esp}^{raiz}(t, j) V_{w,j} \right) \quad (4.37)$$

De manera análoga a lo realizado para la masa de arsénico en las secciones aéreas, se obtiene:

$$\mathbb{X}_{sub}(t) = \frac{M_{As}^{sub}(t)}{M_{sub}(t)} \quad (4.38)$$

4.4.3.3. Cultivo completo

Biomasa

La masa total del cultivo corresponde a la suma de la masa subterránea y la masa aérea. De esta manera, no es necesario escribir una ecuación diferencial, expresando la masa como:

$$M_{cult}(t) = M_P(t) + M_{sub}(t) \quad (4.39)$$

Arsénico en cultivo

Si bien los flujos involucrados en el balance de arsénico en el cultivo (secciones aéreas y subterráneas) son:

Entradas	Salidas
Absorción	Consumo aves
	Consumo ratones.

Para todo tiempo la masa de arsénico en las plantas del cultivo corresponderá a la suma de la masa de arsénico en las secciones aéreas y subterráneas del mismo. De esta forma se puede plantear:

$$\mathbb{X}_{cult}(t) = \frac{M_{As}^P(t) + M_{As}^{sub}(t)}{M_{cult}(t)} \quad (4.40)$$

4.4.4. Postratamiento

Una vez terminada la fitorremediación, se obtiene biomasa contaminada con arsénico. Esta biomasa corresponde a la entrada del postratamiento, donde puede ser pirolizada o ir a disposición final. A continuación se indican las ecuaciones utilizadas en cada caso.

4.4.4.1. Pirólisis

La pirólisis permite obtener tres productos: carbón, alquitrán o bio-aceite y gas. Cada uno de ellos con arsénico. Además, la pirólisis requiere energía para procesar la biomasa y sus productos tienen valor energético.

Caracterización de productos

Para la estimación de los productos, se realiza el siguiente balance de masa:

$$M_{cult}(t_f) = M_{char} + M_{tar} + M_{gas} \quad (4.41)$$

Teniendo además proporciones de salida (ver Tabla 3.2) se pueden determinar las masas de productos de la siguiente manera:

$$M_{char} = \gamma_{char} M_{cult}(t_f) \quad (4.42)$$

$$M_{tar} = \gamma_{tar} M_{cult}(t_f) \quad (4.43)$$

$$M_{gas} = M_{cult}(t_f) - M_{char} - M_{tar} \quad (4.44)$$

Adicionalmente, se cuenta con la distribución del arsénico inicial en las corrientes de salida de la pirólisis (Tabla 3.5). Teniendo la distribución de la masa de arsénico y las masas de salida, se puede obtener la concentración. A modo de ejemplo, la concentración de arsénico

en el carbón es:

$$X_{char} = X_{cult}(t_f) \frac{\gamma_{As}^{char}}{\gamma_{char}} \quad (4.45)$$

Siendo análoga la expresión para la concentración en la salida líquida. Mientras que para la concentración en el gas, por el supuesto 19 se tiene:

$$C_{gas} = 0 \quad (4.46)$$

Finalmente, a partir de la Ecuación G.2 y los valores de la Tabla 3.4 se pueden obtener los volúmenes de los flujos de salida.

Energía del proceso y productos

A partir de los datos de LHV de la Tabla 3.4 se puede calcular el calor liberado por la combustión de completa de cada producto. En el caso del carbón esto se representa por:

$$Q_{char} = LHV_{char} \cdot M_{char} \quad (4.47)$$

Siendo análogo para el bio-aceite y el gas.

Por otro lado, el proceso requiere energía para procesar la biomasa. Utilizando el supuesto 20, se puede aplicar la información de la Tabla 3.3 para calcular el requerimiento energético, de la siguiente manera:

$$Q_{in} = E_{in} \cdot M_{cult}(t_f) \quad (4.48)$$

Alternativamente, la biomasa puede ser cosechada para enviar directamente a disposición final en un relleno de seguridad.

4.4.4.2. Disposición final

En rellenos de seguridad no debieran existir flujos de salida. Por lo tanto, solo existe un ingreso de biomasa al final de la fitorremediación, o de salidas no aprovechables de la pirólisis. Además de la masa, interesa el espacio que utilizan en el relleno de seguridad, lo que está determinado por la siguiente ecuación:

$$V_{residuo} = \frac{M_{residuo}}{\rho_{residuo}} \quad (4.49)$$

Para cualquiera de las especies involucradas.

De esta manera, se tiene el modelo para el Caso fitorremediación. Estas ecuaciones permiten simular el contenido de arsénico en los distintos dominios del sistema que están involucrados en la fitorremediación de un terreno. El resumen de las ecuaciones utilizadas se encuentran en el Cuadro H.2 del Anexo H. Cabe destacar que el postratamiento y otros de los dominios trabajados no son pertinentes al modelar el Caso base. Las ecuaciones usadas en el Caso base se obtienen de manera análoga y se describen a continuación.

4.5. Ecuaciones Caso base

Al igual que en la Sección 4.4, las ecuaciones provienen de balances de masa de arsénico en los distintos dominios del sistema. Los términos utilizados se describen en la Sección 4.3 y

los supuestos se detallan en la Sección 4.1, mientras que en el Anexo G.1 se encuentran las ecuaciones utilizadas en el proceso. Se dividen las ecuaciones según aplican a los dominios del suelo o de la fauna. Dado que el Caso base no cuenta con fitorremediación, no se requieren las ecuaciones del cultivo ni su postratamiento.

4.5.1. Suelo

A continuación se indican los flujos involucrados y las ecuaciones usadas para la solución y los sólidos de cada capa de suelo, además de la fuente de deposición asociada.

4.5.1.1. Solución

Los flujos involucrados en el balance de arsénico en la solución del suelo para el Caso base son:

Entradas

Eliminación soluble lombrices (capa 1)
Lixiviación
Deposición atmosférica soluble (capa 1)

Salidas

Uptake soluble de lombrices (capa 1)

Luego, las ecuaciones para la primera capa y las siguientes son, respectivamente:

$$\frac{dM_{As}^{w,1}}{dt} = F_d X_d^w + k_e^g \mathbb{X}_g(t) M_g \phi_w + k \left(C_{w,1}^* - C_{w,1}(t) \right) A_{esp}^{s,1} V_{w,1} - k_u C_{w,1}(t) \frac{\theta_v}{\rho_{ap}} M_{soil,1} \Psi_g \quad (4.50)$$

$$\frac{dM_{As}^{w,j}}{dt} = k \left(C_{w,j}^* - C_{w,j}(t) \right) A_{esp}^{s,j} V_{w,j} \quad (4.51)$$

Suponiendo que el volumen de solución permanece constante en cada capa (supuesto 11) y usando las Ecuaciones G.2, G.3 y G.8 del Anexo G.1 se obtienen las expresiones para la concentración en cada capa:

$$\frac{dC_{w,1}}{dt} = \frac{F_d X_d^w}{\theta_v V_T^c} + k_e^g \mathbb{X}_g(t) \Psi_g \frac{\rho_{ap} \phi_w}{\theta_v} + k \left(C_{w,1}^* - C_{w,1}(t) \right) A_{esp}^{s,1} - k_u C_{w,1}(t) \Psi_g \quad (4.52)$$

$$\frac{dC_{w,j}}{dt} = k \left(C_{w,j}^* - C_{w,j}(t) \right) A_{esp}^{s,j} \quad (4.53)$$

4.5.1.2. Sólidos

Los flujos involucrados en el balance de arsénico en los sólidos para el Caso base son:

Entradas

Eliminación insoluble lombrices (capa 1)
Deposición atmosférica insoluble (capa 1)

Salidas

Uptake insoluble de lombrices (capa 1)
Lixiviación

Dado que son los mismos flujos involucrados en el caso del sistema remediado, el balance de masa para cada capa es el presentado en la Ecuación 4.20. Luego, utilizando el supuesto 14

y las Ecuaciones G.5 y G.8 se puede obtener la concentración en los sólidos de cada capa:

$$\frac{dX_{s,j}}{dt} = b_j \left(\frac{F_d X_d^s}{\rho_s(1-\varepsilon)V_T^c} - k_u X_s(t) \Psi_g + k_e^g X_g(t) \Psi_g \frac{\rho_{ap}(1-\phi_w)}{\rho_s(1-\varepsilon)} \right) - k (C_{w,j}^* - C_{w,j}(t)) \frac{A_{esp}^{s,j} \theta_v}{\rho_s(1-\varepsilon)} \quad (4.54)$$

4.5.1.3. Fuente

De manera análoga al Caso fitorremediación, se tiene la siguiente ecuación para cuantificar la masa de arsénico que ingresa al sistema por medio de la deposición atmosférica:

$$\frac{dM_{As}^d}{dt} = -F_d \quad (4.55)$$

4.5.2. Fauna

Para el Caso base, las especies seleccionadas son aves y lombrices, cuyas ecuaciones se muestran a continuación.

4.5.2.1. Aves

Los flujos involucrados en el balance de arsénico en aves son:

Entradas	Salidas
Ingesta de lombrices	Eliminación

Se puede entonces plantear el siguiente balance de masa:

$$\frac{dM_{As}^B}{dt} = \alpha_B \lambda_B M_B Y_g^B X_g(t) - k_e^B X_B(t) M_B \quad (4.56)$$

Luego, aplicando el supuesto 15, se obtiene la ecuación para la concentración de arsénico en aves:

$$\frac{dX_B}{dt} = \alpha_B \lambda_B Y_g^B X_g(t) - k_e^B X_B(t) \quad (4.57)$$

4.5.2.2. Recolector de eliminación

A diferencia del Caso fitorremediación, solo las aves generan un flujo de arsénico que sale del sistema. Así, se puede representar de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\frac{dM_{As}^{elim}}{dt} = k_e^B X_B M_B \quad (4.58)$$

4.5.2.3. Lombrices

Los flujos involucrados en el balance de arsénico en lombrices son:

Entradas	Salidas
Uptake de arsénico	Eliminación
	Consumo de aves

La ecuación por lo tanto es idéntica a la Ecuación 4.29. Por lo tanto, la ecuación que modela

los cambios en la concentración es:

$$\frac{d\mathbb{X}_g}{dt} = k_u \left(\frac{\theta_v}{\rho_{ap}} C_{w,1}(t) + \frac{\rho_s(1-\varepsilon)}{\rho_{ap}} \mathbb{X}_{s,1}(t) \right) - k_e^g \mathbb{X}_g(t) - \frac{F_{food,g}^B}{M_g} \mathbb{X}_g(t) \quad (4.59)$$

De manera análoga al Caso fitorremediación, se utilizan las Ecuaciones G.6 y G.7. Además, se asume que la masa de gusanos permanece constante (supuesto 17).

Con esta ecuación se termina la construcción del modelo para el Caso base. El resumen de las ecuaciones utilizadas en el Caso base se encuentran en el Cuadro H.1 del Anexo H, junto con el resumen del Caso fitorremediación (Cuadro H.2).

El modelo recoge las dinámicas del arsénico entre el suelo y el cultivo, pero también las interacciones con otros elementos del ecosistema. Así, el modelo simula todos los flujos de arsénico involucrados en la remediación, sean parte del efecto deseado o no. Lo anterior permite estimar la remoción de arsénico a lograr y las pérdidas de arsénico provocadas por las medidas de recuperación de suelos, en comparación con una situación sin remediación. A su vez, permite el estudio de distintos escenarios que facilitarían la toma de decisiones al diseñar estrategias de fitorremediación.

El modelo se implementa en Matlab, mediante los códigos incluidos en el Anexo I. Una vez implementado, se obtienen los resultados presentados en el Capítulo 5.

Capítulo 5

Resultados del modelo y comparación con el comportamiento del caso de estudio

El presente capítulo discute los resultados principales del modelo desarrollado. Primero se indican las condiciones iniciales y parámetros usados, incluyendo los ajustes de parámetros y validaciones realizados. También se comenta la conservación de la masa de arsénico en el sistema modelado. Luego, se presentan los resultados obtenidos para cada caso, dividiéndolos por dominio. Finalmente, se presentan consideraciones generales sobre ambos casos.

5.1. Condiciones iniciales y parámetros

El Caso base requiere 16 condiciones iniciales: dos por cada capa de suelo (solución y sólidos), dos para la fauna (aves y lombrices), la fuente de arsénico en deposición atmosférica y el recolector de arsénico eliminado por vertebrados. En el Caso fitorremediación se agregan otras cinco: dos por cada sección del cultivo (biomasa y contenido de arsénico) y la concentración de arsénico en ratones.

La concentración inicial en el suelo es de 41 [mg/kg] en el total de cada capa [203]. Para obtener la concentración en cada fase, se asume que estas se encuentran en equilibrio y se resuelve el sistema de ecuaciones formado por la isoterma de Freundlich y la Ecuación G.6. Por su parte, las condiciones iniciales para lombrices, aves y ratones provienen de mediciones en la zona de estudio [203] y valores reportados en la literatura para otros casos de contaminación con arsénico [180, 186] respectivamente.

La biomasa inicial del cultivo se selecciona a partir de la biomasa trasplantada por Yang et al en su experimento de campo [335]. Se decide que el contenido de arsénico inicial en las plantas es cero. Finalmente, los recolectores inician vacíos y las fuentes contienen la suma de todo el arsénico que ingresan al sistema durante la simulación. Todas las condiciones iniciales se encuentran en la Tabla 5.1.

Además de las condiciones iniciales, el modelo requiere alrededor de 80 parámetros. Todos los parámetros y condiciones iniciales utilizados se encuentran en el Anexo H.1. En su mayoría, se obtienen de valores reportados directamente en la literatura. En otros casos, se realizan

ajustes de parámetros a partir de mediciones disponibles en la literatura. Los resultados de esta calibración y su validación se discuten a continuación.

Tabla 5.1: Condiciones iniciales de la simulación.

Variable		Valor inicial	Unidad
As en lombrices		59	[mg/kg]
As en aves		0,21	[mg/kg]
As en ratones ^{*a}		0,03	[mg/kg]
As en solución del suelo (6 capas)		8,81	[mg/m ³]
As en sólidos del suelo (6 capas)		40,99	[mg/kg]
Sección aérea del cultivo	Biomasa*	3,41	[kg]
	Contenido de As*	0	[mg]
Sección subterránea	Biomasa*	13,62	[kg]
	Contenido de As*	0	[mg]
Recolectores	As infiltrado*	0	[mg]
	As eliminado (fauna)	0	[mg]
Fuentes	As en irrigación*	324.328,94	[mg]
	As en deposición	173,61	[mg]

^a Se señalan con * aquellas que solo aplican al Caso fitorremediación

5.1.1. Calibración y validación

Las cinéticas de eliminación de arsénico en fauna, ingesta de arsénico en lombrices, absorción de arsénico en raíces y crecimiento del cultivo, junto con la isoterma de Freundlich son determinadas a partir de datos experimentales. La metodología y los resultados obtenidos de estos ajustes se encuentran en el Anexo E.

Adicionalmente, se validan aquellos ajustes para los que se cuenta con suficientes datos. Dada la escasez de datos relativos al arsénico, no es factible validar todas las calibraciones realizadas. Esto representa una falencia del modelo, ya que no se puede validar el uso de todas las ecuaciones presentadas. Lo anterior también es un indicador de la falta de investigación en general del efecto de la contaminación antropogénica sobre distintos actores del ecosistema. Así, el modelo descrito se encuentra solo parcialmente validado. A medida que se cuente con más información se podrá optar a validar lo pendiente.

Por otro lado, el modelo es una serie de ecuaciones obtenidas a partir de balances de masa en distintos dominios del sistema. Se verifica que el modelo cumple la ley de conservación de la masa: el error máximo entre la masa inicial y la masa simulada está en el orden de 10^{-7} [mg] para ambos casos. Los resultados de esta verificación se muestran en detalle en el Anexo J.

De esta forma, pese a que no se cuentan con datos suficientes para la validación, el modelo provee información del comportamiento esperable en esfuerzos de fitorremediación. Lo anterior proporciona un seguimiento a las transferencias de arsénico que ocurren en un sistema intervenido con cultivos fitoextractores. A continuación se muestran los resultados obtenidos al simular cada caso.

5.2. Caso base

El Caso base contiene dos dominios conectados a través de transferencias de arsénico: el suelo y la fauna. Producto de la deposición atmosférica y las concentraciones de arsénico presentes en el suelo, este se convierte en una fuente de contaminación para la fauna del lugar. A continuación se muestran los resultados obtenidos para las distintas capas de suelo.

5.2.1. Suelo

La Figura 5.1 muestra el cambio en la concentración de arsénico en el suelo durante 15 años, tanto en el total de cada capa, como en las dos fases que lo componen.

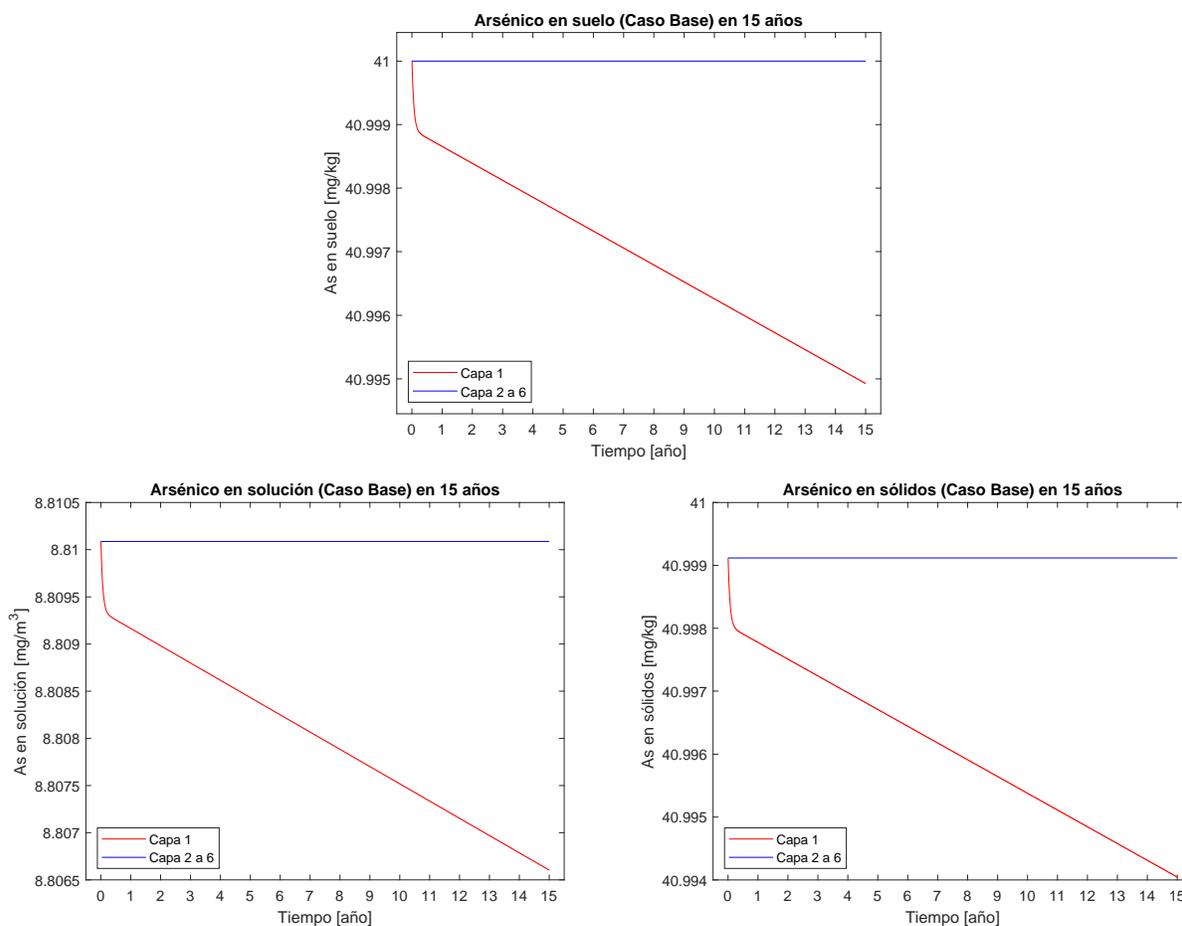


Figura 5.1: Concentración de arsénico total del suelo (arriba), solución (izq) y sólidos (der), para el Caso base.

En las capas 2 a 6, la concentración permanece constante, tanto en el total como en los componentes del suelo. Esto es razonable ya que no se consideran transferencias de arsénico además del intercambio entre fases, las que se asumen en equilibrio al inicio de la simulación. Cabe destacar que se utiliza la misma concentración inicial para todas las capas, mientras que en la realidad, es probable que cada capa se encuentre a una concentración distinta, según su cercanía a la superficie, donde se deposita el arsénico.

La capa 1 baja de 41 [mg/kg] a 40,99 [mg/kg]. Es una variación menor (0,02%), que se explica por la presencia de lombrices en la primera capa. Las lombrices al acumular arsénico,

retiran metal del suelo, a tasas mayores de las que lo eliminan. Esta ingesta de arsénico es también mayor que la deposición atmosférica considerada. Esto se comprueba al simular un escenario sin lombrices, cuyos resultados se encuentran en el Anexo J.

Además, el primer año la disminución de arsénico en la capa 1 tiene una pendiente más pronunciada que en años posteriores. Al inicio, las lombrices acumulan rápidamente arsénico, ya que ingieren más de lo que eliminan. Al acumular metal, aumentan paulatinamente el arsénico que eliminan, hasta alcanzar su estado estacionario, igualando consumo y eliminación. Esto para el suelo significa una disminución del arsénico lineal y menos pronunciada que lo observado el primer año. Si las lombrices inician la simulación en su estado estacionario, no hay cambio de pendiente en el suelo (ver Anexo J). Si bien esta disminución no remedia del suelo, es la entrada de metal al dominio de la fauna.

5.2.2. Fauna

En el Caso base la fauna estudiada se compone de aves y lombrices. La concentración de arsénico en la biomasa de estas especies se encuentra graficada en la Figura 5.7.

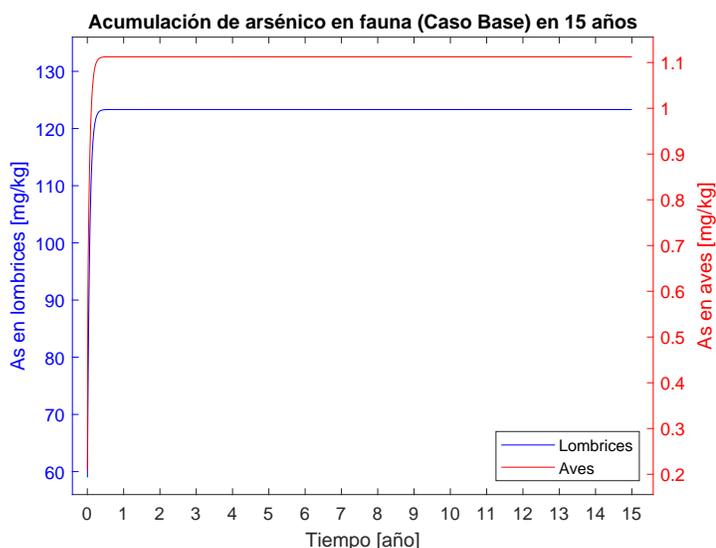


Figura 5.2: Acumulación de arsénico en aves y lombrices en el Caso base.

La concentración inicial de las aves es de 0,21 [mg/kg] y luego de aproximadamente medio año, alcanzan un estado estacionario de 1,11 [mg/kg]. Por su parte, las lombrices inician con 59 [mg/kg] y alrededor de 160 días después, alcanzan una concentración de 123,3 [mg/kg] en la que se mantienen durante el resto de la simulación.

Ambas especies aumentan su concentración hasta alcanzar un estado estacionario, siguiendo la misma curva. Este es un comportamiento común en estudios relacionados a la bioacumulación de contaminantes en animales, cuando la fuente de contaminación mantiene una concentración constante [161, 336–339]. Considerando que el suelo mantiene niveles de arsénico prácticamente constantes, el resultado obtenido es razonable.

De esta forma, se observa que de no realizarse esfuerzos de remediación en el terreno seleccionado, la concentración de arsénico en el suelo permanecerá relativamente constante. A su vez, esto generará que lombrices y aves aumenten la concentración de arsénico en su

interior hasta alcanzar un estado estacionario. Al agregar un cultivo para la remediación del suelo, se espera observar una disminución de la concentración de arsénico en ambos dominios.

5.3. Caso fitorremediación

Además del suelo y la fauna, el Caso fitorremediación agrega el dominio del cultivo y el postratamiento. Si bien la fitorremediación utiliza el cultivo como método para extraer arsénico del suelo, es necesario revisar cuán efectiva es esta extracción y qué consecuencias puede causar en otros dominios.

5.3.1. Suelo

Las capas de suelo se conectan entre sí por flujos de infiltración, y al cultivo por medio de las raíces, lo que no ocurre en el Caso base. La primera capa recibe además dos entradas de arsénico: riego y deposición atmosférica. Simulando 15 años de fitorremediación, se obtiene la Figura 5.3 y las concentraciones finales mostradas en la Tabla 5.2.

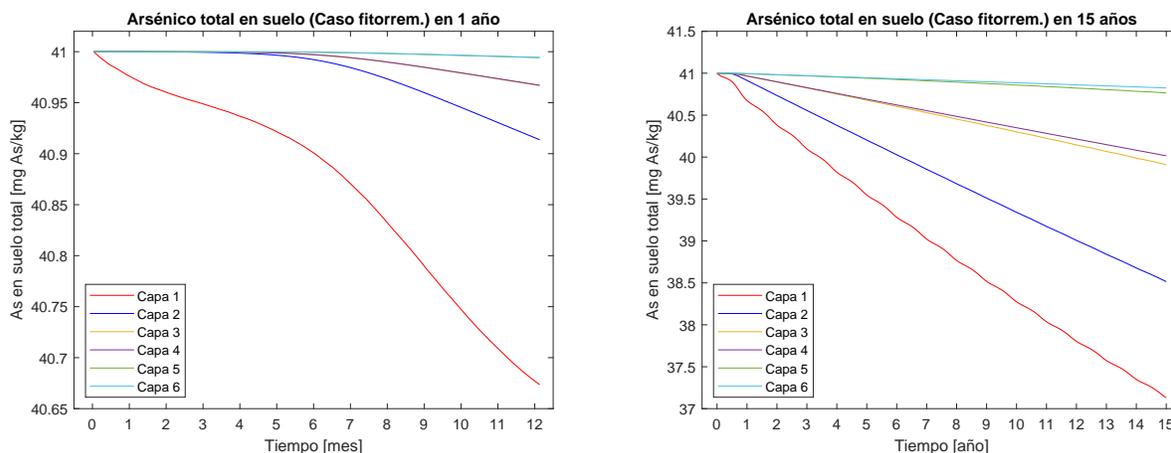


Figura 5.3: Concentración de arsénico total del suelo en Caso fitorremediación durante el primer año (izq) y durante 15 años (der).

Tabla 5.2: Arsénico en las capas del suelo luego de 15 años de remediación

Capa	Total [mg/kg]	Cambio [%]	En solución [mg/m ³]	Cambio [%]	En sólidos [mg/kg]	Cambio [%]
1	37,13	9,44	6,42	27,15	37,13	9,44
2	38,52	6,06	7,21	18,10	38,51	6,06
3	39,91	2,66	8,08	8,25	39,91	2,66
4	40,01	2,40	8,15	7,47	40,01	2,40
5	40,76	0,58	8,65	1,83	40,76	0,58
6	40,82	0,43	8,69	1,36	40,82	0,43

Si bien en todas las capas de suelo disminuye la concentración de arsénico, el efecto es menor en aquellas capas que se encuentran a mayor profundidad. Así, mientras la primera capa tiene una disminución del 9,4 % en su concentración total (27,2 % en solución), la última disminuye menos de un 0,5 % (1,4 % en solución). Esto es esperable, dado que a mayor profundidad hay

menos masa de raíz y, por lo tanto, se absorbe menos arsénico. Así, la distribución cónica de las raíces hace que la remoción de arsénico varíe en la profundidad del suelo.

Otra consecuencia de que la fitorremediación dependa de la disponibilidad de raíces en el suelo es un retardo en la absorción. En la Figura 5.3 se observa que el contenido de arsénico en el suelo es prácticamente constante los primeros meses. Este periodo coincide con el crecimiento inicial del cultivo. Cabe destacar que el modelo no considera retardos por el estrés del trasplante ni otras condiciones que alteren el crecimiento normal de *P. vittata*, por lo que en condiciones de campo el retardo podría ser aún mayor.

Adicionalmente, se observa que las capas 3 y 4 presentan concentraciones similares en el tiempo. Lo mismo puede decirse del par 5 y 6. Esto responde a una característica del modelo: solo se cuenta con información suficiente para distribuir la masa de raíz en tres capas. Así, las capas del par tienen la misma biomasa absorbiendo arsénico (ver Anexo G.3), y las mismas condiciones iniciales. Lo que explica la similitud entre sus resultados.

Las diferencias dentro de cada par responden al riego y la infiltración. La baja concentración de arsénico en el agua de riego diluye la capa 1, invisibilizando el retardo observado en otras capas. Dado que el flujo de riego oscila (ver Anexo G.6) la primera capa además presenta varios cambios de pendiente desde el primer año en adelante. Por su parte, la infiltración hace que cada capa par diluya a la capa impar que le sigue; producto de la distribución de las raíces, las capas 2 y 4 tienen una menor concentración que las capas 3 y 5 a las que les infiltran, diluyéndolas. Esto se comprueba al simular escenarios sin riego o con riego constante. Los resultados muestran que las capas de cada par tienen comportamientos idénticos y no hay oscilaciones en la capa 1 (ver Anexo J).

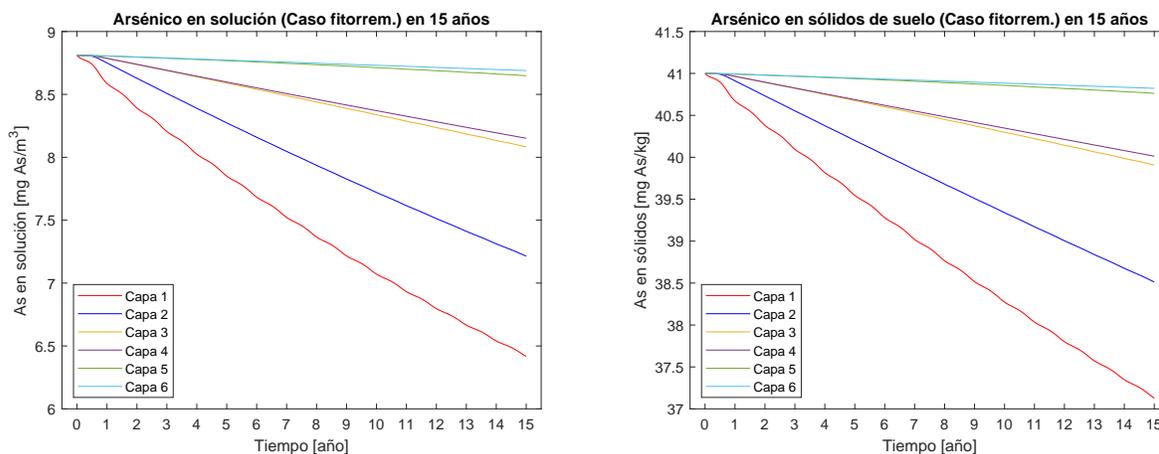


Figura 5.4: Concentración de arsénico en solución en el suelo (izq) y concentración de arsénico en sólidos (der) en el Caso fitorremediación.

El riego, la infiltración y la absorción de arsénico afectan directamente la concentración de arsénico en solución. Sin embargo, la Figura 5.4 muestra que ambas fases siguen el mismo comportamiento. Esto ocurre porque el intercambio de arsénico entre fases es lo suficientemente rápido para mantenerlas en equilibrio en todo momento. Así, la fase sólida responde a los cambios que la fitorremediación y el agua generan en la fase líquida.

Finalmente, se puede ver que la concentración de arsénico en solución tiene un comportamiento casi lineal. Esto se puede deber a que el valor de la constante de Michaelis-Menten ($96,81 \text{ [mg/m}^3\text{]}$) es alta en comparación a las concentraciones encontradas en solución. Esto sugiere que plantas con valores de K_M menores o menos tolerantes al arsénico serían más efectivas al remover arsénico del suelo del caso de estudio.

5.3.2. Cultivo

Las plantas trasplantadas pasan por todas las fases de crecimiento de cultivo durante la simulación, como se observa en la Figura 5.5. El primer año se aprecian las etapas de crecimiento exponencial y lineal, luego, alrededor de los 400 [d] el cultivo alcanza un estado estacionario. Se obtienen $9,63 \text{ [ton]}$ de biomasa, de las cuales $7,70$ corresponden a las secciones subterráneas y $1,92 \text{ [ton]}$ a secciones aéreas.

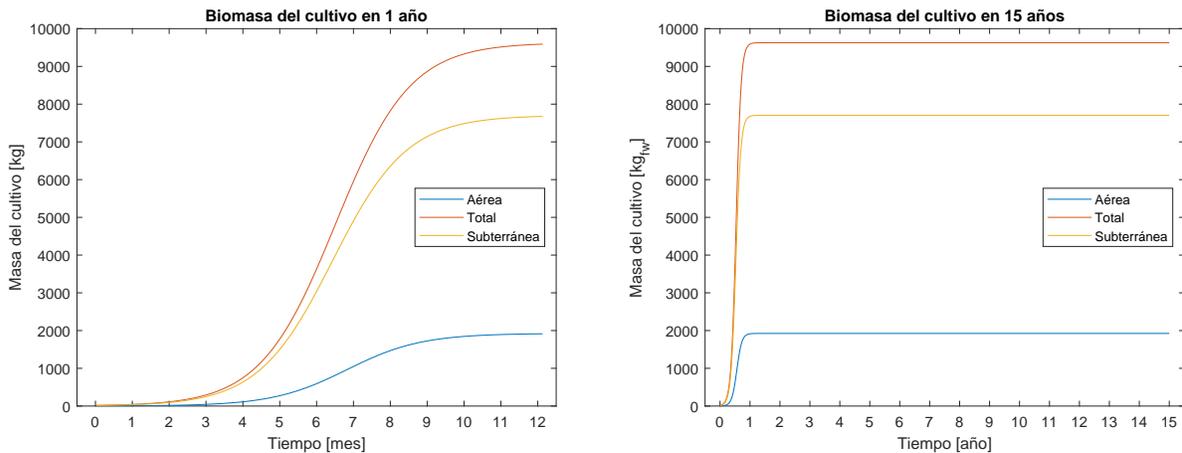


Figura 5.5: Crecimiento de la biomasa del cultivo, por secciones, durante un año (izq) y durante 15 años (der).

El consumo de materia vegetal por parte de la fauna (aprox. 35 [g/d]) no tiene un efecto visible en la biomasa del cultivo. A partir del segundo año, el único cambio apreciable en el cultivo es el contenido de arsénico, que se muestra en la Figura 5.6.

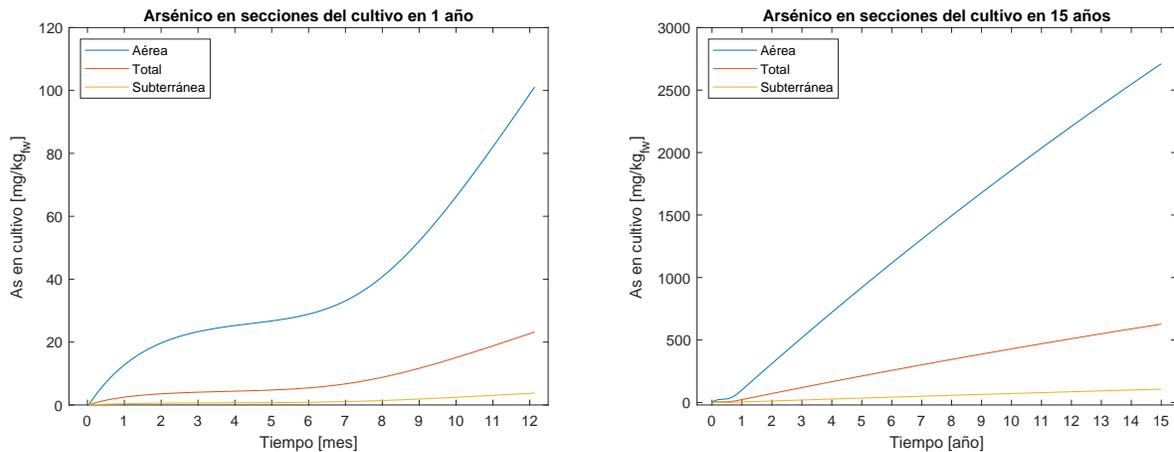


Figura 5.6: Acumulación de arsénico del cultivo, por secciones, durante un año (izq) y durante 15 años (der).

El contenido de arsénico alcanzado en 15 años es de 629,95 [mg/kg_{fw}], con 2710,65 [mg/kg_{fw}] en las hojas y 106,31 [mg/kg_{fw}] en las secciones subterráneas. Lo que equivale a una extracción anual de 400 [g] de arsénico (306 [g/ha]). Este valor está en el mismo orden de magnitud que el obtenido en un cultivo equivalente en biomasa de *P. vittata* (954,33 [g/ha]) [335], cuya mayor extracción se debe a que la concentración de arsénico inicial del suelo es mucho mayor, provocando una respuesta mayor en las plantas. Por otro lado, que en términos del suelo, es una reducción anual de 0,26 [mg/kg], que se encuentra dentro del rango para fitoextracciones realizadas a niveles de contaminación similares (0,3 a 0,7 [mg/kg]), lo que indica que el resultado es razonable [340–342].

El comportamiento del contenido de arsénico en el cultivo se estabiliza alrededor de los 25 [mg/kg] durante los primeros meses, para luego crecer casi linealmente. Esto, al igual que el retardo en el suelo, se debe a la masa de raíz absorbiendo, pero también al crecimiento del cultivo. En los primeros meses, la masa de raíces absorbiendo es baja y el crecimiento del cultivo mantiene la concentración relativamente constante. Una vez detenido el crecimiento, el contenido de arsénico en el cultivo tiene un comportamiento casi lineal, marcado por la absorción casi constante de arsénico en raíces.

Es relevante notar que el contenido de metal en el cultivo se encuentra muy por debajo de la tolerancia al arsénico observada en *P. vittata* [123, 251, 268]. Luego, se confirma la suposición de que el cultivo no experimenta inhibiciones de crecimiento ni absorción por intoxicación con arsénico en el caso de estudio. Sin embargo, el modelo no es válido para casos con niveles de contaminación que afecten el funcionamiento normal de la planta seleccionada.

En la zona de estudio, el cultivo se encuentra en condiciones que no perjudican su crecimiento, y es capaz de remover arsénico, aminorando la contaminación del suelo. Pero para la fauna de la zona, la presencia de estas plantas en su dieta puede ser perjudicial, lo que se revisa a continuación.

5.3.3. Fauna

La fauna afectada en el Caso fitorremediación incluye aves, ratones y lombrices. En la Figura 5.7 se muestra la concentración de arsénico en las especies involucradas.

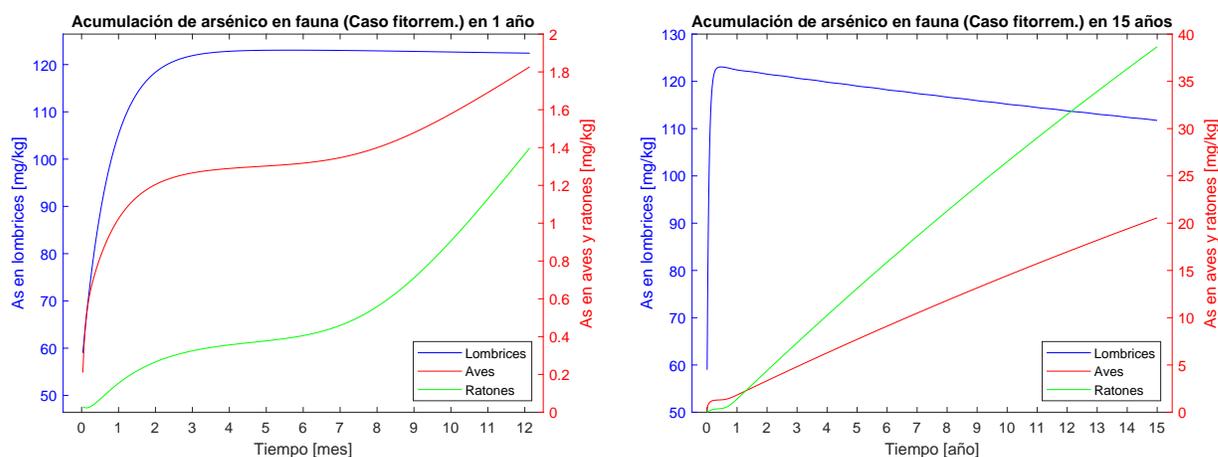


Figura 5.7: Acumulación de arsénico en aves y lombrices en el Caso fitorremediación, durante el primer año (izq) y durante 15 años (der).

Los resultados muestran que durante los primeros 2 meses las concentraciones aumentan hasta un nivel que mantienen relativamente constante hasta aproximadamente el sexto mes. En este periodo, su dieta (el suelo y el cultivo) mantiene una fracción de arsénico constante, por lo que es razonable observar un comportamiento similar al mostrado en el Caso base.

Transcurridos 6 meses, el comportamiento entre las especies difiere. Las lombrices disminuyen su concentración de metal a 111,73 [mg/kg], un 9,4 % menos de lo obtenido en el Caso base. Lo anterior coincide con la baja en la concentración total en la primera capa (Tabla 5.2). Esto es esperado ya que las lombrices solo viven en esta capa y su ingesta está ligada al contenido de arsénico total del suelo. Además, sugiere que el uso de lombrices como indicadores de la contaminación de suelos y su remediación puede ser acertado.

Cabe destacar que el máximo contenido de arsénico alcanzado por las lombrices (123,05 [mg/kg]) es menor al estado estacionario alcanzado en el Caso base (123,30 [mg/kg]). Esto se explica por la rápida dilución que provoca el riego en la primera capa. Sin embargo, también indica que el beneficio para las lombrices puede ser producto tanto de la remediación, como de la irrigación e infiltración.

A diferencia de las lombrices, las aves y ratones tienen un aumento en su concentración de arsénico. Las aves alcanzan los 20,57 [mg/kg] y los ratones 38,66 [mg/kg]. Es esperable que aumenten sus concentraciones, ya que aumenta la ingesta de arsénico a través del cultivo. Por lo anterior, la pendiente de las curvas cambia siguiendo el comportamiento del contenido de arsénico en el cultivo, como se observa en la Figura 5.6. Hay que recalcar que el modelo no considera la ingesta de arsénico producto de otros componentes contaminados en la dieta. Lo que significa que en la realidad estas concentraciones podrían ser aún mayores, dependiendo de los recursos que tengan en su hábitat.

Si bien hay indicios de que la fauna evita las comidas contaminadas con arsénico, no se tiene evidencia concreta [180]. Ante esto, lo responsable es asumir que los animales consumirían plantas del cultivo en caso de implementarse, y considerar las consecuencias de ello. Sin desmedro de lo anterior, el modelo es sensible a que la ingesta de hojas corresponda a la dosis letal para la especie en el corto plazo. En el caso de la zona de estudio, esta dosis no es alcanzada en 15 años de simulación, pero comportamiento del modelo al alcanzarse la dosis letal se muestra en el Anexo J.

No se cuenta con información que permita predecir los efectos nocivos de estas concentraciones de arsénico en vertebrados. Sin embargo, se puede afirmar que esta exposición a arsénico conlleva riesgos a la salud de aves y ratones. En aves, tejidos con más de 10 [mg/kg] de arsénico son considerados síntomas de envenenamiento, lo que se alcanza en aproximadamente 7 años de simulación [180]. Mientras que en ratones se han observado problemas musculares cuando se alcanzan concentraciones de alrededor de 0,9 [mg/kg], cifra que los ratones superan en el primer año de simulación [343].

De esta forma, la presencia de plantas hiperacumuladoras en la dieta de animales es un riesgo para su salud por exposición prolongada. Esta evaluación de la fitorremediación no es habitual, probablemente porque la masa de arsénico consumida por la fauna es comparativamente mucho menor a las masas de arsénico que se mueven producto de la

remediación y la infiltración. Esto se describe en más detalle en la próxima sección.

5.3.4. Distribución del arsénico extraído

El suelo inicialmente contiene 41 [mg/kg] de arsénico e ingresan 325 [g] más en 15 años, producto de la irrigación y la deposición atmosférica. Al finalizar la simulación, se han removido 8,43 [kg] de arsénico. Esta masa tiene 3 destinos posibles: infiltrarse a capas inferiores del suelo, acumularse al interior del cultivo o ser acumulado y transportado por la fauna del lugar. La Figura 5.8 muestra la distribución del arsénico removido.

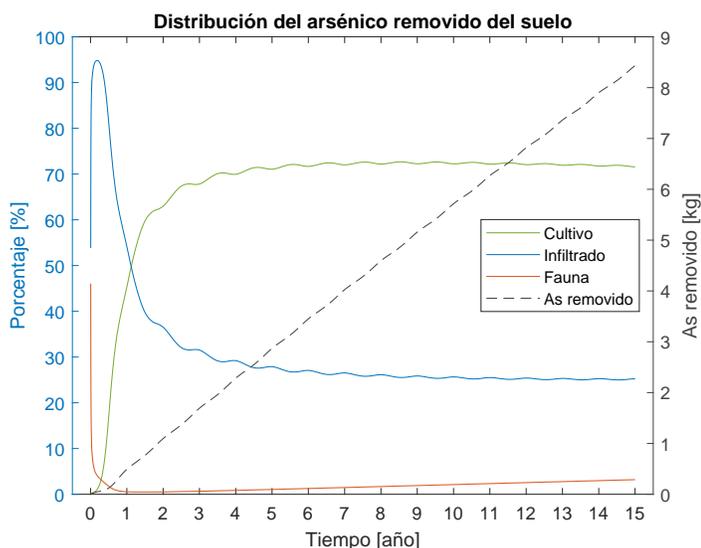


Figura 5.8: Distribución del arsénico removido del suelo.

A lo largo de la simulación, la distribución del arsénico removido oscila. Esto se debe a que las características del riego (ver Anexo G.6) generan que el flujo de agua infiltrada oscile. Este flujo, combinado con la concentración casi constante en solución de la capa 6, hacen que la masa de arsénico infiltrada oscile anualmente, junto al requerimiento de agua. Lo anterior se comprueba al simular un escenario con un flujo de riego constante. En este escenario no hay oscilaciones en la distribución del arsénico, como se muestra en el Anexo J.

Durante el primer año, el arsénico removido es mayoritariamente infiltrado. Una vez que el periodo de retardo de la absorción se termina, el porcentaje de arsénico infiltrado se vuelve menos relevante. Desde el segundo año en adelante, el arsénico removido es principalmente fitorremediado: se extraen 6,03 [kg] en 15 años, el 71,57% del arsénico removido total. Este arsénico se encuentra en 9,63 [ton] de biomasa, cuya concentración no es homogénea.

Por el contrario, solo el 3,18% del arsénico (268 [g]) se encuentra en la fauna. Esto significa que el arsénico se encuentra acumulado en los tejidos de estos organismos o que fue exportado a otros espacios por aves y ratones. Dada la magnitud de las masas involucradas, la exportación de metal debida a la fauna es despreciable. Así, tomar medidas para evitar el contacto de animales con el cultivo no responde a una mejora en la eficiencia de la remediación, sino que exclusivamente al cuidado de las especies involucradas, cuya exposición al arsénico se encuentra descrita en la sección anterior.

El efecto de la infiltración, por otro lado, no es despreciable. Debido a las características del

cultivo y la eficiencia de riego, se necesitan 324.329 [m³] de agua (aprox. 21.622 [m³/año]), de los cuales solo un 12 % provendría de precipitaciones (datos de precipitación de 2022, Anexo C). El 75 % de esta agua se infiltra, arrastrando 2,13 [kg] de arsénico a capas inferiores de suelo o aguas subterráneas.

De esta forma, la efectividad de la fitorremediación se ve afectada por la infiltración. Alrededor de un cuarto del arsénico removido termina contaminando capas de suelo más allá de la zona de influencia de las raíces. Potencialmente, este es un flujo de arsénico que podría contaminar aguas subterráneas y exportar el arsénico a otras zonas. Así, de implementarse la fitorremediación, se debe buscar reducir esta pérdida.

Reducir la masa de arsénico infiltrado además implicaría más arsénico disponible para la fitorremediación. Esto podría entonces mejorar la eficiencia de la fitorremediación como estrategia de recuperación de suelos. A su vez, tener más arsénico en el cultivo, significa que más de este metal ingresará al postratamiento.

5.3.5. Postratamiento

Al finalizar el periodo simulado, se obtienen 9,63 toneladas de biomasa contaminada con arsénico, con una concentración total de 629,95 [mg/kg]. Esta biomasa tiene un volumen de 141,14 [m³] que pueden ir a disposición final en un relleno de seguridad, o ser sometido a pirólisis. Si se opta por la pirólisis, se requieren 1.262.542 [MJ] para procesarla. Los productos que se obtienen y sus características se muestran en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3: Caracterización de los productos de la pirólisis

Producto	Masa [ton]	Arsénico [mg/kg]	Volumen [m ³]	Energía de combustión [MJ]
Carbón	4,33	705,39	12,38	138.635,03
Bio-ceite	2,70	1105,40	2,25	35.043,85
Gas	2,60	0	2046,30	22.508,78

La pirólisis también reduce el volumen de residuos, de 142,11 [m³] de biomasa a 14,62 [m³] de carbón y alquitrán. Esto representa una reducción de aproximadamente el 90 % del volumen de residuos. Cabe destacar que el alquitrán debe ser procesado antes de ser llevado a su disposición final.

Por otro lado, la combustión del gas aportaría apenas el 1,8 % de la energía necesaria para la pirólisis. Así, la fitorremediación tendría un costo de 1.240.037 [MJ] siendo necesario producir toda esta energía a partir de otras fuentes. Considerando lo anterior, de ser factible la descontaminación del carbón y el alquitrán, se podrían usar para la obtención de energía, revalorizando todos los residuos de la fitorremediación. Sin embargo, esto podría a su vez generar más residuos y requerimientos energéticos, además del uso de otros recursos, por lo que estas alternativas deben ser evaluadas considerando sus implicancias ambientales.

5.4. Consideraciones generales

Los resultados presentados en este capítulo indican que la fitorremediación como método genera resultados estratificados por capa debido a la geometría del sistema radicular. A su vez, las características del caso de estudio hacen que la mejora en el suelo no sea realmente relevante en 15 años. Independiente de sus resultados como método de extracción de arsénico, es necesario tratar la biomasa resultante, ya sea en disposición final directa o con revalorización de los residuos.

Otro obstáculo para la fitorremediación es la gran masa de arsénico que se infiltra producto de la irrigación. La infiltración está determinada por la concentración de arsénico en la última capa y el flujo de agua infiltrada. Esto sugiere que la implementación de sistemas de riego más eficientes podrían reducir el flujo de arsénico que se infiltra a capas inferiores o aguas subterráneas.

En cuanto a la fauna, el modelo indica que influye marginalmente en la extracción de arsénico del cultivo. Pero también indica que el contacto con un cultivo contaminado es un riesgo para la salud de la fauna local. Así, existe un *trade off* entre los beneficios de un cultivo capaz de acumular altas cantidades de metal en sus hojas en términos de remediación y las consecuencias que tiene en su entorno poner ese arsénico a disponibilidad de los herbívoros locales.

Todo lo anterior sugiere que en las condiciones estudiadas la fitorremediación no es una alternativa conveniente para la remediación de la zona Quintero-Puchuncaví. Sin embargo, existen condiciones de diseño, como la eficiencia de riego o la frecuencia de cosechas, que se pueden modificar para mejorar los resultados. Adicionalmente, el efecto de ciertos parámetros, condicionados por la selección del terreno o la planta para el cultivo puede dar ciertas indicaciones para mejorar el diseño de una fitorremediación eficiente. Los efectos de todo lo mencionado se detallan en el Capítulo 6.

Capítulo 6

Análisis de sensibilidad a parámetros

El modelo depende de una serie de parámetros obtenidos de la literatura o a partir de datos reportados en la misma. Dado que estos parámetros podrían variar respecto a los valores utilizados, se realizan análisis de sensibilidad locales. Para esto, se altera el valor de un parámetro, manteniendo los demás constantes durante la simulación. Si bien es posible que en la realidad cambien en conjunto, esto permite determinar los parámetros que requieren mayor atención al momento de planificar la remediación de suelos.

Se realizaron análisis de sensibilidad a 40 parámetros del modelo. En este capítulo se presentan los resultados relevantes de este análisis. Primero, se muestran aquellos que se asocian a decisiones y elecciones de planificación. Luego, se indican aquellos parámetros cuya correcta calibración mejoraría la exactitud del modelo, aunque no sean parte de las decisiones del usuario. Finalmente, se muestran los resultados asociados a un escenario de cambio climático.

6.1. Parámetros de diseño

Al momento de planificar una fitorremediación, se tiene control sobre algunos de los parámetros que rigen el sistema. Esto puede ser de manera directa, como la duración del cultivo, o de manera indirecta, al seleccionar una especie o terreno con determinadas características. A continuación se muestran resultados que pueden guiar estas decisiones.

6.1.1. Especie fitoextractora

Al seleccionar una especie para el cultivo, se determina la forma en que absorbe arsénico y el crecimiento que se observará en un terreno dado. En particular, cualquiera sea la especie, se selecciona también un sistema radicular. En el modelo, se caracteriza por los parámetros f_{sub} y β . Estos parámetros tendrán valores más altos para sistemas radiculares con mayor masa y proporción de raíces (o menos rizomas), y menores en el caso contrario. En la Figura 6.1 se muestran algunos de los resultados de variar en un 10 % el valor de f_{sub} . Otros resultados se encuentran en el Anexo J.

Para el cultivo, una mayor masa de raíces implica una mayor concentración de arsénico en su sección aérea (cuya masa no aumenta), debido a una mayor absorción de arsénico. Lo contrario se observa al disminuir f_{sub} . Por otro lado, como la masa subterránea y la absorción son proporcionales, el arsénico contenido en secciones subterráneas del cultivo varía en menos de un 5 %.

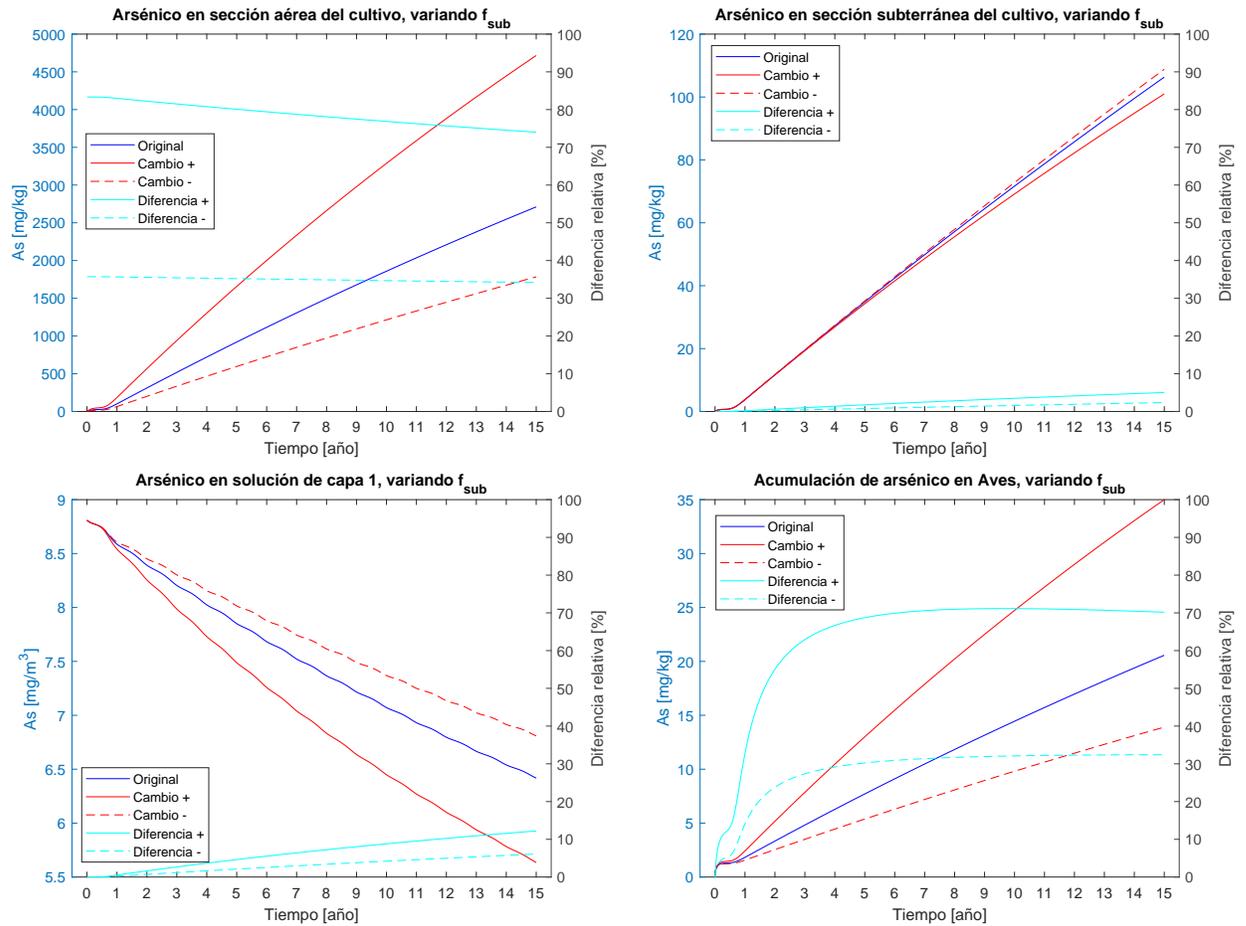


Figura 6.1: Variación las concentraciones de arsénico en las secciones del cultivo (arriba), solución (izq) y aves (der), al variar f_{sub} un 10%.

El aumento en la absorción hace que la solución de suelo alcance un 36% de reducción en su concentración de arsénico. Esto equivale a una diferencia relativa de un 12% respecto al resultado original. Así, se mejora la extracción de arsénico en solución. Sin embargo, el contenido total de arsénico en el suelo varía en menos de un 5% respecto a los valores originales.

Además de obtener una mayor masa de arsénico extraída, aumentar la masa de raíces hace que la distribución del arsénico removido se modifique, de acuerdo a lo mostrado en la Figura 6.2. Reducir la fracción másica, por el contrario, resulta en una disminución del aporte del cultivo al cambio en el suelo, y una menor extracción total.

Pese a las ventajas en términos de extracción, el aumento del contenido de arsénico en hojas aumenta en un 70% la acumulación de arsénico alcanzada por las aves (similar a lo observado en ratones). Esto perjudica a la fauna, agravando los posibles efectos nocivos que se habrían observado en el escenario original. Otra desventaja es el aumento de la masa a procesar. En lugar de 9,63 [ton], aumentar la fracción de masa subterránea significa que se deben procesar 16,04 [ton] de biomasa. Esto implica el uso de 80,24 [m³] o 9,75 [m³] y 841.788 [MJ] adicionales, según el postratamiento seleccionado.

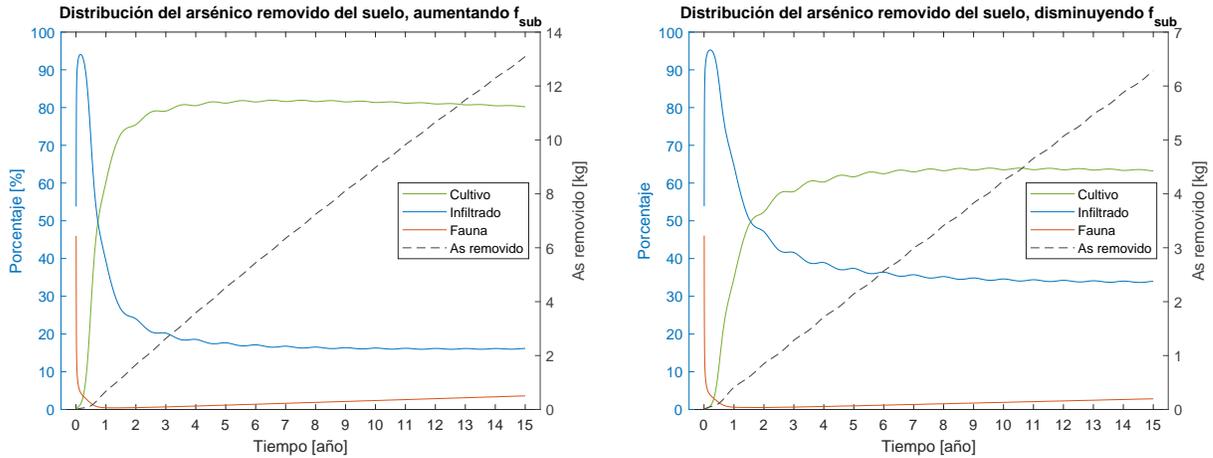


Figura 6.2: Distribución del arsénico removido al variar la fracción de biomasa subterránea del cultivo un 10 %

De esta forma, los resultados sugieren que plantas con un sistema radicular más denso (más masa de raíces en un mismo volumen de suelo) obtendrán mejores resultados de remediación: se extrae más arsénico y mejora la proporción entre lo recuperado y lo perdido por infiltración. Sin embargo, el costo de esta mejora es un riesgo mayor para la salud de la fauna local y un aumento en los requerimientos del postratamiento. Luego, la elección de una especie para fitorremediación debe considerar las características de sus raíces.

Otro criterio para la selección de la planta es su capacidad para absorber el arsénico con el que está en contacto. Esto se rige por la cinética de Michaelis-Menten. Variaciones del 10 % no alteran la remediación del suelo y solo cambian el contenido de arsénico en el cultivo y animales en menos de un 10 % (ver Anexo J). Sin embargo, hay que destacar que en la literatura K_M varía en más de un 10 % para *P. vittata*. Por esto, se simula la fitorremediación utilizando el valor de 38,95 [mg/kg] reportado por Wang et al [220]. Si bien utilizan otro método para la estimación de este parámetro, permite una aproximación informada a otros valores.

En ese caso, el cambio en el contenido de arsénico en el cultivo se modifica en más de un 100 %. La concentración de arsénico en la solución y el suelo total, por su parte, varían de manera similar a lo observado al aumentar f_{sub} . Considerando que a menores valores de K_M se tiene una mejor afinidad con el sustrato, es razonable alcanzar una mayor extracción al disminuir su valor. En particular considerando que la concentración de arsénico en solución (8,81 [mg/kg] iniciales) es mucho menor a la constante utilizada original (96,81 [mg/kg]).

De la misma manera, se podría considerar la fitorremediación como alternativa para terrenos con niveles de contaminación mayor. Si la concentración de arsénico en solución es mayor la reacción del cultivo también lo será. Esto se comprueba al variar el contenido de arsénico inicial en suelos a los registrados en otros terrenos de la zona Quintero-Puchuncaví, cuyos resultados se encuentran en el Anexo J.

Así, los resultados indican que una especie cuya afinidad por el arsénico sea apropiada para el terreno que se quiere remediar, podría conseguir mejores resultados y una mejor relación

cultivo-infiltración, a coste de una mayor exposición de la fauna local. Otros métodos para mejorar la relación entre el cultivo y la infiltración dependen del sistema de riego.

6.1.2. Sistema de riego

El cultivo necesita agua. En el Caso fitorremediación, se asume que la concentración de arsénico en el agua de riego es la registrada en pozos de la zona, 1 [mg/m³]. Sin embargo, el cultivo podría ser irrigado con hasta 100 [mg/m³] en el agua, de acuerdo a la ley vigente [83]. En cuanto al sistema de riego, se escoge el método más común en la región: riego por surco. Pero el diseño podría considerar otros métodos, con eficiencias mayores. A continuación se muestran los efectos de variar la concentración de arsénico en el agua y la eficiencia de riego.

La Figura 6.3 muestra que variaciones pequeñas (10 %) de la concentración no tienen efectos apreciables. Pero aumentar el ingreso de arsénico al suelo por medio de la irrigación, dentro del límite legal, puede contrarrestar el efecto de la absorción de arsénico en el cultivo, llegando a aumentar el contenido de arsénico en las primeras dos capas de suelo. Para la capa 1, la inflexión ocurre al regar con 14 [mg/m³], en que salidas y entradas de arsénico se anulan. El efecto se diluye en capas más profundas, siendo casi imperceptible a partir de la capa 4 (ver Anexo J).

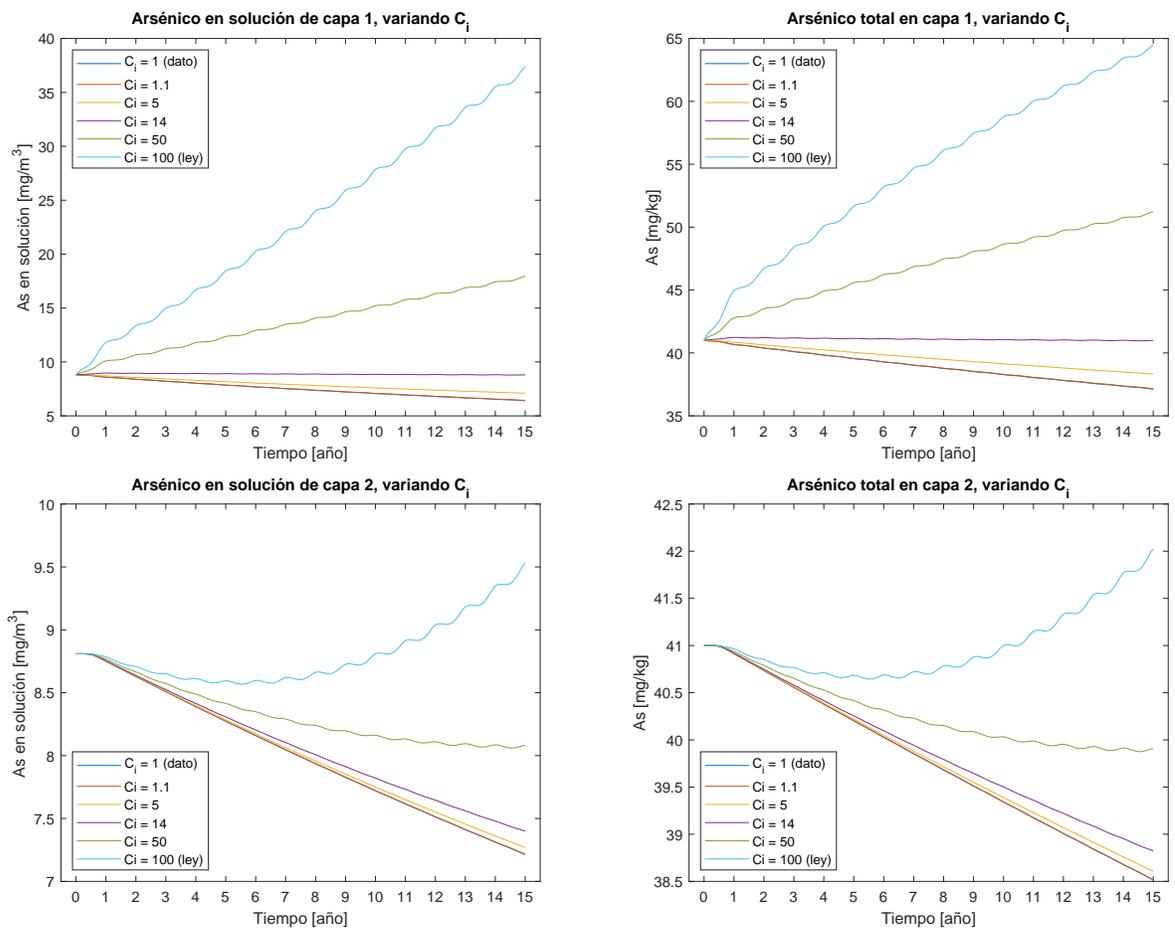


Figura 6.3: Concentración de arsénico en la solución del suelo (izq) y el total (der) de las capas 1 y 2 con distintas concentraciones de arsénico en el riego.

Este aumento en la masa de arsénico en el sistema genera que las especies en contacto directo (*P. vittata* y lombrices) respondan aumentando su acumulación de arsénico. Lo anterior se observa en la Figura 6.4. En particular, las lombrices tienen un estado estacionario igual al observado en el Caso base (123,3 [mg/kg]) cuando la concentración en el riego es de 14 [mg/m³]. Esto es razonable, pues la concentración en la capa de suelo que habitan permanece constante, como en el Caso base, con esa irrigación.

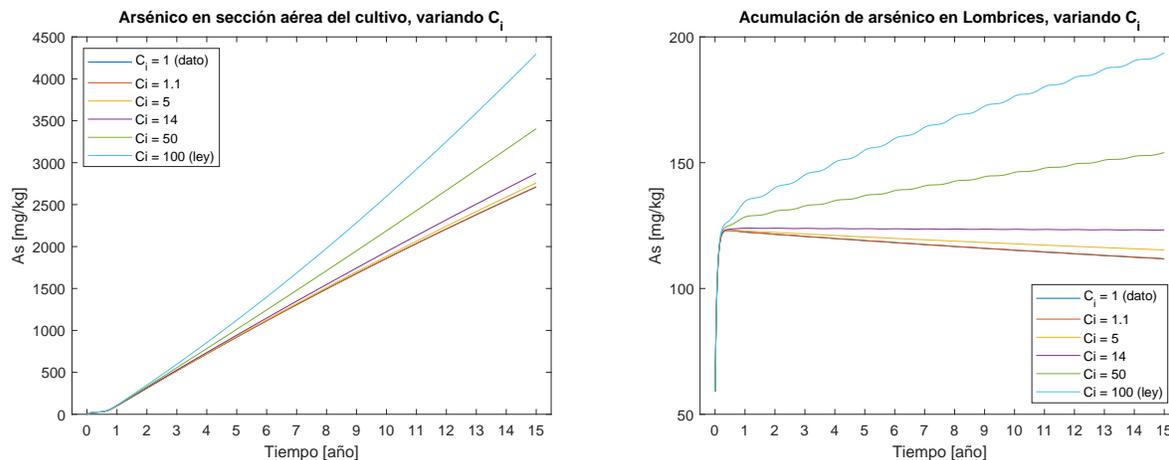


Figura 6.4: Concentración de arsénico en la sección aérea del cultivo (izq) y en lombrices (der) con distintas concentraciones de arsénico en el riego.

Sin desmedro de lo anterior, cualquier concentración dentro del límite legal para el arsénico en el agua de riego mantiene la infiltración de arsénico a capas inferiores de suelo. Estos datos se encuentran en la Tabla 6.1. El aumento del arsénico en el sistema es acumulado en el suelo, absorbido por el cultivo o, en menor medida, acumulado por la fauna local. De esta forma, el límite legal evita la contaminación de capas inferiores de suelo y aguas subterráneas, pese a que contamina las capas superficiales y perjudica a la flora y fauna del lugar. Luego, el agua de riego no debe exceder los 14 [mg/m³] de arsénico.

Tabla 6.1: Arsénico removido y distribución según concentración de arsénico en irrigación.

C_i [mg/m ³]	Remoción As [kg]	Distribución [kg] ([%])		
		Fauna	Infiltración	Cultivo
1	8,43	0,27 (3,18)	2,13 (25,25)	6,03 (71,57)
1,1	8,44	0,27 (3,19)	2,13 (25,23)	6,04 (71,58)
5	8,54	0,27 (3,19)	2,13 (24,91)	6,14 (71,90)
14	8,81	0,28 (3,19)	2,13 (24,17)	6,40 (72,64)
50	10,03	0,32 (3,16)	2,13 (21,23)	7,58 (75,61)
100	12,07	0,38 (3,13)	2,13 (17,64)	9,56 (79,23)

Por el contrario, la eficiencia de riego influye directamente sobre la infiltración. No se han encontrado antecedentes que determinen un mínimo legal para la eficiencia de riego en Chile. El Caso fitorremediación utiliza una eficiencia de riego en surcos de 25 %. Sin embargo, el riego por surco puede llegar a un 35 % de eficiencia en la zona de estudio, y el riego por goteo,

también común en la región, tiene eficiencias teóricas del 90 %. A continuación se muestran los cambios relevantes asociados al uso de estas eficiencias.

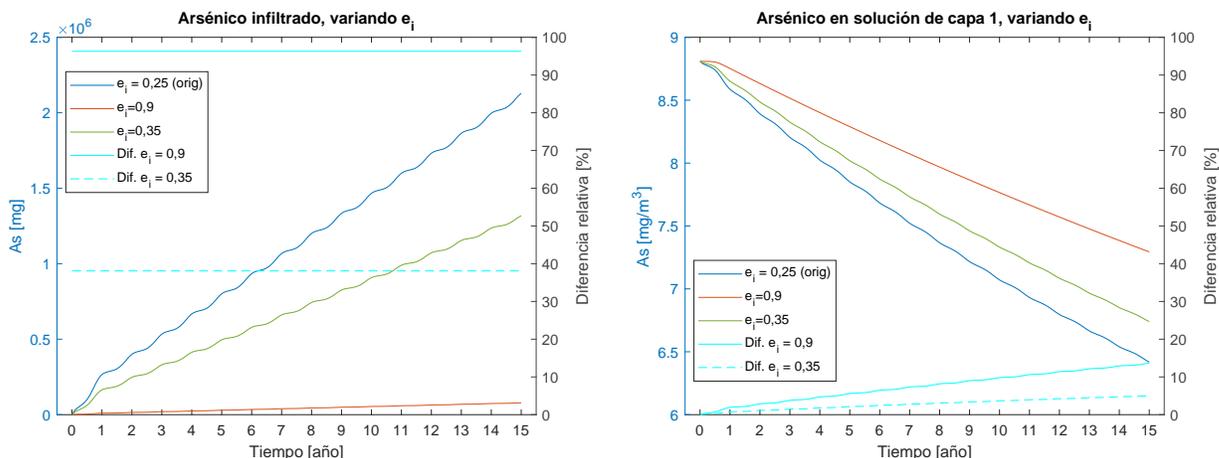


Figura 6.5: Infiltración de arsénico (izq) y concentración de arsénico en solución de capa 1 (der) para distintas eficiencias de riego.

La Figura 6.5 muestra la masa de arsénico infiltrada y la concentración de arsénico en solución de la capa 1 con distintas eficiencias de riego. Se observa que mientras más eficiente sea la irrigación, menos arsénico se infiltra. En particular, usar sistemas de riego por goteo podría reducir en un 96,3 % la masa de arsénico que se infiltra y que amenaza con contaminar aguas subterráneas.

En la solución de la capa 1, mientras más eficiente es el riego, menos disminuye la concentración durante la fitorremediación. Sin embargo, esto es porque al requerirse un menor volumen de agua para irrigación, se diluye menos el arsénico, no porque el cultivo absorba menos. Esto se encuentra respaldado por los datos presentados en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2: Arsénico removido y distribución según eficiencia de riego.

e_i [%]	Remoción As [kg]	Distribución [kg] ([%])			Agua riego [m ³]
		Fauna	Infiltración	Cultivo	
25	8,43	0,27 (3,18)	2,13 (25,25)	6,03 (71,57)	324.329
35	7,68	0,27 (3,52)	1,32 (17,16)	6,09 (79,32)	231.663
90	6,53	0,27 (4,19)	0,08 (1,20)	6,18 (94,61)	90.091

Al aumentar la eficiencia, baja la masa de arsénico infiltrada, e incluso aumenta levemente la masa de arsénico absorbida por el cultivo, sin perjudicar a la fauna. Además, se reduce hasta en un 72 % el volumen de agua necesaria para la remediación. Esto es esperable, ya que mayores eficiencias de riego significan volúmenes de agua infiltrados menores y, por lo tanto, se necesita menos agua para satisfacer el requerimiento del cultivo. Al utilizar menos agua, se diluye menos la concentración en el suelo, lo que concentra el arsénico disponible para las raíces.

De esta forma, aumentar la eficiencia de riego mediante la elección de métodos más precisos de riego, como el goteo, es necesario para la fitorremediación. Permite utilizar menos agua

en la mantención del cultivo y disminuye las pérdidas de arsénico del sistema, sin aumentar los riesgos de intoxicación de la fauna local. Sin embargo, tampoco disminuye los riesgos de intoxicación, a diferencia de las medidas mostradas a continuación.

6.1.3. Duración del cultivo

La duración del cultivo comprende el tiempo entre el trasplante y la cosecha. Esa cosecha puede ser el fin de la remediación o dar pie a un nuevo cultivo. Trasplantar plantas nuevas no cambia la capacidad del cultivo para absorber arsénico, sin embargo, se pueden implementar múltiples cosechas para reducir el riesgo que cada cultivo representa para la fauna. La Figura 6.6 muestra los resultados en los dominios de suelo y fauna de hacer 5 cultivos de tres años de duración, en lugar de uno de 15.

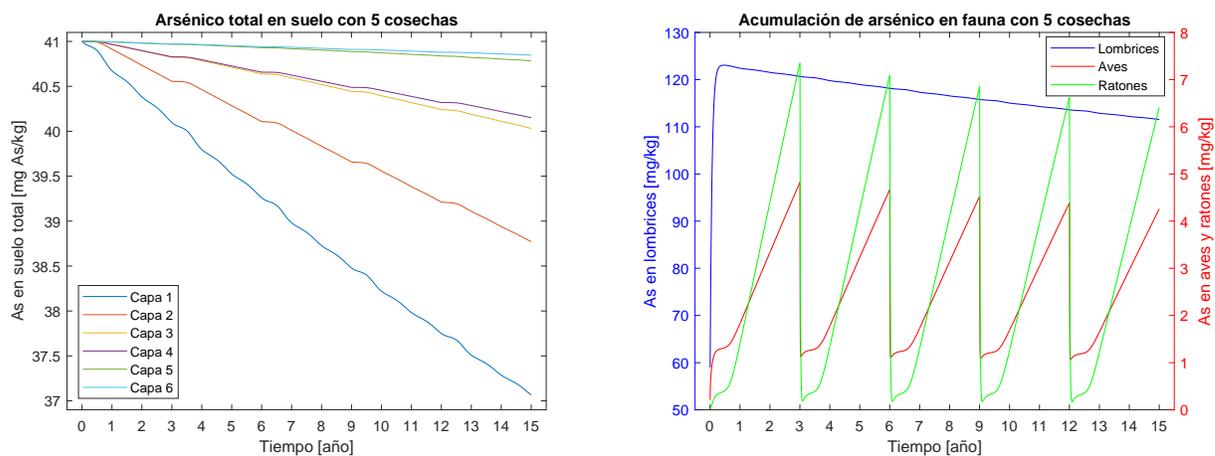


Figura 6.6: Contenido de arsénico en el suelo (izq) y acumulación de arsénico en fauna (der) en el Caso fitorremediación modificado con 5 cosechas.

El contenido de arsénico en el suelo es similar al obtenido en el escenario original. Los cambios se asocian a que cada trasplante añade un periodo de retardo al proceso y a que se requiere más agua de riego. Al trasplantar plantas jóvenes, la cobertura del cultivo es menor, luego, hay más evaporación del suelo y se tiene un mayor requerimiento de agua. Esto a su vez, diluye las primeras capas.

Por otro lado, la acumulación de arsénico en aves y ratones disminuye un 63,8% y 83,4% respectivamente, comparado al escenario original. Al realizar múltiples cultivos, las plantas no alcanzan los niveles de arsénico de un solo cultivo extrayendo metal por 15 años. Esto significa que se tiene una dieta menos tóxica y la acumulación en vertebrados no puede alcanzar los niveles que se observan en el Caso fitorremediación.

Se observa también que los vertebrados pasan por periodos similares a la depuración (sin ingesta de contaminante) luego de cada cosecha. Esta es otra ventaja de realizar múltiples cultivos, ya que los primeros meses luego del trasplante el contenido de arsénico en las plantas es bajo. De esta manera, permite la depuración del metal en vertebrados.

Dado que no se tiene un límite claro para la acumulación de arsénico aceptable en aves y ratones, no se puede asegurar que en estas condiciones no existan efectos nocivos para la

fauna. Sin embargo, el modelo permite evaluar distintos escenarios de duración del cultivo. Esto permitirá determinar las condiciones en que la fitorremediación no causa daños al ecosistema, una vez que se conozcan mejor los efectos del metal en los animales de la región.

Otros ámbitos en los que hay información insuficiente se reflejan en la incertidumbre asociada a los parámetros adoptados desde la literatura. La siguiente sección discute los resultados más relevantes de los análisis de sensibilidad aplicados a estos casos.

6.2. Incertidumbre

Dado que no se realizaron mediciones en terreno o laboratorio, los datos provienen de la literatura. Esto significa que se hicieron aproximaciones y se adoptaron datos de otras zonas o años. Variaciones en estos parámetros pueden afectar los resultados obtenidos con el modelo. A partir de los análisis de sensibilidad realizados, los parámetros que generan mayores cambios en el sistema corresponden a la isoterma de Freundlich y aquellos que regulan la ingesta y eliminación de metal en el dominio de la fauna, mientras que la variación en otros parámetros se encuentra en el Anexo J.

La isoterma de Freundlich representa el equilibrio entre las fases líquida y sólida del suelo. Se modela de acuerdo a la isoterma de adsorción reportada en literatura para un suelo de características similares al de la zona de estudio. Sin embargo, otros factores, como la composición química del suelo, pueden cambiar los equilibrios de adsorción. Esto se traduce en incertidumbre en los valores de las constantes K_F y n .

Considerando una variación de 10% en el valor de K_F se observan variaciones de más del 20% en la concentración de arsénico en animales, cultivo y solución. Los cambios afectan tanto al Caso base como al Caso fitorremediación. En ambos casos un cambio en los valores de la constante altera la distribución del arsénico. Esto se muestra en los gráficos del Anexo J, junto a los resultados de variar n , que son análogos.

Al cambiar la distribución de arsénico entre fases, se cambia la concentración de arsénico en el agua que infiltra a capas inferiores o aguas subterráneas y la absorción de arsénico en las raíces, que es sensible a la concentración de arsénico en solución. Esto genera dos reacciones. La primera de ellas es que se aumenta o disminuye el contenido de arsénico en el cultivo. Esto, a su vez, aumenta o disminuye la exposición al metal de la fauna, al modificar la ingesta.

La segunda reacción, es que al aumentar la concentración de arsénico en la solución y absorberse más arsénico, se consigue una mejor reducción del metal en solución. En caso de disminuirse la concentración de arsénico en el equilibrio, se observa el efecto contrario. En ambos escenarios, el efecto se atenúa a medida que se observan capas más profundas, debido a la menor presencia de raíces.

De esta forma, los resultados indican que la correcta representación de la distribución del metal en las fases del suelo es necesaria. De no ser así, se corre el riesgo de sobrestimar la reducción del contenido de arsénico en el suelo, o de subestimar el metal que contaminará otros estratos de suelo y a la fauna local.

Cabe destacar que la fauna se encuentra además sujeta a la incertidumbre en los parámetros que regulan la ingesta y eliminación de arsénico de cada especie. Estos incluyen las constantes cinéticas de eliminación (k_e^R , k_e^B y k_e^g), las tasas de alimentación, la distribución de la dieta y la razón entre el cultivo y el ámbito hogar (α_R , α_B , λ_R , λ_B , Y_P^R , Y_P^B , Y_g^B y k_u).

Cualquier aumento o disminución en estos parámetros tiene consecuencias proporcionales en la acumulación de arsénico del organismo. A su vez, esto alterará la acumulación del metal en organismos que se alimenten de las especies estudiadas. En particular, se modifica la acumulación de arsénico en aves al modificar las condiciones de las lombrices, pero otros predadores que quedaron fuera de los alcances del modelo también se verán afectados.

Esto muestra que la representación del comportamiento de la fauna requiere un estudio más exhaustivo. Sin embargo, variaciones en torno a los valores utilizados no cambian el riesgo para la fauna: se ven afectados por una exposición prolongada al arsénico en la dieta y podrían tener consecuencias a nivel muscular, reproductivo o de distintos órganos. El campo de investigación pendiente debe determinar qué consecuencias son esperables y como evitarlas o enmendarlas.

Luego de revisar las posibles repercusiones de los parámetros cuya incertidumbre afecta al modelo, es necesario considerar otro escenario: el cambio climático. Si bien el cambio climático no es un problema aislado, y repercute en todos los ámbitos del planeta, se manifiesta como una alteración de los patrones climáticos mundiales [344]. En particular, generando un aumento en las temperaturas medias. Este aumento de temperaturas puede afectar el desarrollo de la fitorremediación. A continuación se discuten los efectos del cambio climático recogidos por el modelo.

6.3. Cambio climático: sensibilidad a la temperatura

El cambio climático puede afectar el comportamiento de la fauna y el crecimiento de las plantas, además de las condiciones de humedad y temperatura del suelo. Sin embargo, el efecto del clima en estos ámbitos se escapa a los alcances del presente trabajo. Por otra parte, el clima de la zona de estudio afecta los cálculos del agua de riego. Explícitamente, la irrigación se estima a partir de la temperatura, la humedad relativa y la velocidad del viento, factores que alteran la evaporación del agua en el cultivo.

Para determinar el efecto del cambio climático, se comparan los resultados obtenidos utilizando los datos climáticos de la zona Quintero-Puchuncaví en 2022 (ver Anexo C.1) con el escenario RCP8.5 de cambio climático en la zona para el 2035, que estima un aumento en las temperaturas de 2°C [345, 346]. Ambos resultados y su diferencia porcentual relativa se muestran en la Figura 6.7.

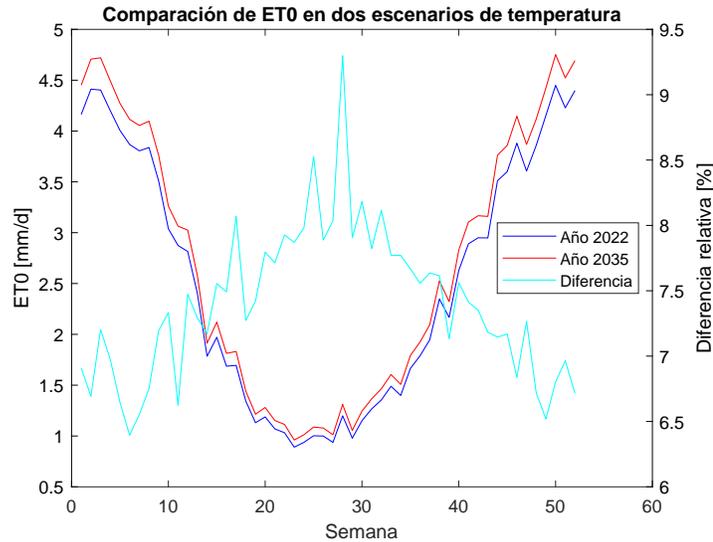


Figura 6.7: Resultados de evapotranspiración (ET_0) para el clima medido el 2022 en Quintero y el clima con un aumento de 2°C estimado en el escenario RCP8.5. Se incluye también la diferencia porcentual relativa.

En ambos escenarios los requerimientos de riego son más bajos a mitad de año (invierno) que al inicio y final del año (verano). Lo anterior es razonable, ya que la baja de las temperaturas en invierno significa que se evapora una menor cantidad de agua. Si bien siguen la misma tendencia, se observa que durante todo el 2035 los requerimientos de riego son mayores que en 2022. Esto es esperable debido a que se considera un aumento de temperatura en todo el año, evaporando más agua del cultivo.

La diferencia entre escenarios es inferior al 10 % (6,4 %-9,3 %) en todo momento. Se puede inferir que la diferencia será aún menor en años intermedios, con aumentos de temperatura menores. De esta forma, se considera que la irrigación no es sensible a la temperatura en el periodo de tiempo considerado.

Cabe destacar que el requerimiento de agua del cultivo de referencia depende de variables climáticas no consideradas en el análisis: velocidad del viento, radiación solar y humedad. Los cambios de temperatura y nubosidad pueden alterar las dos primeras, pero son variables difíciles de predecir y se dejan fuera del análisis. Por la misma razón, se puede omitir el cambio en la humedad relativa, que afecta el riego a través de la presión real de vapor. Sin embargo, se puede estimar que esta no variará considerablemente en la zona de estudio.

El contenido de agua en la atmósfera depende de equilibrios de evaporación en el mar, que generan un ciclo retroalimentado positivamente entre aumentos de temperatura y humedad. Esto lo convierte en una variable compleja de estimar. Pese a lo anterior, la cercanía con el mar provoca que la zona de estudio tenga una humedad relativamente constante durante todo el año, como se observa en la Figura 6.8.

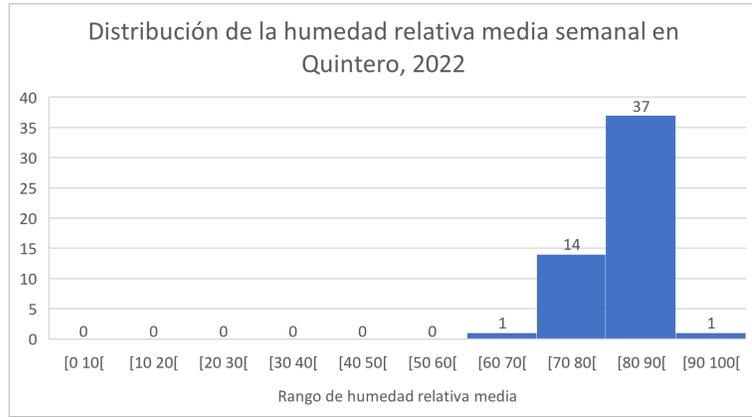


Figura 6.8: Distribución de los datos de humedad relativa media semanal para la estación meteorológica de Quintero en 2022 [145].

Si bien los cambios de temperatura que generan las estaciones son mayores a 2°C, la humedad media en Quintero se encuentra entre el 70 y el 90 % casi todo el año. Por lo tanto, no se considera necesario evaluar el cambio en los requerimientos de riego producto de cambios en la humedad por cambio climático.

Capítulo 7

Reflexiones generales

La principal dificultad en el desarrollo del modelo y la evaluación de la fitorremediación es la disponibilidad información. El arsénico es un metal pesado común en la corteza terrestre que se encuentra en concentraciones tóxicas en distintos países, principalmente en Sudamérica, Asia y África [347]. Pese a que gran parte de la población a nivel mundial se encuentra expuesta al arsénico, la información disponible sobre este metal es escasa e incompleta [348].

Sumado a lo anterior, la caracterización de la interacción entre el ecosistema y los metales pesados es acotada. Tomando de ejemplo la fauna, es posible ver que la información al respecto es insuficiente para cuantificar la ingesta de arsénico de los organismos o determinar el efecto de la acumulación de metal en los mismos. Los estudios disponibles se centran en aquella información que le reporta utilidad a las personas. Así, se enfocan en mantener niveles de arsénico aceptables en animales de consumo humano (aves de corral, vacas, cerdos) o el estudio de potenciales aplicaciones farmacológicas de compuestos con arsénico en animales de laboratorio. Esto deja de lado las consecuencias ambientales que la contaminación antropogénica puede provocar en la fauna local.

Por otro lado, las técnicas de remediación biológicas, que son relativamente nuevas, no se encuentran estandarizadas en su estudio o aplicación. Esto significa que no se cuenta con métricas para evaluar la efectividad de la recuperación de suelos. Es más, la comparación entre los resultados obtenidos por distintos grupos de investigación es compleja y no siempre factible; cada estudio escoge la información que reporta en términos de resultados (arsénico en plantas o suelo, extracción neta, anual, por hectárea u otros) sin necesariamente incluir el nivel de detalle en la metodología que los haría comparables con estudios previos.

Todo lo anterior dificulta la planificación y evaluación de esfuerzos de fitorremediación de suelos. En este contexto el modelo permite una primera estimación de los beneficios y obstáculos de la fitorremediación. Información que puede focalizar investigaciones futuras o facilitar la toma de decisiones en políticas públicas o empresariales para la recuperación de suelos.

En específico, el presente trabajo modela la fitorremediación como parte de un sistema complejo, en lugar de un evento aislado como es lo habitual. Así, se observa que los principales desafíos de la planificación son: la infiltración de arsénico a estratos inferiores del suelo o aguas subterráneas, la intoxicación de la fauna local y el rendimiento del cultivo. Los dos primeros

son producto de la interacción entre el cultivo y el resto del ecosistema, por lo que es necesario considerar las dinámicas de los metales pesados en el ambiente.

La infiltración es un problema propio de la irrigación de cultivos. Por un lado, significan pérdidas de agua en un contexto de crisis hídrica nacional. Por otro, representan un riesgo de contaminación de aguas subterráneas con distintos compuestos. La cuantificación de las pérdidas de arsénico por infiltración reiteran la relevancia del uso de métodos eficientes de riego, para evitar el lavado del suelo a costa de contaminar otros espacios [349].

Por otro lado, la fauna de la zona de estudio no representa una pérdida de arsénico o biomasa relevante en términos de remediación. Esto probablemente explica la falta de interés en los animales de los estudios de fitorremediación. Sin embargo, es un riesgo ecológico que puede afectar la salud, natalidad y mortandad de las especies involucradas, incluyendo aquellas que se encuentran amenazadas o en peligro de extinción.

Así, cualquier aplicación de cultivos hiperacumuladores debe considerar medidas para la protección y monitoreo de la fauna [350]. Barreras físicas, repelentes, entre otros, permitirían reducir el contacto de animales con el arsénico, mientras que medidas como cosechas frecuentes podrían reducir la exposición a arsénico de aquellos animales que estén en contacto con el cultivo de todas formas. Por su parte, el monitoreo permitiría corroborar que la fitorremediación no tenga efectos sobre dominios que no se busca alterar.

El modelo también permite estimar el contenido de arsénico en el suelo luego de un período de cultivo dado. En el caso particular de la zona de estudio, se observa una reducción del 9,4 % en 15 años en la primera capa, siendo menor en capas inferiores. Teniendo este resultado, el modelo también permite evaluar alternativas. Así, cultivos de *P. vittata* podrían ser una alternativa factible para suelos con niveles de contaminación más elevados. Por el otro lado, la remediación de suelos como los de la zona de estudio podría beneficiarse del uso de especies más sensibles al arsénico.

Cabe destacar que muchos factores quedaron fuera de los alcances del trabajo. Uno de ellos es el uso de fertilizantes. Si bien esto puede mejorar las condiciones del cultivo, provocando una mayor biomasa para la remoción de metales, puede tener consecuencias negativas. El uso de fertilizantes, sumado a la infiltración, está asociado a la contaminación de aguas subterráneas y eutrofización [157, 158]. Además, agregar compuestos químicos al suelo puede alterar las dinámicas del metal, perjudicando su disponibilidad o absorción.

Para finalizar, otro factor relevante para la evaluación es la presencia de varios contaminantes. El modelo se enfoca en las dinámicas de un solo metal, mientras que en Quintero-Puchuncaví los suelos tienen concentraciones altas de otros metales como cobre o plomo [85], que podrían ser extraídos por especies cuya respuesta a la contaminación sea la acumulación. Así, la fitorremediación tiene el potencial de ser una técnica de remoción de múltiples metales en simultáneo, ofreciendo una ventaja por sobre técnicas de alta eficiencia, pero específicas para cada contaminante, como las químicas. La evaluación de esta posibilidad requerirá el estudio exhaustivo de especies acumuladoras en ambientes contaminados por múltiples metales.

Capítulo 8

Conclusiones

Se evalúan los efectos ambientales a largo plazo de la fitorremediación como método de recuperación de suelos con arsénico mediante la aplicación de un modelo. Este incorpora la fitorremediación como parte de un ecosistema y considera los procesos físicos, químicos y biológicos que tienen lugar en él. El modelo se encuentra parcialmente validado y sigue las dinámicas del arsénico en cuatro dominios, utilizando la zona Quintero-Puchuncaví como caso de estudio. Se simulan dos casos: Caso base y Caso fitorremediación.

El Caso base muestra lo que sucede en el terreno simulado durante 15 años si no se toman medidas para descontaminarlo. Se muestra que el suelo conserva su contenido de arsénico actual, sin alterar su distribución entre fases, mientras que la fauna acumula metal en su organismo hasta alcanzar un estado estacionario más alto que el contenido de arsénico original. Así, de no remediarse el terreno, los riesgos asociados a la contaminación de suelos con metales pesados en Quintero-Puchuncaví seguirán igual de vigentes que al momento de iniciar la simulación.

Por su parte, el Caso fitorremediación incluye un cultivo de *P. vittata* para extraer arsénico del suelo. El resultado muestra que el cultivo acumula 2710,65 [mg/kg_{fw}] de arsénico en hojas y 106,31 [mg/kg_{fw}] en raíces y rizomas, lo que no representa contenidos perjudiciales de metal para *P. vittata*. El cultivo genera 9,63 [ton] de biomasa, que requieren 141,14 [m³] para su disposición final. Alternativamente, se pueden utilizar cerca de 1.263.000 [MJ] para reducirlo a 14,62 [m³] y obtener 2,6 [ton] de gas para producir energía.

En el Caso fitorremediación, el contenido de arsénico del suelo disminuye entre un 9,4% y un 0,43%, según la masa de raíces disponible en cada capa. El cultivo es responsable de un 71,6% de esta remoción. Estos resultados están sujetos a que la concentración de arsénico en el agua de riego no supere los 14 [mg/m³]. Superado este valor, el arsénico ingresado por la irrigación aumenta el contenido de metal del suelo y anula los efectos de la fitorremediación. Esto es particularmente relevante considerando que el límite legal es de 100 [mg/m³].

En cuanto a la fauna, las lombrices se ven beneficiadas por la disminución del arsénico en el suelo, bajando un 9,4% su concentración respecto al Caso base. Por el contrario, los vertebrados se ven expuestos a contenidos de arsénico cada vez más altos en su dieta. Aves y ratones alcanzan niveles de arsénico de 20,57 y 38,66 [mg/kg] respectivamente. Si bien representan menos del 5% de la remoción de arsénico, los resultados indican que un cultivo

hiperacumulador pondrá en peligro a los herbívoros locales. Así, es necesario implementar medidas que reduzcan la exposición arsénico. En particular se sugiere que se realicen varios cultivos: realizar 5 cultivos en 15 años reduce a 4,26 y 6,41 [mg/kg] el arsénico en aves y ratones, probando el potencial de la idea para reducir su exposición a metales pesados.

El Caso fitorremediación también señala que la infiltración es un obstáculo para la remediación. En condiciones normales de riego para la zona, la infiltración representa cerca del 25 % del arsénico removido. Se propone cambiar la eficiencia de riego como solución. Los resultados indican que un método de riego más eficiente, como el goteo, reducen las pérdidas por infiltración a menos de un 2 % y bajan el consumo de agua en un 72 %.

En cuanto a rendimiento, el cultivo tiene tasas de extracción similares a lo reportado en literatura para experimentos de campo. Sin embargo, esto no permite alcanzar los niveles de arsénico base de la zona en 15 años. Los análisis de sensibilidad realizados indican que la elección del terreno a fitorremediar y la especie a utilizar debe considerar la sensibilidad de la planta al metal en relación al contenido del mismo en el suelo. Por otro lado, no se puede establecer una comparación directa de su eficiencia con otros resultados reportados en la literatura. Esto se debe a una falta de estandarización de los resultados, que hace la información difícil de comparar.

Esto, sumado a la falta de estudios relacionados al arsénico y sus interacciones con el ecosistema, son las principales dificultades del trabajo realizado. Las consecuencias de esta falta de información y estandarización son que no se pueda validar el modelo en su totalidad y que no se pueda calificar el rendimiento del cultivo de manera clara. Así, una proyección del trabajo es su validación completa. Esto otorgaría credibilidad al modelo y permitirá su aplicación en distintos contextos. Para esto se necesitarían mediciones en la zona de estudio, involucrando los dominios del suelo, cultivo y fauna.

La aplicación del modelo permite evaluar la fitorremediación como método de recuperación de suelos contaminados. Este identifica los distintos ámbitos en los que la fitorremediación impacta el ecosistema y estima las consecuencias indeseadas del uso de plantas como estrategia de remediación. Así, entrega una visión más completa de la efectividad de la técnica y las salidas de arsénico a otros espacios del sistema, información valiosa para la toma de decisiones.

Adicionalmente, el modelo puede expandirse para incluir el efecto de los fertilizantes. El uso de fertilizantes representa un *trade off* entre el crecimiento del cultivo y el riesgo ambiental. Conocer y comprender las consecuencias de su uso brindará información valiosa al momento de diseñar e implementar el cultivo.

Finalmente, incorporar la existencia de otros metales en el modelo permitiría observar interacciones que se omitieron en el presente trabajo. Además, proporcionaría una herramienta para estimar el potencial de la fitorremediación de múltiples metales en simultáneo. Esto podría convertirla en una técnica atractiva de remediación, compensando eficiencia con versatilidad.

Bibliografía

- [1] M. A. Ashraf *et al.* 2014. “Soil contamination, risk assessment and remediation.” En: *Environmental Risk Assessment of Soil Contamination*. M. C. Hernandez-Soriano, Ed. Rijeka: IntechOpen, 2014. ch. 1. [En línea] <https://doi.org/10.5772/57287>
- [2] European Environment Agency. 11 2014. “Soil contamination widespread in Europe.” [En línea] <https://www.eea.europa.eu/highlights/soil-contamination-widespread-in-europe> [Consulta 6 de mayo 2022].
- [3] P. B. Tchounwou *et al.* 2012. *Heavy Metal Toxicity and the Environment*. Basel: Springer Basel, 2012. pp. 133–164.
- [4] B. Wu *et al.* 2021. “Evaluation of phytoremediation potential of native dominant plants and spatial distribution of heavy metals in abandoned mining area in southwest china.” *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Vol. 220. p. 112368. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112368>
- [5] Noticias Ambientales. 2016. “Chile: Un estudio detectó contaminación por metales pesados en los suelos de tocopilla.” Noticias Ambientales. [En línea] <https://noticiasambientales.com/medio-ambiente/chile-un-estudio-detecto-contaminacion-por-metales-pesados-en-los-suelos-de-tocopilla/> [Consulta 7 de mayo 2022].
- [6] Minería Chilena. 05 2014. “Isp detecta metales pesados frente al puerto de antofagasta.” Minería Chilena. [En línea] <https://www.mch.cl/2014/05/05/isp-detecta-metales-pesados-frente-al-puerto-de-antofagasta/> [Consulta 7 de mayo 2022].
- [7] G. Castro y J. Valdés. 06 2012. “Concentración de metales pesados (Cu, Ni, Zn, Cd, Pb) en la biota y sedimentos de una playa artificial, en la bahía San Jorge 23°S, norte de Chile.” *Latin american journal of aquatic research*. Vol. 40. pp. 267 – 281.
- [8] A. M. Sancha y R. O’Ryan. 2008. *Managing Hazardous Pollutants in Chile: Arsenic*. New York, NY: Springer US, 2008. pp. 123–146. [En línea] https://doi.org/10.1007/978-0-387-78444-1_5
- [9] I. Cortés *et al.* 2015. “Metales pesados en muestras ambientales de la región de atacama. situación postaluviones.” *Revista de congreso: XIV congreso geológico chileno. La Serena*. pp. 302–305.
- [10] G. Montenegro *et al.* 05 2009. “Content of heavy metals in soils near a chilean copper mining tailing.” *Agrociencia*. Vol. 43. pp. 427 – 435.
- [11] G. Alcaino Concha. 2012. “Análisis y comparación de tecnologías de remediación para suelos contaminados con metales.” Tesis para optar al título de ingeniero civil químico e ingeniero civil en biotecnología. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile.

- [12] Pontificia Universidad Católica de Valparaíso. 2019. “Investigadores pucv analizan presencia de metales pesados en comunas de santiago utilizando hojas de árboles nativos.” PUCV. [En línea] <https://www.pucv.cl/pucv/noticias/destacadas/investigadores-pucv-analizan-presencia-de-metales-pesados-en-comunas-de> [Consulta 7 de mayo 2022].
- [13] S. Mader y M. Windelspecht. 2016. *Biology*, 12 ed. New York, McGraw-Hill Education, 2016.
- [14] C. Solar *et al.* 2012. “Presencia de altos niveles de arsénico en tejidos cardiovasculares de pacientes de áreas contaminadas en Chile.” *Revista chilena de cardiología*. Vol. 31. pp. 41 – 47. [En línea] <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-85602012000100006>
- [15] T. Upcraft y M. Guo. 2020. “Phytoremediation value chains and modeling.” En: *Sustainable Remediation of Contaminated Soil and Groundwater*. Elsevier, 2020. pp. 325–366.
- [16] R. A. Wuana y F. E. Okieimen. 2011. “Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation.” *ISRN Ecology*. Vol. 2011. pp. 1–20. [En línea] <https://doi.org/10.5402/2011/402647>
- [17] Y. Yan *et al.* 2018. “Application of iron-loaded activated carbon electrodes for electrokinetic remediation of chromium-contaminated soil in a three-dimensional electrode system.” *Scientific Reports*. Vol. 8. Nro. 1.
- [18] P. Singh *et al.* 2020. “Chapter 1 - bioremediation: a sustainable approach for management of environmental contaminants.” En: *Abatement of Environmental Pollutants*. P. Singh *et al.*, Eds. Elsevier, 2020. pp. 1–23. [En línea] <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818095-2.00001-1>
- [19] A. Yan *et al.* 2020. “Phytoremediation: A promising approach for revegetation of heavy metal-polluted land.” *Frontiers in Plant Science*. Vol. 11. Nro. 359. [En línea] <https://doi.org/10.3389/fpls.2020.00359>
- [20] W. van Tilborg. 2004. “Non-ferrous metals balances in agricultural soils.” [En línea] [10.13140/RG.2.2.23312.35845](https://doi.org/10.13140/RG.2.2.23312.35845)
- [21] L. Bonten *et al.* 2008. “Contribution of heavy metal leaching from agricultural soils to surface water loads.” *Environmental Forensics*. Vol. 9. Nro. 2-3. pp. 252–257.
- [22] Z. Liu y K.-Q. Tran. 2021. “A review on disposal and utilization of phytoremediation plants containing heavy metals.” *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Vol. 226. p. 112821. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112821> [Consulta 9 de mayo 2022].
- [23] A. Sas-Nowosielska *et al.* 2004. “Phytoextraction crop disposal—an unsolved problem.” *Environmental Pollution*. Vol. 128. Nro. 3. pp. 373–379. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2003.09.012> [Consulta 9 de mayo 2022].
- [24] M. Mohanty. 2016. “Post-harvest management of phytoremediation technology.” *Journal of Environmental and Analytical Toxicology*. Vol. 6. Nro. 5. pp. 1–8.
- [25] G. Valenzuela-Venegas *et al.* 2020. “Design of sustainable and resilient eco-industrial parks: Planning the flows integration network through multi-objective optimization.” *Journal of Cleaner Production*. Vol. 243. pp. 118–610. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118610>

- [26] D. Gormaz-Cuevas *et al.* 2021. “A multi-objective optimization model to plan city-scale water systems with economic and environmental objectives: A case study in santiago, chile.” *Journal of Cleaner Production*. Vol. 279. p. 123737. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123737>
- [27] D. H. Moon y D. Dermatas. 2007. “Arsenic and lead release from fly ash stabilized/solidified soils under modified semi-dynamic leaching conditions.” *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 141. Nro. 2. pp. 388–394. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.085>
- [28] W. H. Organization *et al.* 1996. “Trace elements in human nutrition and health.” p. Prepared in collaboration with the Food and Agriculture Organization of the United Nations and the International Atomic Energy Agency.
- [29] B. Hu *et al.* 2020. “Modelling bioaccumulation of heavy metals in soil-crop ecosystems and identifying its controlling factors using machine learning.” *Environmental Pollution*. Vol. 262. p. 114308. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114308>
- [30] X. Gong *et al.* 2018. “Pyrolysis and reutilization of plant residues after phytoremediation of heavy metals contaminated sediments: For heavy metals stabilization and dye adsorption.” *Bioresource Technology*. Vol. 253. pp. 64–71. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.018> [Consulta 9 de mayo 2022].
- [31] N. C. for Biotechnology Information. 2022. “Pubchem element summary for atomicnumber 33, arsenic.” pubchem.ncbi.nlm.nih.gov. [En línea] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/Arsenic>
- [32] N. C. for Biotechnology Information. 2019. “Pubchem compound summary for cid 5359596, arsenic.” @pubchem. [En línea] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Arsenic>
- [33] C. Mateo *et al.* 2019. “Arsenic phytoremediation: Finally a feasible approach in the near future.” En: *Environmental Chemistry and Recent Pollution Control Approaches*. H. Saldarriaga-Noreña *et al.*, Eds. Rijeka: IntechOpen, 2019. ch. 11. [En línea] <https://doi.org/10.5772/intechopen.88207>
- [34] J.-Y. Chung *et al.* 09 2014. “Environmental source of arsenic exposure.” *Journal of Preventive Medicine and Public Health*. Vol. 47. Nro. 5. pp. 253–257. [En línea] <https://doi.org/10.3961%2Fjpmph.14.036>
- [35] A. M. Sancha *et al.* 1995. “Exposure to arsenic of the atacameño population in northern chile.” *IAHS Proceedings and Reports*. pp. 141–145.
- [36] A. M. Sancha *et al.* 1997. “Exposición al arsénico de la población atacameña.” *El Altiplano. Ciencia y conciencia en los Andes*. pp. 141–145.
- [37] S. Parra *et al.* 2014. “Distribution of trace elements in particle size fractions for contaminated soils by a copper smelting from different zones of the puchuncaví valley (chile).” *Chemosphere*. Vol. 111. pp. 513–521. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.127>
- [38] R. Ginocchio. 2000. “Effects of a copper smelter on a grassland community in the puchuncaví valley, chile.” *Chemosphere*. Vol. 41. Nro. 1. pp. 15–23. [En línea] [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00385-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00385-9)
- [39] R. Ginocchio *et al.* 2004. “Micro-spatial variation of soil metal pollution and plant

- recruitment near a copper smelter in central chile.” *Environmental Pollution*. Vol. 127. Nro. 3. pp. 343–352. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2003.08.020>
- [40] A. Sancha Fernández *et al.* 1997. *Proyecto Fondef 2-24 : protección de la competitividad de los productos mineros de Chile : antecedentes y criterios para la regulación ambiental del arsénico*. Santiago: Universidad de Chile, 1997.
- [41] A. Sancha Fernández *et al.* 2004. *The environmental regulation of toxic substances: the case of arsenic in Chile*. Santiago: Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, 2004.
- [42] J. Cantallop. 2017. “Copper concentrates: Smelting technologies update and cucons market.” Cochilco, Ministerio de Minería, Chile. [En línea] <https://www.cochilco.cl/Presentaciones%20Inglis/Copper%20Concentrates%202017.pdf>
- [43] Dongying Fangyuan Nonferrous Metals Co. 2018. “Treatment of arsenic in copper smelting.” [En línea] <https://www.jogmec.go.jp/content/300358439.pdf>
- [44] H. Zhou *et al.* 2021. “Formation mechanism of arsenic-containing dust in the flue gas cleaning process of flash copper pyrometallurgy: A quantitative identification of arsenic speciation.” *Chemical Engineering Journal*. Vol. 423. p. 130193. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130193>
- [45] V. Montenegro *et al.* 2013. “Recirculation of high arsenic content copper smelting dust to smelting and converting processes.” *Minerals Engineering*. Vol. 49. pp. 184–189. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.03.020>
- [46] M. Lim *et al.* 2009. “Leachability of arsenic and heavy metals from mine tailings of abandoned metal mines.” *International Journal of Environmental Research and Public Health*. Vol. 6. Nro. 11. p. 2865–2879.
- [47] G. Polshyna. 2003. “Transformation of arsenic oxyanions in bacterial and model systems.” Tesis para el grado de master. Bayer School of Natural and Environmental Sciences, Duquesne University.
- [48] M. de Puchuncaví. 2020. “Ubicación geográfica.” www.munipuchuncavi.cl. [En línea] <https://www.munipuchuncavi.cl/ubicacion.php>
- [49] C. Carvajal. 2021. “Ilustre municipalidad de quintero.” Municipalidad de Quintero. [En línea] <https://www.muniquintero.cl/index.php/historia-de-quintero-2022/>
- [50] M. de Puchuncaví. 2020. “Antecedentes históricos.” www.munipuchuncavi.cl. [En línea] <https://www.munipuchuncavi.cl/historia.php>
- [51] S. I. de Información Territorial. 2021. “Buscador estadístico - siit.” Biblioteca del Congreso Nacional. [En línea] <https://www.bcn.cl/siit/estadisticasterritoriales//resultados-consulta?id=181285>
- [52] J. Correa. 2012. “Complejo industrial ventanas: Exclusión de la ciudadanía y problemas de gobernabilidad. el caso “campiche” entre lo legal y lo legítimo.” *Justicia Ambiental*. Nro. 4. pp. 121–136. [En línea] <http://www.revistajusticiaambiental.cl/2018/04/23/numero-4/>
- [53] E. M. Emol. 06 2022. “El mapa de las empresas que operan en la zona industrial de quintero-puchuncaví | emol.com.” Emol. [En línea] <https://www.emol.com/noticias/Nacional/2022/06/20/1064601/mapa-empresas-industrias-quintero-puchuncavi.html>

- [54] E. Vivanco. 07 2022. “Zonas de sacrificio en Chile: Quintero-puchuncaví, coronel, mejillones, tocopilla y huasco: Componente industrial y salud de la población.” Biblioteca del Congreso Nacional. [En línea] https://obtienearchivo.bcn.cl/obtienearchivo?id=repositorio/10221/33401/1/BCN_Zonas_de_sacrificio_en_Chile_2022_FINAL.pdf
- [55] G. Sandoval y D. Astudillo. 08 2018. “Quintero y puchuncaví: la zona de sacrificio.” La Tercera. [En línea] <https://www.latercera.com/nacional/noticia/quintero-puchuncavi-la-zona-sacrificio/295044/>
- [56] M. Contreras *et al.* 11 2013. “Análisis de riesgo ecológico por sustancias potencialmente contaminantes en el aire, suelo y agua, en las comunas de Concón, Quintero y Puchuncaví.” [En línea] https://sqi.mma.gob.cl/wp-content/uploads/2018/07/E4-Estudio-Riesgo-Ecologico-Quintero_Puchuncavi.pdf
- [57] P. Tume *et al.* 2020. “The influence of the industrial area on the pollution outside its borders: a case study from Quintero and Puchuncavi districts, Chile.” *Environmental Geochemistry and Health*. Vol. 42. p. 2557–2572. [En línea] <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00423-2>
- [58] F. Rueda-Holgado *et al.* 2016. “Temporal and spatial variation of trace elements in atmospheric deposition around the industrial area of Puchuncaví-Ventanas (Chile) and its influence on exceedances of lead and cadmium critical loads in soils.” *Chemosphere*. Vol. 144. pp. 1788–1796. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.079>
- [59] Mesa de noticias de El Mostrador. 03 2023. “Cámara baja despacha ley que regula el cierre de fundición de ventanas.” La Tercera. [En línea] <https://www.elmostrador.cl/dia/2023/03/08/camara-baja-despacha-ley-que-regula-el-cierre-de-fundicion-de-ventanas/>
- [60] Mesa de noticias de El Mostrador. 05 2023. “Primera fase del cierre de fundición ventanas comenzará el próximo 31 de mayo.” La Tercera. [En línea] <https://www.elmostrador.cl/noticias/pais/2023/05/24/primera-fase-del-cierre-de-fundicion-ventanas-comenzara-el-proximo-31-de-mayo/>
- [61] N. Arellano. 01 2017. “Arsénico sobre puchuncaví: metabolismo de la minería y sufrimiento ambiental.” *Revista Iberoamericana de Viticultura, Agroindustria y Ruralidad (Rivar)*. Vol. 10. Nro. 10. pp. 71–91.
- [62] CODELCO. 2011. “Emisiones atmosféricas.” Codelco.com. [En línea] https://www.codelco.com/emisiones-atmosfericas/prontus_codelco/2011-02-15/195310.html
- [63] CODELCO. 2022. “Memoria integrada 2022.” [En línea] https://www.codelco.com/prontus_codelco/site/docs/20230418/20230418104108/memoriacodelco_sustentabilidad.pdf
- [64] CODELCO. 2012. “Reporte de sustentabilidad 2012.” [En línea] https://www.codelco.com/reporte2012/site/artic/20130508/asocfile/20130508212659/reporte_2012_imp02.pdf
- [65] Codelco. 2015. “Reporte de sustentabilidad 2015.” [En línea] https://www.codelco.com/prontus_codelco/site/artic/20160407/asocfile/20160407123110/reporte_sustentabilidad_codelco_2015.pdf
- [66] CODELCO. 2018. “Reporte de sustentabilidad 2018.” [En línea] https://www.codelco.com/prontus_codelco/site/docs/20180407/20180407104108/memoriacodelco_sustentabilidad_2018.pdf

[//www.codelco.com/prontus_codelco/site/artic/20190805/asocfile/20190805110519/reporte_sustentabilidad_2018_codelco.pdf](http://www.codelco.com/prontus_codelco/site/artic/20190805/asocfile/20190805110519/reporte_sustentabilidad_2018_codelco.pdf)

- [67] E. Salinas y C. Pastore. 2018. “Informe técnico de fiscalización ambiental: Examen de información, fundición ventanas.” [En línea] <http://snifa.sma.gob.cl/v2/General/Descargar/1104193425>
- [68] Ministerio Secretaría General de la Presidencia, Chile. 06 1999. “Decreto 165 - Establece norma de emision para la regulacion del contaminante arsenico emitido al aire.” Biblioteca del Congreso Nacional. [En línea] <https://www.bcn.cl/leychile/navegar?i=137269&f=2009-01-01>
- [69] Ministerio de Medio Ambiente, Chile. 12 2013. “Decreto 28 - Establece norma de emisión para fundiciones de cobre y fuentes emisoras de arsénico.” Biblioteca del Congreso Nacional. [En línea] <https://www.bcn.cl/leychile/navegar?idNorma=1057059&id=>
- [70] Instituto de Salud Pública, Ministerio de Salud, Chile. 2010. “Método CH-29: determinación de emisión de metales desde fuentes estacionarias.” ISPCH. [En línea] <https://www.ispch.gob.cl/salud-de-los-trabajadores/publicaciones-de-referencia/metodos-de-evaluacion-de-contaminantes-atmosfericos-2/>
- [71] CODELCO. 2010. “Reporte de sustentabilidad 2010.” [En línea] https://www.codelco.com/prontus_codelco/site/artic/20160311/asocfile/20160311171608/reporte_codelco_2010.pdf
- [72] A. Chávez. 08 2011. “Las omisiones de codelco ventanas sobre la crisis que afectó a los niños de la greda.” La Tercera. [En línea] <https://www.ciperchile.cl/2011/08/05/las-omisiones-de-codelco-ventanas-sobre-la-crisis-que-afecto-de-los-ninos-de-la-greda/>
- [73] M. Fajardo y E. A. Ulloa. 06 2022. “El historial medioambiental de la fundición de ventanas: un ejemplo del fracaso de normas y parches.” El mostrador. [En línea] <https://www.elmostrador.cl/cultura/2022/06/23/el-historial-medioambiental-de-la-fundicion-de-ventanas-un-ejemplo-del-fracaso-de-normas-y-remaches/>
- [74] F. Rueda-Holgado *et al.* 2014. “Fractionation of trace elements in total atmospheric deposition by filtrating-bulk passive sampling.” *Talanta*. Vol. 125. pp. 125–130. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.02.019>
- [75] Servicio de Evaluación Ambiental, Chile. 2012. “Informe consolidado de la evaluación de impacto ambiental de la declaración de impacto ambiental del proyecto "Mejoramiento agua potable rural Ventana Alto".” Ministerio de Obras Públicas. [En línea] <https://infirma.sea.gob.cl/DocumentosSEA/MostrarDocumento?docId=c2/40/5d2e717483a6ba8f33ef6f43dbf0483bb85c>
- [76] M. Dirección General de Aguas. 2020. “Atlas calidad del agua: Chile 2020.” [En línea] <https://snia.mop.gob.cl/repositoriodga/handle/20.500.13000/7381>
- [77] Departamento de Conservación y Protección de Recursos Hídricos. 2017. “Seguimiento de la calidad del agua subterránea – Pozos APR v región de Valparaíso.” [En línea] <https://snia.mop.gob.cl/sad/CQA5734.pdf>
- [78] Dirección General de Aguas. 2018. “Monitoreo calidad de aguas subterráneas APR, sector Quinteros y Puchuncaví, Región de Valparaíso.” [En línea] <https://bibliotecadigital.ciren.cl/handle/20.500.13082/32399>
- [79] Dirección General de Aguas y Departamento de Conservación y Protección de

- Recursos Hídricos. 2016. “Diagnóstico de la calidad de aguas subterráneas de la región de Valparaíso.” [En línea] <https://snia.mop.gob.cl/repositoriodga/handle/20.500.13000/6827>
- [80] M. Dirección General de Aguas. 2019. “Mapa hidroquímico de Chile. Informe final.” [En línea] <https://snia.mop.gob.cl/sad/CQA5868.pdf>
- [81] Dirección General de Aguas y Departamento de Conservación y Protección de Recursos Hídricos. 2019. “Seguimiento de la calidad del agua subterránea en pozos APR - Período 2019.” [En línea] <https://snia.mop.gob.cl/repositoriodga/handle/20.500.13000/125462>
- [82] J. Pizarro *et al.* 2010. “Heavy metals in northern chilean rivers: Spatial variation and temporal trends.” *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 181. Nro. 1. pp. 747–754. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.076>
- [83] Instituto Nacional de Normalización. 1987. “Norma chilena 1333 requisitos de calidad del agua para diferentes usos.” [En línea] https://ciperchile.cl/pdfs/11-2013/norovirus/NCh1333-1978_Mod-1987.pdf
- [84] Instituto Nacional de Normalización. 2005. “Norma chilena 409/1 Agua potable - Parte 1 - Requisitos.” [En línea] <https://ciperchile.cl/pdfs/11-2013/norovirus/NCh409.pdf>
- [85] J. Tapia-Gatica *et al.* 3 2020. “Advanced determination of the spatial gradient of human health risk and ecological risk from exposure to as, cu, pb, and zn in soils near the ventanas industrial complex (puchuncaví, chile).” *Environmental Pollution*. Vol. 258.
- [86] Proyectos Geo Sustentables, Chile y Ministerio del Medio Ambiente, Chile. 06 2015. “Informe final: Muestreo de suelos para las comunas de Quintero y Puchuncaví, Región de Valparaíso.”
- [87] E. Madrid *et al.* 02 2022. “Arsenic concentration in topsoil of central chile is associated with aberrant methylation of p53 gene in human blood cells: a cross-sectional study.” *Environmental Science and Pollution Research*. Vol. 29. Nro. 32. pp. 48 250–48 259.
- [88] A. Neaman y C. Yáñez. 12 2021. “Phytoremediation of soils contaminated by copper smelting in Chile: Results of a decade of research.” *Eurasian Soil Science*. Vol. 54. Nro. 12. pp. 1967–1974.
- [89] S. González M. y R. Ite D. 1992. “Acumulación metálica en suelos del área bajo influencia de las chimeneas industriales de ventanas (provincia valparaiso, quinta región).” *Inia.cl*. Vol. 52. Nro. 2. pp. 214–219. [En línea] <https://biblioteca.inia.cl/handle/20.500.14001/30559>
- [90] B. S. Farmaha *et al.* 2015. *Irrigation and Nitrogen Management*. W. Kranz, Ed. Institute of Agriculture and Natural Resources at the University of Nebraska, 2015. [En línea] <https://extensionpublications.unl.edu/assets/pdf/ec2008.pdf>
- [91] J. M. Gisbert *et al.* 2010. “La textura de un suelo.” Departamento de Producción Vegetal, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos, Universidad Politécnica de Valencia. [En línea] <https://riunet.upv.es/handle/10251/7775>
- [92] J. M. Moreno-Maroto y J. Alonso-Azcárate. 2022. “Evaluation of the usda soil texture triangle through atterberg limits and an alternative classification system.” *Applied Clay Science*. Vol. 229. p. 106689. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106689>
- [93] V. Cárcamo Azócar. 2010. “Evaluación de la eficacia de diferentes enmiendas en la

rehabilitación de suelos ácidos y contaminados con metales y metaloides en el valle del Puchuncaví, región de Valparaíso.” Tesis para optar al título de Agrónoma. Facultad de Ciencias Agronómicas, Universidad de Chile.

- [94] M. I. González. 2017. “Mejoramiento de la fitoextracción en plantas nativas en suelos contaminados por actividades mineras en puchuncaví y quintero.” Tesis doctoral del programa Geografía, planificación territorial i gestión ambiental. Facultat de Geografia i Història, Universitat de Barcelona.
- [95] E. Salgado *et al.* 2014. “Informe final: Evaluación de riesgos para la salud de las personas y biota terrestre por la presencia de contaminantes, en el área de influencia industrial y energética de las comunas de concón, quintero y puchuncaví.” [En línea] https://www.munipuchuncavi.cl/2.0/sitio10/medioambiente/estudios/articles-55902_InformeFinal608897_21LP12_PUCV.pdf
- [96] C. Ulriksen *et al.* Sep. 2012. “Lime and compost promote plant re-colonization of metal-polluted, acidic soils.” *International Journal of Phytoremediation*. Vol. 14. Nro. 8. pp. 820–833.
- [97] M. D. de Menezes *et al.* 2020. “Modeling arsenic content in brazilian soils: What is relevant?” *Science of The Total Environment*. Vol. 712. pp. 136–511. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136511>
- [98] J. Bundschuh *et al.* 2021. “Arsenic in latin america: New findings on source, mobilization and mobility in human environments in 20 countries based on decadal research 2010-2020.” *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. Vol. 51. Nro. 16. pp. 1727–1865. [En línea] <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1770527>
- [99] E. Smith *et al.* 1998. “Arsenic in the soil environment: A review.” *Advances in Agronomy*. Vol. 64. pp. 149–195.
- [100] R. Devesa-Rey *et al.* 06 2008. “Fractionation and bioavailability of arsenic in the bed sediments of the anllóns river (nw spain).” *Water, Air, and Soil Pollution*. Vol. 195. pp. 189–199. [En línea] <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9739-3>
- [101] I. DeGregori *et al.* 2004. “Extractable copper, arsenic and antimony by edta solution from agricultural chilean soils and its transfer to alfalfa plants (*medicago sativa* l.)” *J. Environ. Monit.* Vol. 6. Nro. 1. pp. 38–47. [En línea] <http://dx.doi.org/10.1039/B304840C>
- [102] T. M. Clancy *et al.* 09 2013. “Arsenic waste management: A critical review of testing and disposal of arsenic-bearing solid wastes generated during arsenic removal from drinking water.” *Environmental Science & Technology*. Vol. 47. Nro. 19. pp. 10 799–10 812. [En línea] <https://doi.org/10.1021/es401749b> [Consulta 9 de mayo 2022].
- [103] L. Yang y R. J. Donahoe. 2007. “The form, distribution and mobility of arsenic in soils contaminated by arsenic trioxide, at sites in southeast usa.” *Applied Geochemistry*. Vol. 22. Nro. 2. pp. 320–341. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.11.005>
- [104] J. Du *et al.* 2019. “Research on thermal disposal of phytoremediation plant waste: Stability of potentially toxic metals (ptms) and oxidation resistance of biochars.” *Process Safety and Environmental Protection*. Vol. 125. pp. 260–268. [En línea]

<https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.03.035>

- [105] W. J. Fitz *et al.* 10 2003. “Rhizosphere characteristics of the arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. and monitoring of phytoremoval efficiency.” *Environmental Science & Technology*. Vol. 37. Nro. 21. pp. 5008–5014. [En línea] <https://doi.org/10.1021/es0300214>
- [106] A. Fathi-Gerdelidani *et al.* 2021. “Kinetics of arsenic release from naturally contaminated soils at half saturation moisture by various extractants.” *Environmental Research*. Vol. 194. p. 110658. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110658>
- [107] H. Zhang y H. M. Selim. 07 2005. “Kinetics of arsenate adsorption-desorption in soils.” *Environmental Science & Technology*. Vol. 39. Nro. 16. pp. 6101–6108. [En línea] <https://doi.org/abs/10.1021/es050334u>
- [108] E. Moreno-Jiménez *et al.* 2012. *The Fate of Arsenic in Soil-Plant Systems*. New York, NY: Springer New York, 2012. pp. 1–37. [En línea] https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1463-6_1
- [109] S. Fendorf *et al.* 2009. “Arsenic chemistry in soils and sediments.” [En línea] <https://www.osti.gov/biblio/982839>
- [110] K. Zoroufchi Benis *et al.* 2021. “Enhanced arsenate removal by Fe-impregnated canola straw: assessment of XANES solid-phase speciation, impacts of solution properties, sorption mechanisms, and evolutionary polynomial regression (EPR) models.” *Environmental Science and Pollution Research*. Vol. 28. p. 12659–12676. [En línea] <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11140-0>
- [111] C. M. McCann *et al.* 2018. “In situ arsenic oxidation and sorption by a Fe-Mn binary oxide waste in soil.” *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 342. pp. 724–731. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.08.066>
- [112] C.-K. Chen *et al.* 2021. “Specifically designed magnetic biochar from waste wood for arsenic removal.” *Sustainable Environment Research*. Vol. 31. Nro. 29. [En línea] <https://doi.org/10.1186/s42834-021-00100-z>
- [113] Z. Cheng *et al.* 2016. “Adsorption, oxidation, and reduction behavior of arsenic in the removal of aqueous As(III) by mesoporous Fe/Al bimetallic particles.” *Water Research*. Vol. 96. pp. 22–31. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.020>
- [114] H. M. Selim. 03 2011. *Dynamics and Bioavailability of Heavy Metals in the Rootzone*. H. M. Selim, Ed. CRC Press, 03 2011.
- [115] D. Lumsdon *et al.* 2001. “Use of solid phase characterisation and chemical modelling for assessing the behaviour of arsenic in contaminated soils.” *Applied Geochemistry*. Vol. 16. Nro. 6. pp. 571–581. [En línea] [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(00\)00063-9](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(00)00063-9)
- [116] O. Sracek *et al.* 2004. “Behavior of arsenic and geochemical modeling of arsenic enrichment in aqueous environments.” *Applied Geochemistry*. Vol. 19. Nro. 2. pp. 169–180. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2003.09.005>
- [117] A. Carrillo-Chávez *et al.* 2014. “Geochemistry and mineralogy of mine-waste material from a “skarn-type” deposit in central Mexico: Modeling geochemical controls of metals in the surface environment.” *Journal of Geochemical Exploration*. Vol. 144. pp. 28–36. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.03.017>

- [118] W. T. Frankenberger. 2002. *Environmental chemistry of arsenic*. Marcel Dekker, 2002.
- [119] B. Cancès *et al.* 2005. “Xas evidence of as(v) association with iron oxyhydroxides in a contaminated soil at a former arsenical pesticide processing plant.” *Environmental Science & Technology*. Vol. 39. Nro. 24. pp. 9398–9405. [En línea] <https://doi.org/10.1021/es050920n>
- [120] Y. O. Zubair *et al.* 2020. “Insight into the mechanism of arsenic(iii/v) uptake on mesoporous zerovalent iron–magnetite nanocomposites: Adsorption and microscopic studies.” *ACS Applied Materials & Interfaces*. Vol. 12. Nro. 44. pp. 49 755–49 767. [En línea] <https://doi.org/10.1021/acsami.0c14088>
- [121] A. Violante y M. Pigna. 00 2008. “Sorptions-desorption processes of metals and metalloids in soil environments.” *Revista de la ciencia del suelo y nutrición vegetal*. Vol. 8. Nro. especial. pp. 95 – 101. [En línea] <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-27912008000400015>
- [122] X. ming Wan *et al.* 2013. “A comparison of arsenic accumulation and tolerance among four populations of pteris vittata from habitats with a gradient of arsenic concentration.” *Science of The Total Environment*. Vol. 442. pp. 143–151. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.10.056>
- [123] N. K. Niazi *et al.* 2016. *Phytoremediation of Arsenic-Contaminated Soils Using Arsenic Hyperaccumulating Ferns*. Springer International Publishing, 2016. pp. 521–545. [En línea] https://doi.org/10.1007/978-3-319-40148-5_19
- [124] E. B. da Silva *et al.* 2018. “Arsenic removal by as-hyperaccumulator pteris vittata from two contaminated soils: A 5-year study.” *Chemosphere*. Vol. 206. pp. 736–741. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.055>
- [125] A. Raj y N. Singh. 02 2015. “Phytoremediation of arsenic contaminated soil by arsenic accumulators: A three year study.” *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. Vol. 94. Nro. 3. pp. 308–313. [En línea] <https://doi.org/10.1007/s00128-015-1486-8>
- [126] D. A. Dzombak y F. Morel. 1990. *Surface complexation modeling : hydrous ferric oxide*. Wiley, 1990.
- [127] W. Jiang *et al.* 2005. “Adsorption of arsenate on soils. part 2: Modeling the relationship between adsorption capacity and soil physiochemical properties using 16 chinese soils.” *Environmental Pollution*. Vol. 138. Nro. 2. pp. 285–289. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.03.008>
- [128] X. Yang *et al.* 2012. “Solid-solution partitioning of arsenic (as) in the paddy soil profiles in chengdu plain, southwest china.” *Geoscience Frontiers*. Vol. 3. Nro. 6. pp. 901–909. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2012.03.006>
- [129] P. Verma *et al.* 2006. “Modeling rhizofiltration: heavy-metal uptake by plant roots.” *Environmental modeling & Assessment*. Vol. 11. p. 387–394. [En línea] <https://doi.org/10.1007/s10666-005-9039-x>
- [130] A. Neaman *et al.* 2012. “Effects of lime and compost on earthworm (eisenia fetida) reproduction in copper and arsenic contaminated soils from the puchuncaví valley, chile.” *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Vol. 80. pp. 386–392. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.04.013>

- [131] C. D. Seidou *et al.* 2022. “A Review of the Distribution Coefficient (Kd) of Some Selected Heavy Metals over the Last Decade (2012-2021).” *Journal of Geoscience and Environment Protection*. Vol. 10. pp. 199–242. [En línea] <https://doi.org/10.4236/gep.2022.108014>
- [132] D. L. Sparks. 2003. “5 - sorption phenomena on soils.” En: *Environmental Soil Chemistry (Second Edition)*, 2nd ed. D. L. Sparks, Ed. Burlington: Academic Press, 2003. pp. 133–186. [En línea] <https://doi.org/10.1016/B978-012656446-4/50005-0>
- [133] C. Brouwer *et al.* 1985. “Introduction to irrigation.” En: *Irrigation Water Management: Training Manual No. 1*. 1985. [En línea] <https://www.fao.org/3/r4082e/r4082e00.htm>
- [134] C. Zuñiga. 2014. “Calibración e interpretación de lecturas de sensores que determinan el contenido de agua en el suelo.” INIA. [En línea] <https://biblioteca.inia.cl/bitstream/handle/20.500.14001/4618/NR40423.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [135] M. Casanova *et al.* 12 2020. “Physical assessment of a Mollisol under agroecological management in the Quillota Valley, Mediterranean Central Chile.” *International journal of agriculture and natural resources*. Vol. 47. pp. 261 – 279. [En línea] <http://dx.doi.org/10.7764/ijanr.v47i3.2290>
- [136] Viña Santa Carolina. 2019. “Manual de riego: Herramientas agronómicas y soluciones tecnológicas para mejorar la eficiencia y el uso de agua para riego en productores de Vitis vinífera. Proyecto corfo 7pdt2-88872.” [En línea] <https://www.plataformaextension.cl/archivos/2020/11/MANUAL-DE-RIEGO.pdf>
- [137] F. Shaxson y R. Barber. 2005. “Optimización de la humedad del suelo para la producción vegetal: El significado de la porosidad del suelo.” En: *Boletín de suelos de la FAO 79*. 2005. [En línea] <https://www.fao.org/3/x0490s/x0490s00.htm>
- [138] C. de Investigación y Transferencia en Riego y Agroclimatología de la Universidad de Talca. 2012. “Cartilla de divulgación: Programación de riego en frambuesos.” [En línea] http://www.citrautalca.cl/proyectos/sigesh/wp-content/uploads/2012/03/Programacion_de_Riego_de_Frambuesos.pdf
- [139] R. G. Allen *et al.* 2006. “Evapotranspiración del cultivo. guía para la determinación de los requerimientos de agua de los cultivos.” En: *Estudio FAO Riego y Drenaje 56*. 2006. p. 322. [En línea] <https://www.fao.org/3/x0490s/x0490s00.htm>
- [140] C. Melillán. 2015. “Evapotranspiración de referencia: para la determinación de las demandas de riego en Chile.” *Ciren.cl*. [En línea] <https://bibliotecadigital.ciren.cl/handle/20.500.13082/26480>
- [141] C. N. de Riego. “Manual sistemas de riego y manejo hídrico de cultivos programa.” [En línea] <https://bibliotecadigital.ciren.cl/bitstream/handle/20.500.13082/32796/MANUAL.pdf?sequence=8&isAllowed=y>
- [142] J. Pokorny. 2019. “Evapotranspiration.” En: *Encyclopedia of Ecology (Second Edition)*, 2nd ed. B. Fath, Ed. Oxford: Elsevier, 2019. pp. 292–303. [En línea] <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.11182-0>
- [143] O. M. Mundial. Sin Fecha. “Lluvia.” [En línea] <https://cloudatlas.wmo.int/es/rain.html>
- [144] K. Rutledge *et al.* 2022. “Rain.” [education.nationalgeographic.org](https://education.nationalgeographic.org/resource/rain/). [En línea] <https://education.nationalgeographic.org/resource/rain/>

- [145] Dirección Meteorológica de Chile. Sin fecha. “Servicios climáticos.” [En línea] <https://climatologia.meteochile.gob.cl/> [Consulta 2 de enero 2023].
- [146] Centro de Información de Recursos Naturales. 2017. “Catastro frutícola: Principales resultados, Región de Valparaíso.” Ciren. [En línea] <https://www.odepa.gob.cl/wp-content/uploads/2016/12/Valparaiso.pdf>
- [147] ODEPA. Sin fecha. “Fichas de costo - odepa | oficina de estudios y políticas agrarias.” *ODEPA - Oficina de Estudios y Políticas Agrarias*. [En línea] <https://www.odepa.gob.cl/fichas-de-costos>
- [148] L. Yáñez. 2018. “Región de Valparaíso, informe regional 2018.” ODEPA. [En línea] <https://www.odepa.gob.cl/wp-content/uploads/2018/02/Valparaiso.pdf>
- [149] Oficina de Estudios y Políticas Agraria. 2010. “Análisis del mercado del agua de riego en Chile: una revisión crítica a través del caso de la Región de Valparaíso.” ODEPA. [En línea] https://www.odepa.gob.cl/odepaweb/servicios-informacion/publica/Analisis_agua_riego_Valparaiso.pdf
- [150] A. Antunez *et al.* 2009. “Nodo tecnológico de riego en el secano, fase ii.” *Boletín INIA*. Nro. 190. [En línea] <https://hdl.handle.net/20.500.14001/7272>
- [151] G. Saavedra *et al.* 2017. “Manual de producción de lechuga.” *Boletín INIA*. Nro. 374. [En línea] <https://hdl.handle.net/20.500.14001/6703>
- [152] T. W. Sammis *et al.* 1982. “Comparison of methods to estimate deep percolation rates.” *Journal of the American Water Resources Association*. Vol. 18. Nro. 3. pp. 465–470. [En línea] <https://doi.org/10.1111/j.1752-1688.1982.tb00013.x>
- [153] S. Mahapatra *et al.* 2020. “Assessing variability of infiltration characteristics and reliability of infiltration models in a tropical sub-humid region of India.” *Scientific Reports*. Vol. 10. [En línea] <https://doi.org/10.1038/s41598-020-58333-8>
- [154] W. L. McCabe *et al.* 2014. *Unit operations of chemical engineering*, 7 ed. Chennai McGraw-Hill Education (India) Private Limited, 2014.
- [155] D. W. Green y R. H. Perry. 2008. *Perry’s chemical engineers’ handbook*, 8 ed. McGraw-Hill, Cop, 2008.
- [156] R. Ayers y D. Westcot. 1985. *Water quality for agriculture*, 2nd ed. FAO, Rome, 1985. [En línea] <https://www.fao.org/3/T0234E/T0234E00.htm#TOC>
- [157] B.-L. Lin *et al.* 2001. “A modelling approach to global nitrate leaching caused by anthropogenic fertilisation.” *Water Research*. Vol. 35. Nro. 8. pp. 1961–1968. [En línea] [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00484-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00484-X)
- [158] S. R. Carpenter *et al.* 1998. “Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen.” *Ecological Applications*. Vol. 8. Nro. 3. pp. 559–568.
- [159] E. Baltrėnaitė *et al.* 2016. “Modelling the balance of metals in the amended soil for the case of atmosphere–plant–soil system.” *Environmental modeling & Assessment*. Vol. 21. p. 577–590. [En línea] <https://doi.org/10.1007/s10666-016-9505-7>
- [160] W. H. Burt. 08 1943. “Territoriality and Home Range Concepts as Applied to Mammals.” *Journal of Mammalogy*. Vol. 24. Nro. 3. pp. 346–352. [En línea] <https://doi.org/10.2307/1374834>
- [161] J. J. Alava. 2020. “Modeling the bioaccumulation and biomagnification potential of

- microplastics in a cetacean foodweb of the northeastern pacific: A prospective tool to assess the risk exposure to plastic particles.” *Frontiers in Marine Science*. Vol. 7. [En línea] <https://doi.org/10.3389/fmars.2020.566101>
- [162] J. J. Alava *et al.* 01 2016. “Food web bioaccumulation model for resident killer whales from the northeastern pacific ocean as a tool for the derivation of pbde-sediment quality guidelines.” *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. Vol. 70. Nro. 1. p. 155–168. [En línea] <https://doi.org/10.1007/s00244-015-0215-y>
- [163] R. Laskowski. 1991. “Are the top carnivores endangered by heavy metal biomagnification?” *Oikos*. Vol. 60. Nro. 3. pp. 387–390. [En línea] <http://www.jstor.org/stable/3545083>
- [164] S. N. Luoma y P. S. Rainbow. 02 2005. “Why is metal bioaccumulation so variable? biodynamics as a unifying concept.” *Environmental Science & Technology*. Vol. 39. Nro. 7. pp. 1921–1931. [En línea] <https://doi.org/10.1021/es048947e>
- [165] C. org. 2010. “Acantilados de la quirilluca: Sitio prioritario para la conservación de la biodiversidad.” *Guía del visitante*. [En línea] <https://repositorioambiental.mma.gob.cl/wp-content/uploads/2019/09/Gui%CC%81a-Acantilados-de-la-Quirilluca-1.pdf>
- [166] Erasustentable. 2017. “Gato güiña en puchuncaví: los hallazgos tras la instalación de un corredor biológico era sustentable.” *Erasustentable*. [En línea] <https://www.erasustentable.cl/2021/12/21/gato-guina-en-puchuncavi-los-hallazgos-tras-la-instalacion-de-un-corredor-biologico-era-sustentable/>
- [167] Fundación Chilco y Real Jardín Botánico de Edimburgo. Sin fecha. “Hábitat: Matorral costero.” Real Jardín Botánico de Edimburgo. [En línea] <https://chileanendemics.rbge.org.uk/es/habitats/coastal-matorral>
- [168] Secretaría Técnica Reglamento de Clasificación de Especies Silvestres, Chile. 2010. “Ficha resumen de especie: Pseudalopex griseus.” CONAMA. [En línea] https://clasificacionespecies.mma.gob.cl/wp-content/uploads/2019/10/Pseudalopex_griseus_P05_R5-9_RCE.pdf
- [169] Universidad de Concepción. 2015. “Ficha resumen de especie: Philodryas chamissonis.” Secretaría Técnica Reglamento de Clasificación de Especies Silvestres, Chile. [En línea] https://clasificacionespecies.mma.gob.cl/wp-content/uploads/2019/10/Philodryas_chamissonis_12RCE_FIN.pdf
- [170] Secretaría Técnica Reglamento de Clasificación de Especies Silvestres, Chile. 2010. “Ficha resumen de especie: Leopardus guigna.” [En línea] https://clasificacionespecies.mma.gob.cl/wp-content/uploads/2019/10/Leopardus_guigna_P07.pdf
- [171] Álvaro Jaramillo *et al.* 2003. *Field Guide to the Birds of Chile*. Christopher Helm, Londres, 2003.
- [172] J. Mella. 2005. *Guía de Campo Reptiles de Chile: Zona Central*. A. Peñaloza *et al.*, Eds. Ediciones del Centro de Ecología Aplicada Ltda., 2005.
- [173] Centros de Estudios Agrarios Valdivia. 2015. “Ficha resumen de especie: Spalacopus cyanus.” Secretaría Técnica Reglamento de Clasificación de Especies Silvestres, Chile. [En línea] https://clasificacionespecies.mma.gob.cl/wp-content/uploads/2019/10/Spalacopus_cyanus_12RCE_FIN.pdf
- [174] J. Celis-Diez *et al.* 2011. *Fauna de los bosques templados de Chile. Guía de campo de*

- los vertebrados terrestres*. Ed. Corporación Chilena de la Madera, Concepción, Chile., 2011.
- [175] Servicio Agrícola Ganadero. 2021. “Yaca, *Thylamys elegans*.” SAG, Chile. [En línea] <https://www.sag.gob.cl/content/ficha-yaca>
- [176] C. Donoso *et al.* 2014. *Ecología Forestal: Bases para el Manejo Sustentable y Conservación de los Bosques Nativos de Chile*. Universidad Austral de Chile, 2014.
- [177] R. Briones *et al.* 2012. *Guía de campo: Insectos de Chile nativos, introducidos y con problemas de conservación*. Corporación Chilena de la Madera, Concepción, Chile., 2012.
- [178] G. Selles *et al.* 2006. “Lombrices de tierra como agentes mejoradores de las propiedades físicas del suelo en huertos frutales.” *Boletín INIA*. Nro. 140. [En línea] <https://biblioteca.inia.cl/handle/20.500.14001/7066>
- [179] L. Peña y A. Ugarte. 2006. *Las mariposas de Chile*. Editorial Universitaria S.A., Santiago, Chile., 2006.
- [180] R. Eisler. 1988. “Report 12: Arsenic hazards to fish, wildlife, and invertebrates: A synoptic review.” Contaminant Hazrd Reviews. U.S. Department of the Interior, Fish and Wildlife Service. [En línea] <https://pubs.er.usgs.gov/publication/5200037>
- [181] L. Einoder *et al.* 2018. “Metal and isotope analysis of bird feathers in a contaminated estuary reveals bioaccumulation, biomagnification, and potential toxic effects.” *Arch Environ Contam Toxicol*. Vol. 75. Nro. 1. pp. 96–110. [En línea] <https://doi.org/10.1007/s00244-018-0532-z>
- [182] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (US). 2007. *TOXICOLOGICAL PROFILE FOR ARSENIC*. Atlanta (GA), 2007.
- [183] A. Khan *et al.* 2014. “Toxico-pathological aspects of arsenic in birds and mammals: A review.” *International Journal of Agriculture & Biology*. Vol. 16. p. 1213–1224.
- [184] Y. Yi *et al.* 2020. “Study of the accumulation and distribution of arsenic species and association with arsenic toxicity in rats after 30 days of oral realgar administration.” *Journal of Ethnopharmacology*. Vol. 247. p. 111576. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.jep.2018.10.037>
- [185] Y. Yi *et al.* 2019. “Data on the sub-chronic toxicity in rats after 30 days of oral realgar administration and the accumulation and distribution of arsenic species.” *Data in Brief*. Vol. 23. p. 103572. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.12.011>
- [186] K. C. Torres y M. L. Johnson. 2001. “Bioaccumulation of metals in plants, arthropods, and mice at a seasonal wetland.” *Environmental Toxicology and Chemistry*. Vol. 20. Nro. 11. pp. 2617–2626. [En línea] <https://doi.org/10.1002/etc.5620201130>
- [187] W. Liu *et al.* 2021. “Pharmacokinetic characteristics, tissue bioaccumulation and toxicity profiles of oral arsenic trioxide in rats: Implications for the treatment and risk assessment of acute promyelocytic leukemia.” *Front Pharmacol*. Vol. 12. [En línea] <https://doi.org/10.3389/fphar.2021.647687>
- [188] T. Dutkiewicz. 1977. “Experimental studies on arsenic absorption routes in rats.” *Environmental Health Perspectives*. Vol. 19. p. 173–177.
- [189] M. F. Hughes *et al.* 2003. “Accumulation and metabolism of arsenic in mice after

- repeated oral administration of arsenate.” *Toxicology and Applied Pharmacology*. Vol. 191. Nro. 3. pp. 202–210. [En línea] [https://doi.org/10.1016/S0041-008X\(03\)00249-7](https://doi.org/10.1016/S0041-008X(03)00249-7)
- [190] C. J. Langdon *et al.* 2003. “Interactions between earthworms and arsenic in the soil environment: a review.” *Environmental Pollution*. Vol. 124. Nro. 3. pp. 361–373. [En línea] [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(03\)00047-2](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(03)00047-2)
- [191] F. Yang *et al.* 2018. “Arsenic concentrations and speciation in wild birds from an abandoned realgar mine in china.” *Chemosphere*. Vol. 193. pp. 777–784. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.098>
- [192] M. Finley. 2015. “Review of inorganic arsenic toxicity on avian wildlife.” Tesis para optar al grado de Master of Science in Environment and Management. Royal Roads University. Victoria, British Columbia, Canada.
- [193] D. T. F. Kuo *et al.* 2022. “A critical review of bioaccumulation and biotransformation of organic chemicals in birds.” *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Vol. 260. Nro. 6. [En línea] <https://doi.org/10.1007/s44169-021-00007-1>
- [194] Q. Liu *et al.* 2016. “Arsenic species in chicken breast: Temporal variations of metabolites, elimination kinetics, and residual concentrations.” *Environ Health Perspect*. Vol. 124. Nro. 8. p. 1174–1181. [En línea] <https://doi.org/10.1289/ehp.1510530>
- [195] P. S. Rainbow *et al.* 2011. “Biodynamic modelling of the bioaccumulation of arsenic by the polychaete nereis diversicolor.” *Environmental Chemistry*. Vol. 8. Nro. 1. [En línea] <https://doi.org/10.1071/EN10089>
- [196] D. T. F. Kuo y C. C. Chen. 2016. “Deriving in vivo biotransformation rate constants and metabolite parent concentration factor/stable metabolite factor from bioaccumulation and bioconcentration experiments: An illustration with worm accumulation data.” *Environmental Toxicology and Chemistry*. Vol. 35. Nro. 12. pp. 2903–2909. [En línea] <https://doi.org/10.1002/etc.3509>
- [197] Johns Hopkins University. Sin fecha. “Species specific information: Rat.” Johns Hopkins University. [En línea] <https://web.jhu.edu/animalcare/procedures/rat.html>
- [198] Johns Hopkins University. Sin fecha. “Species specific information: Mouse.” Johns Hopkins University. [En línea] <https://web.jhu.edu/animalcare/procedures/mouse.html>
- [199] A. E. Spotorno O. *et al.* 2000. “Biología de roedores reservorios de hantavirus en Chile.” *Revista chilena de infectología*. Vol. 17. pp. 197 – 210. [En línea] <http://dx.doi.org/10.4067/S0716-10182000000300003>
- [200] P. Sánchez-Virosta *et al.* 2015. “A review on exposure and effects of arsenic in passerine birds.” *Science of The Total Environment*. Vol. 512-513. pp. 506–525. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.069>
- [201] G. M. Dorrestein. 2009. “Passerines.” En: *Handbook of Avian Medicine*. T. N. Tully *et al.*, Eds. Saunders Ltd., 2009. ch. 8. [En línea] <https://doi.org/10.1016/B978-0-7020-2874-8.00008-0>
- [202] J. Nahmani *et al.* 2009. “Uptake kinetics of metals by the earthworm eisenia fetida exposed to field-contaminated soils.” *Environmental Pollution*. Vol. 157. Nro. 10. pp. 2622–2628. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.05.002>
- [203] V. N. Bustos *et al.* 2015. “Thresholds of arsenic toxicity to Eisenia fetida in field-

- collected agricultural soils exposed to copper mining activities in Chile.” *Ecotoxicology and environmental safety*. Vol. 122. pp. 448–54.
- [204] R. Xiao *et al.* 2022. “Earthworms as candidates for remediation of potentially toxic elements contaminated soils and mitigating the environmental and human health risks: A review.” *Environment International*. Vol. 158. p. 106924. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106924>
- [205] L. Zhang *et al.* 2018. “Does ecotype matter? the influence of ecophysiology on benzo[a]pyrene and cadmium accumulation and distribution in earthworms.” *Soil Biology and Biochemistry*. Vol. 121. pp. 24–34. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2018.02.020>
- [206] Y. Li *et al.* 2022. “Medicinal earthworm: Speciation and bioaccessibility of arsenic and its potential health risks.” *Frontiers in Pharmacology*. Vol. 13. [En línea] <https://doi.org/10.3389/fphar.2022.795530>
- [207] B. Lee y K. Kim. 2009. “The effects of earthworm maturity on arsenic accumulation and growth after exposure to oecd soils containing mine tailings.” En: *Atmospheric and Biological Environmental Monitoring*. Y. Kim *et al.*, Eds. Dordrecht: Springer, 2009. p. 295–302.
- [208] B.-T. Lee y K.-W. Kim. 2013. “Toxicokinetics and biotransformation of as(iii) and as(v) in eisenia fetida.” *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*. Vol. 19. Nro. 3. pp. 792–806. [En línea] <https://doi.org/10.1080/10807039.2012.708285>
- [209] Y. Wang *et al.* 2018. “Toxicity of arsenite to earthworms and subsequent effects on soil properties.” *Soil Biology and Biochemistry*. Vol. 117. pp. 36–47. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2017.11.007>
- [210] Z. Wang y Z. Cui. 2016. “Accumulation, biotransformation, and multi-biomarker responses after exposure to arsenic species in the earthworm eisenia fetida.” *Toxicol. Res.* Vol. 5. pp. 500–510. [En línea] <http://dx.doi.org/10.1039/C5TX00396B>
- [211] Z. Wang *et al.* 2016. “Toxicological and biochemical responses of the earthworm eisenia fetida exposed to contaminated soil: Effects of arsenic species.” *Chemosphere*. Vol. 154. pp. 161–170. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.070>
- [212] M. N. González-Alcaraz y C. A. van Gestel. 2016. “Metal/metalloid (as, cd and zn) bioaccumulation in the earthworm eisenia andrei under different scenarios of climate change.” *Environmental Pollution*. Vol. 215. pp. 178–186. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.05.012>
- [213] M. Button *et al.* 2009. “Arsenic biotransformation in earthworms from contaminated soils.” *J. Environ. Monit.* Vol. 11. pp. 1484–1491. [En línea] <http://dx.doi.org/10.1039/B904104D>
- [214] H.-T. Wang *et al.* 2019. “Effects of Arsenic on Gut Microbiota and Its Biotransformation Genes in Earthworm *Metaphire sieboldi*.” *Environmental Science & Technology*. Vol. 53. Nro. 7. p. 3841–3849.
- [215] S. Chatterjee *et al.* 2013. *Phytoremediation Protocols: An Overview*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. pp. 1–18. [En línea] https://doi.org/10.1007/978-3-642-35564-6_1
- [216] J. Chua *et al.* 2019. “Phytoremediation potential and copper uptake kinetics of

- philippine bamboo species in copper contaminated substrate.” *Heliyon*. Vol. 5. Nro. 9. p. e02440. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02440>
- [217] N. K. Niazi *et al.* 09 2011. “Arsenic speciation and phytoavailability in contaminated soils using a sequential extraction procedure and xanes spectroscopy.” *Environmental Science & Technology*. Vol. 45. Nro. 17. pp. 7135–7142. [En línea] <https://doi.org/10.1021/es201677z>
- [218] M. Naaz *et al.* 2013. “Bioaccumulation, phytoremediation and kinetics of uptake of heavy metals (copper and zinc) by eichhornia crassipes.” *Research & Reviews: Journal of Ecology*. Vol. 2. Nro. 1. pp. 1–9. [En línea] https://www.researchgate.net/publication/280157087_Bioaccumulation_Phytoremediation_and_Kinetics_of_Uptake_of_Heavy_Metals_Copper_and_Zinc_by_Eichhornia_crassipes
- [219] W.-L. Ye *et al.* 2011. “Phytoremediation of arsenic contaminated paddy soils with pteris vittata markedly reduces arsenic uptake by rice.” *Environmental Pollution*. Vol. 159. Nro. 12. pp. 3739–3743. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.07.024>
- [220] J. Wang *et al.* 2002. “Mechanisms of arsenic hyperaccumulation in pteris vittata. uptake kinetics, interactions with phosphate, and arsenic speciation.” *Plant Physiology*. Vol. 130. Nro. 3. p. 1552–1561. [En línea] <https://doi.org/10.1104/pp.008185>
- [221] F. Lugli y C. Mahler. 2016. “A soil-plant model applied to phytoremediation of metals.” *International Journal of Phytoremediation*. Vol. 18. Nro. 4. pp. 295–307. [En línea] <https://doi.org/10.1080/15226514.2015.1094445>
- [222] J. Guterres *et al.* 2019. “A new conceptual framework for plant responses to soil metals based on metal transporter kinetic parameters.” *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 364. pp. 449–467. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.026>
- [223] T. Mahmood. 01 2010. “Phytoextraction of heavy metals – the process and scope for remediation of contaminated soils. (review article).” *Soil & Environment*. Vol. 29. pp. 91–109.
- [224] S. Clemens *et al.* 2002. “A long way ahead: understanding and engineering plant metal accumulation.” *Trends in Plant Science*. Vol. 7. Nro. 7. pp. 309–315. [En línea] [https://doi.org/10.1016/S1360-1385\(02\)02295-1](https://doi.org/10.1016/S1360-1385(02)02295-1)
- [225] I. Alkorta *et al.* 01 2004. “Chelate-enhanced phytoremediation of soils polluted with heavy metals.” *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. Vol. 3. pp. 55–70.
- [226] M. Bosiacki *et al.* 2014. “Continuous and induced phytoextraction — plant-based methods to remove heavy metals from contaminated soil.” En: *Environmental Risk Assessment of Soil Contamination*. M. C. Hernandez-Soriano, Ed. Rijeka: IntechOpen, 2014. ch. 20. [En línea] <https://doi.org/10.5772/57257>
- [227] R. Ginocchio y A. J. Baker. 03 2004. “Metallophytes in Latin America: a remarkable biological and genetic resource scarcely known and studied in the region.” *Revista chilena de historia natural*. Vol. 77. pp. 185 – 194. [En línea] <http://dx.doi.org/10.4067/S0716-078X2004000100014>
- [228] T. Mishra y V. C. Pandey. 2019. “Chapter 16 - phytoremediation of red mud deposits through natural succession.” En: *Phytomanagement of Polluted Sites*. V. C. Pandey y K. Baudhh, Eds. Elsevier, 2019. pp. 409–424. [En línea]

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813912-7.00016-8>

- [229] S. P. McGrath y F.-J. Zhao. 2003. “Phytoextraction of metals and metalloids from contaminated soils.” *Current Opinion in Biotechnology*. Vol. 14. Nro. 3. pp. 277–282. [En línea] [https://doi.org/10.1016/S0958-1669\(03\)00060-0](https://doi.org/10.1016/S0958-1669(03)00060-0)
- [230] M. Jaskulak *et al.* 2020. “Modelling assisted phytoremediation of soils contaminated with heavy metals – main opportunities, limitations, decision making and future prospects.” *Chemosphere*. Vol. 249. p. 126196. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126196>
- [231] P. Nye y F. Marriott. 1969. “A theoretical study of the distribution of substances around roots resulting from simultaneous diffusion and mass flow.” *Plant and soil*. Vol. 30. p. 459–472. [En línea] <https://doi.org/10.1007/BF01881971>
- [232] Y. Ouyang. 2002. “Phytoremediation: modeling plant uptake and contaminant transport in the soil–plant–atmosphere continuum.” *Journal of Hydrology*. Vol. 266. Nro. 1. pp. 66–82. [En línea] [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(02\)00116-6](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(02)00116-6)
- [233] P. Seuntjens *et al.* 2004. “Root-zone modeling of heavy metal uptake and leaching in the presence of organic ligands.” *Plant and Soil*. Vol. 265. p. 61–73. [En línea] <https://doi.org/10.1007/s11104-005-8470-8>
- [234] S. D. Guala *et al.* 2011. “Development of a model to select plants with optimum metal phytoextraction potential.” *Environmental Science and Pollution Research volume*. Vol. 18. Nro. 6. pp. 997–1003. [En línea] <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0456-x>
- [235] S. D. Guala *et al.* 2010. “Heavy metal concentrations in plants and different harvestable parts: A soil–plant equilibrium model.” *Environmental Pollution*. Vol. 158. Nro. 8. pp. 2659–2663. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.04.026>
- [236] U. Narang *et al.* 2011. “Phytoremediation of mercury using eichhornia crassipes (mart.) solms.” *International Journal of Environment and Waste Management*. Vol. 8. Nro. 1-2. pp. 92–105. [En línea] <https://doi.org/10.1504/IJEW.2011.040967>
- [237] S. Tunali Akar *et al.* 2016. “Removal of cadmium and manganese by an ecofriendly biomass.” *CLEAN – Soil, Air, Water*. Vol. 44. Nro. 2. pp. 202–210. [En línea] <https://doi.org/10.1002/clen.201400736>
- [238] R. Barzanti *et al.* 2011. “Cadmium phytoextraction potential of different alyssum species.” *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 196. pp. 66–72. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.075>
- [239] R. A. Copeland. 2000. *Enzymes: a practical introduction to structure, mechanism, and data analysis*, 2nd ed. Wiley, New York, 2000.
- [240] B.-C. Chen *et al.* 2012. “Model evaluation of plant metal content and biomass yield for the phytoextraction of heavy metals by switchgrass.” *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Vol. 80. pp. 393–400. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.04.011>
- [241] J. Goudriaan y H. Laar. 1994. *Modelling Potential Crop Growth Processes*. Springer Dordrecht, 1994. Vol. 2.
- [242] A. Courtis. 2014. “Cátedra de fisiología vegetal: crecimiento y desarrollo.” Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura, Universidad Nacional del Nordeste. [En línea] <https://exa.unne.edu.ar/biologia/fisiologia.vegetal/Gu%C3%ADa%20de%20Est>

- [243] S. Trapp y M. Matthies. 1998. *Chemodynamics and Environmental Modeling: An introduction*. Springer, Verlag Berlin Heidelberg, 1998.
- [244] N. J. Gotelli. 2008. *A primer of ecology*. Sinauer Associates, Sunderland, Massachusetts, 2008.
- [245] L. Taiz y E. Zeiger. 2002. *Plant Physiology*, 3rd ed. Sinauer Associates, 2002.
- [246] P. Turchin. 2003. *Complex Population Dynamics: A Theoretical/Empirical Synthesis (MPB-35)*. Princeton University Press, 2003. [En línea] <http://www.jstor.org/stable/j.ctt24hqkz>
- [247] A. Tsoularis y J. Wallace. 2002. “Analysis of logistic growth models.” *Mathematical Biosciences*. Vol. 179. Nro. 1. pp. 21–55. [En línea] [https://doi.org/10.1016/S0025-5564\(02\)00096-2](https://doi.org/10.1016/S0025-5564(02)00096-2)
- [248] P. Turchin y G. O. Batzli. 2001. “Availability of food and the population dynamics of arvicoline rodents.” *Ecology*. Vol. 82. Nro. 6. pp. 1521–1534. [En línea] [https://doi.org/10.1890/0012-9658\(2001\)082\[1521:AOFATP\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/0012-9658(2001)082[1521:AOFATP]2.0.CO;2)
- [249] Missouri Botanical Garden. Sin Fecha. “Pteris vittata L.” Tropicos.org. [En línea] <http://www.tropicos.org/Name/26602473>
- [250] S. Hahn y P. Gómez. 12 2016. “Hallazgo de pteris vittata l. en las termas el médano, cordillera de los andes, región del maule, chile.” *Chloris Chilensis*. Vol. 19. Nro. 2. [En línea] www.chlorischile.cl
- [251] L. Ma *et al.* 2001. “A fern that hyperaccumulates arsenic.” *Nature*. Vol. 409. p. 579. [En línea] <https://doi.org/10.1038/35054664>
- [252] Missouri Botanical Garden. Sin Fecha. “Adiantum capillus-veneris L.” Tropicos.org. [En línea] <http://www.tropicos.org/Name/26602671>
- [253] N. Singh *et al.* 2010. “Arsenic accumulation pattern in 12 indian ferns and assessing the potential of adiantum capillus-veneris, in comparison to pteris vittata, as arsenic hyperaccumulator.” *Bioresource Technology*. Vol. 101. Nro. 23. pp. 8960–8968. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.116>
- [254] X.-W. Li *et al.* 2009. “Roles of sulfur in the arsenic tolerant plant Adiantum capillus-veneris and the hyperaccumulator Pteris vittata.” *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.* Vol. 52. Nro. 5. p. 498–502. [En línea] <https://doi.org/10.3839/jksabc.2009.085>
- [255] R. Gigón *et al.* 2017. *Manejo de malezas problema: Raigrás. Lolium spp.* REM - AAPRESID, Santa Fe, Argentina, 2017. Vol. 8. [En línea] <https://semh.net/wp-content/uploads/2018/04/Manejo-de-malezas-problema.-Raigras.-Lolium-spp.pdf>
- [256] Missouri Botanical Garden. Sin Fecha. “Lolium temulentum L.” Tropicos.org. [En línea] <http://www.tropicos.org/Name/25509744>
- [257] F. Perdomo *et al.* 2009. “Malezas de México - Ficha: Lolium multiflorum Lam.” CONABIO, México. [En línea] <http://www.conabio.gob.mx/malezasdemexico/poaceae/lolium-multiflorum/fichas/ficha.htm>
- [258] Missouri Botanical Garden. Sin Fecha. “Lolium perenne L.” Tropicos.org. [En línea] <http://www.tropicos.org/Name/25509743>

- [259] J. Li *et al.* 11 2019. “Arsenic and nutrient absorption characteristics and antioxidant response in different leaves of two ryegrass (*Lolium perenne*) species under arsenic stress.” *PLOS ONE*. Vol. 14. Nro. 11. pp. 1–15. [En línea] <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0225373>
- [260] A. Mensah *et al.* 2022. “Phytoavailability and uptake of arsenic in ryegrass affected by various amendments in soil of an abandoned gold mining site.” *Environmental Research*. Vol. 214. p. 113729. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113729>
- [261] P. Alvarenga *et al.* 2008. “Evaluation of composts and liming materials in the phytostabilization of a mine soil using perennial ryegrass.” *Science of The Total Environment*. Vol. 406. Nro. 1. pp. 43–56. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.07.061>
- [262] H. Yan *et al.* 2022. “Characterization of a novel arsenite long-distance transporter from arsenic hyperaccumulator fern *Pteris vittata*.” *New Phytologist*. Vol. 233. Nro. 6. pp. 2488–2502. [En línea] <https://doi.org/10.1111/nph.17962>
- [263] A. Raj *et al.* 2015. “Feasibility study of phragmites *karka* and *christella dentata* grown in west bengal as arsenic accumulator.” *International Journal of Phytoremediation*. Vol. 17. Nro. 9. pp. 869–878. [En línea] <https://doi.org/10.1080/15226514.2014.964845>
- [264] R. Abdulqader *et al.* 05 2015. “The *Adiantum capillus veneris* phytoremediation of some heavy metals (copper, iron, nickel and zinc) in polluted area with north oil refinery company wastewater, Biagi-Iraq.”
- [265] A. Karczewska *et al.* 2017. “Solubility of arsenic and its uptake by ryegrass from polluted soils amended with organic matter.” *Journal of Geochemical Exploration*. Vol. 182 B. pp. 193–200. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.11.020>
- [266] W. Sridokchan *et al.* 2005. “Arsenic tolerance, accumulation and elemental distribution in twelve ferns: a screening study.” *Australasian Journal of Ecotoxicology*. Vol. 11. pp. 101–110. [En línea] <http://www.leusch.info/ecotox/aje/archives/vol11p101.pdf>
- [267] S. Olsen. 2007. *Encyclopedia of Garden Ferns*. Timber Press, USA, 2007.
- [268] X.-Y. Liao *et al.* 2004. “Root distributions and elemental accumulations of Chinese brake (*Pteris vittata* L.) from As-contaminated soils.” *Plant and Soil*. Vol. 261. Nro. 1/2. pp. 109–116. [En línea] <http://www.jstor.org/stable/24124286>
- [269] Y. Khan *et al.* 2022. “Chapter 22 - agronomic and biochemical characteristics of *Pteris vittata* L. under the impact of chromium stress.” En: *Natural Resources Conservation and Advances for Sustainability*. M. K. Jhariya *et al.*, Eds. Elsevier, 2022. pp. 481–491. [En línea] <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822976-7.00030-2>
- [270] R. Saldívar. 2008. “Fitoremediación de zonas de transferencia de polvos contaminadas con arsénico por medio del uso del helecho *Pteris vittata*.” Tesis para optar al título de ingeniero civil químico. Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso.
- [271] Y. H.-T. Kohda *et al.* 2021. “New evidence of arsenic translocation and accumulation in *Pteris vittata* from real-time imaging using positron-emitting ⁷⁴As tracer.” *Scientific Reports*. Vol. 11. [En línea] <https://doi.org/10.1038/s41598-021-91374-1>
- [272] M. Silva-Gonzaga *et al.* 2007. “Comparison of root-system efficiency and arsenic uptake of two fern species.” *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. Vol. 38. Nro.

- 9-10. pp. 1163–1177. [En línea] <https://doi.org/10.1080/00103620701328099>
- [273] G. Kertulis *et al.* 2005. “Arsenic speciation and transport in pteris vittata l. and the effects on phosphorus in the xylem sap.” *Environmental and Experimental Botany*. Vol. 54. Nro. 3. pp. 239–247. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2004.09.001>
- [274] C. Tu *et al.* 2003. “Arsenic species and leachability in the fronds of the hyperaccumulator chinese brake (Pteris vittata L.)” *Environmental Pollution*. Vol. 124. Nro. 2. pp. 223–230. [En línea] [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00470-0](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00470-0)
- [275] G. Kertulis-Tartar *et al.* 2006. “Phytoremediation of an arsenic-contaminated site using Pteris vittata l.: A two-year study.” *International Journal of Phytoremediation*. Vol. 8. Nro. 4. pp. 311–322. [En línea] <https://doi.org/10.1080/15226510600992873>
- [276] I. Ahamed y K. Kumar. 03 2019. “Modelling of electronic and optical properties of Cu₂SnS₃ quantum dots for optoelectronics applications.” *Materials Science-Poland*. Vol. 37.
- [277] N. Z. Janković y D. L. Plata. 2019. “Engineered nanomaterials in the context of global element cycles.” *Environmental Science: Nano*. Vol. 6. Nro. 6. p. 2697–2711. [En línea] <https://doi.org/10.1039/C9EN00322C>
- [278] Ministerio del Medio Ambiente. 2021. “Sexto reporte del estado del medio ambiente - 2021.” [En línea] <https://sinia.mma.gob.cl/estado-del-medio-ambiente/>
- [279] Ecometales. Sin fecha. “Abatimiento de arsénico como escorodita (aaa).” Ecometales. [En línea] <https://www.ecometales.cl/operaciones-y-proyectos/abatimiento-de-arsenic-o-como-escorodita-aaa>
- [280] Ministerio del Medioambiente, Chile. 06 2016. “Ley 20920 establece marco para la gestión de residuos, la Responsabilidad Extendida del Productor y fomento al reciclaje.” www.bcn.cl/leychile. [En línea] <https://www.bcn.cl/leychile/navegar?idNorma=1090894>
- [281] Ministerio de Salud, Chile. 06 2004. “Decreto 148 aprueba reglamento sanitario sobre manejo de residuos peligrosos.” www.bcn.cl/leychile. [En línea] <https://www.bcn.cl/leychile/navegar?idNorma=226458>
- [282] S. Pensaert. 2006. “Method for neutralization and solidification of acid tar or soil comprising acid tar. EP1868747B1.” [En línea] <https://patents.google.com/patent/EP1868747B1/en>
- [283] E. L. Belmont *et al.* 2022. “Bio-oil sequestration: Prototype protocol for measurement, reporting, & verification.” [En línea] <https://www.carbon-direct.com/insights/a-new-proto-protocol-for-bio-oil-sequestration>
- [284] B. Družina y A. Perc. 2010. “Remediation of acid tar lagoon.” *Proceedings of the Annual International Conference on Soils, Sediments, Water and Energy*. Vol. 15. Nro. 17. [En línea] <https://scholarworks.umass.edu/soilsproceedings/vol15/iss1/17>
- [285] Charm. Sin fecha. “Put oil back underground.” [En línea] <https://charmindustrial.com/>
- [286] SPI Oil Bond. Sin fecha. “Spi oil bond makes oil spill solidification clean up simple.” [En línea] <https://www.oilbarriers.com/products/spi-oil-bond/>
- [287] E. Bates y C. Hills. 2015. “Stabilization and solidification of contaminated soil and

- waste: A manual of practice.” [En línea] <https://clu-in.org/download/techfocus/stabilization/s-s-manual-of-practice.pdf>
- [288] L. Duan *et al.* 01 2017. “Arsenic transformation behaviour during thermal decomposition of *p. vittata*, an arsenic hyperaccumulator.” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol. 124.
- [289] J. A. Machado Cuzco. 2018. “Evaluación de la eficiencia del biocarbón generado a partir de biomasa de macroalgas enriquecidas con metales para la remediación de suelos degradados químicamente.” Tesis para optar al Grado de Magíster en Recursos naturales. Facultad de Agronomía e Ingeniería Forestal. Pontificia Universidad Católica de Chile.
- [290] J. Encinar *et al.* 1996. “Pyrolysis of two agricultural residues: Olive and grape bagasse. influence of particle size and temperature.” *Biomass and Bioenergy*. Vol. 11. Nro. 5. pp. 397–409. [En línea] [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(96\)00029-3](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(96)00029-3)
- [291] Q. Xiong *et al.* 03 2017. “Overview of computational fluid dynamics simulation of reactor-scale biomass pyrolysis.” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. Vol. 5. Nro. 4. pp. 2783–2798.
- [292] E. Ranzi *et al.* 03 2017. “Mathematical modeling of fast biomass pyrolysis and bio-oil formation. note i: Kinetic mechanism of biomass pyrolysis.” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. Vol. 5. Nro. 4. pp. 2867–2881. [En línea] <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b03096>
- [293] E. Ranzi *et al.* 11 2008. “Chemical kinetics of biomass pyrolysis.” *Energy & Fuels*. Vol. 22. Nro. 6. pp. 4292–4300. [En línea] <https://doi.org/10.1021/ef800551t>
- [294] X. Shi *et al.* 2019. “3d eulerian-eulerian modeling of a screw reactor for biomass thermochemical conversion. part 2: Slow pyrolysis for char production.” *Renewable Energy*. Vol. 143. pp. 1477–1487. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.088>
- [295] M. D. R. Baray Guerrero. 11 2018. “Pirólisis a baja temperatura de la pomasa de manzana para la producción de biocombustibles.” Tesis para obtener el grado de Doctorado en Ciencia y Tecnología Ambiental. [En línea] <https://repositorioslatinoamericanos.uchile.cl/handle/2250/2259307>
- [296] A. Bridgewater. 01 2004. “Biomass fast pyrolysis.” *Thermal Science*. Vol. 8. pp. 21–50.
- [297] P. Basu. 2013. *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction (Second Edition)*, 2nd ed. P. Basu, Ed. Boston: Academic Press, 2013. [En línea] <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-396488-5.00001-0>
- [298] I. Ledesma. 2017. “Diseño de una planta piloto de pirólisis rápida de la fracción orgánica de rechazo de rsu.” Trabajo Fin de Grado Ingeniería de las Tecnologías Industriales. Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Universidad de Sevilla.
- [299] A. Boateng. 2020. *Pyrolysis of Biomass for Fuels and Chemicals*, 1st ed. Academic Press, Elsevier, 2020.
- [300] R. Miller y J. Bellan. 1997. “A generalized biomass pyrolysis model based on superimposed cellulose, hemicellulose and lignin kinetics.” *Combustion Science and Technology*. Vol. 126. Nro. 1-6. pp. 97–137. [En línea] <https://doi.org/10.1080/00102209708935670>

- [301] A. M. Castello Belmar. 2014. “Diseño de un reactor continuo de gasificación de biomasa.” Memoria para optar al título de ingeniero civil químico. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile.
- [302] P. Mellin *et al.* 2014. “Computational fluid dynamics modeling of biomass fast pyrolysis in a fluidized bed reactor, using a comprehensive chemistry scheme.” *Fuel*. Vol. 117. pp. 704–715. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.009>
- [303] Z. Fang *et al.*, Eds. 2020. *Production of Biofuels and Chemicals with Pyrolysis*, 1st ed. Springer, 2020. Vol. 10.
- [304] M. Ginebra Aguilar. 2021. “Análisis agronómico y ambiental del uso de biocarbón como enmendante de suelo.” Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias de la Agronomía. Facultad de Agronomía, Dirección de Postgrado, Universidad de Concepción. [En línea] <http://repositorio.udec.cl/handle/11594/9972>
- [305] M. N. Colet Lagrille. 2015. “Estudio de las variables de operación del proceso de pirólisis catalítica de polietileno.” Tesis para optar al grado de magíster en ciencias de la ingeniería, mención química y Memoria para optar al título de ingeniero civil químico. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile. [En línea] <https://repositorio.uchile.cl/handle/2250/133512>
- [306] J. R. Rivera Carreño. 2020. “Estudio de factibilidad para planta de gasificación en el sur de Chile para la producción de hidrógeno a partir de corteza de árboles.” Tesis para optar al grado de Magíster en Ingeniería de la Energía. Escuela de ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Chile. [En línea] https://repositorio.uc.cl/xmlui/bitstream/handle/11534/31359/AG_JR_MIE_2020.pdf
- [307] SEA. Febrero 2020. “Resuelve consulta de pertinencia de ingreso al seia, proyecto "planta de reciclaje de neumáticos fuera de uso".” Dirección regional, Maule, Chile.
- [308] A. S. Kalgo. 2011. “The development and optimisation of a fast pyrolysis process for bio-oil production.” Tesis para optar al grado de Ingeniero Químico. College of Engineering & Physical Sciences, Aston University. [En línea] <https://publications.aston.ac.uk/id/eprint/15808/>
- [309] W. Treedet y R. Suntivarakorn. 11 2011. “Sugar cane trash pyrolysis for bio-oil production in a fluidized bed reactor.” pp. 140–147. [En línea] <https://doi.org/10.3384/ecp11057140>
- [310] H. Weldekidan *et al.* 05 2019. “Energy conversion efficiency of pyrolysis of chicken litter and rice husk biomass.” *Energy & Fuels*. Vol. 33. Nro. 7. pp. 6509–6514. [En línea] <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01264>
- [311] D. E. Daugaard y R. C. Brown. 07 2003. “Enthalpy for pyrolysis for several types of biomass.” *Energy & Fuels*. Vol. 17. Nro. 4. pp. 934–939. [En línea] <https://doi.org/pdf/10.1021/ef020260x>
- [312] J. González-Arias *et al.* 2022. “Insights into the product quality and energy requirements for solid biofuel production: A comparison of hydrothermal carbonization, pyrolysis and torrefaction of olive tree pruning.” *Energy*. Vol. 238. p. 122022. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.122022>
- [313] A. Sharma *et al.* 2015. “Multi-fluid reactive modeling of fluidized bed pyrolysis process.” *Chemical Engineering Science*. Vol. 123. pp. 311–321. [En

- línea] <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.11.019>
- [314] K. Ding *et al.* 2020. “Cfd simulation of combustible solid waste pyrolysis in a fluidized bed reactor.” *Powder Technology*. Vol. 362. pp. 177–187. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.12.011>
- [315] D. Lathouwers y J. Bellan. 07 2001. “Yield optimization and scaling of fluidized beds for tar production from biomass.” *Energy & Fuels*. Vol. 15. Nro. 5. pp. 1247–1262. [En línea] <https://doi.org/10.1021/ef010053h>
- [316] Q. Xiong *et al.* 2013. “Development of a generalized numerical framework for simulating biomass fast pyrolysis in fluidized-bed reactors.” *Chemical Engineering Science*. Vol. 99. pp. 305–313. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.06.017>
- [317] S. Jalalifar *et al.* 2018. “Parametric analysis of pyrolysis process on the product yields in a bubbling fluidized bed reactor.” *Fuel*. Vol. 234. pp. 616–625. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.07.070>
- [318] L. Helsen y E. van den Bulck. 2003. “Metal retention in the solid residue after low-temperature pyrolysis of chromated copper arsenate (cca)-treated wood.” *Environmental Engineering Science*. Vol. 20. Nro. 6. pp. 569–580. [En línea] <https://doi.org/10.1089/109287503770736087>
- [319] L. Helsen y E. Van den Bulck. 2000. “Metal behavior during the low-temperature pyrolysis of chromated copper arsenate-treated wood waste.” *Environmental Science & Technology*. Vol. 34. Nro. 14. pp. 2931–2938. [En línea] <https://doi.org/abs/10.1021/es991102w>
- [320] L. Helsen *et al.* 2003. “Arsenic release during pyrolysis of cca treated wood waste: current state of knowledge.” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol. 68-69. pp. 613–633. [En línea] [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(03\)00055-X](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(03)00055-X) [Consulta 2 de noviembre 2022].
- [321] L. Helsen *et al.* 2004. “Thermal behaviour of arsenic oxides (As_2O_5 and As_2O_3) and the influence of reducing agents (glucose and activated carbon).” *Thermochimica Acta*. Vol. 414. Nro. 2. pp. 145–153. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.tca.2003.12.016>
- [322] C. K. McMahon *et al.* 1986. “How much arsenic is released when cca wood is burned?” *Forest Products Journal*. Vol. 36. Nro. 11/12. pp. 45–50. [En línea] <https://www.fs.usda.gov/research/treesearch/1010>
- [323] X.-L. Yan *et al.* 02 2008. “Arsenic transformation and volatilization during incineration of the hyperaccumulator *pteris vittata* l.” *Environmental Science & Technology*. Vol. 42. Nro. 5. pp. 1479–1484. [En línea] <https://doi.org/10.1021/es0717459>
- [324] T. Hata *et al.* 2003. “Electron microscopic study on pyrolysis of cca (chromium, copper and arsenic oxide)-treated wood.” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol. 68-69. pp. 635–643. [En línea] [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(03\)00077-9](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(03)00077-9) [Consulta 10 de noviembre 2022].
- [325] National Center for Biotechnology Information. Sin fecha. “Pubchem compound summary for cid 14888, Arsenic trioxide.” Pubchem. [En línea] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Arsenic-trioxide> [Consulta 9 de noviembre 2022].

- [326] National Center for Biotechnology Information. Sin fecha. “Pubchem compound summary for cid 14771, Arsenic pentoxide.” Pubchem. [En línea] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Arsenic-pentoxide> [Consulta 9 de noviembre 2022].
- [327] D. Chivatá Trompetero y C. Duarte Fuentes. 2018. “Diseño conceptual de una planta para el aprovechamiento de caucho molido de neumáticos usados a partir de pirólisis.” Proyecto integral de grado para optar al título de Ingeniero químico. Facultad de Ingenierías, Fundación Universidad de América.
- [328] Ministerio de Minería, Chile. 8 1979. “Decreto 132 Establece normas técnicas, de calidad y de procedimiento de control aplicables al petróleo crudo, a los combustibles derivados de este y a cualquier otra clase de combustibles.” www.bcn.cl/leychile. [En línea] <https://www.bcn.cl/leychile/navegar?idNorma=9770>
- [329] United States, Environmental Protection Agency. 1998. “Locating and estimating air emissions from sources of arsenic and arsenic compounds.” EPA. [En línea] <https://www3.epa.gov/ttnchie1/le/arsenic.pdf>
- [330] C. Wang *et al.* 2018. “Review of arsenic behavior during coal combustion: Volatilization, transformation, emission and removal technologies.” *Progress in Energy and Combustion Science*. Vol. 68. pp. 1–28. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.04.001>
- [331] CAREX Canada. Sin fecha. “Arsenic and arsenic compounds profile.” [En línea] <https://www.carexcanada.ca/profile/arsenic/>
- [332] R. Johansen *et al.* 2020. “Legislative mapping arsenic, summary document.” RPA Europe. [En línea] <https://www.hbm4eu.eu/wp-content/uploads/2019/03/Arsenic-3100120.pdf>
- [333] C. Y. Poynton *et al.* 2004. “Mechanisms of arsenic hyperaccumulation in pteris species: root as influx and translocation.” *Planta*. Vol. 219. p. 1080–1088. [En línea] <https://doi.org/10.1007/s00425-004-1304-8>
- [334] C. E. Koller *et al.* 2007. “Pteris umbrosa R. Br. as an arsenic hyperaccumulator: accumulation, partitioning and comparison with the established as hyperaccumulator Pteris vittata.” *Chemosphere*. Vol. 66. Nro. 7. pp. 1256–1263. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.07.029>
- [335] J. Yang *et al.* 2022. “The key nodes and main factors influencing accumulation of soil arsenic in pteris vittata l. under field conditions.” *Science of The Total Environment*. Vol. 807. p. 150787. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150787>
- [336] J. J. Alava y F. A. Gobas. 2016. “Modeling 137cs bioaccumulation in the salmon–resident killer whale food web of the northeastern pacific following the fukushima nuclear accident.” *Science of The Total Environment*. Vol. 544. pp. 56–67. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.097>
- [337] J. J. Alava *et al.* 09 2018. “Projected amplification of food web bioaccumulation of mehg and pcbs under climate change in the northeastern pacific.” *Scientific Reports*. Vol. 8.
- [338] K. L. Garner *et al.* 2018. “Linking exposure and kinetic bioaccumulation models for metallic engineered nanomaterials in freshwater ecosystems.” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. Vol. 6. Nro. 10. pp. 12 684–12 694. [En línea]

<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01691>

- [339] C. Peng *et al.* 2023. “Dynamics and mechanisms of bioaccumulation and elimination of nonylphenol in zebrafish.” *Toxicology*. Vol. 483. p. 153375. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.tox.2022.153375>
- [340] I. Sánchez-Castro *et al.* 2023. “Past, present and future trends in the remediation of heavy-metal contaminated soil - remediation techniques applied in real soil-contamination events.” *Heliyon*. Vol. 9. Nro. 6. p. e16692. [En línea] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405844023038999>
- [341] E. Meers *et al.* 2010. “The use of bio-energy crops (zea mays) for ‘phytoattenuation’ of heavy metals on moderately contaminated soils: A field experiment.” *Chemosphere*. Vol. 78. Nro. 1. pp. 35–41. [En línea] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653509009515>
- [342] C. Yang *et al.* 2020. “Long-term effectiveness of microbe-assisted arsenic phytoremediation by *Pteris vittata* in field trials.” *Science of The Total Environment*. Vol. 740. p. 140137. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140137>
- [343] A. F *et al.* 2014. “Arsenic induces sustained impairment of skeletal muscle and muscle progenitor cell ultrastructure and bioenergetics.” *Free Radic Biol Med*. Vol. 74. pp. 64–73. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2014.06.012>
- [344] Ministerio del Medio Ambiente de Chile. 2021. “¿qué es el cambio climático?” [En línea] <https://cambioclimatico.mma.gob.cl/que-es-el-cambio-climatico/>
- [345] J. Tollefson. 2020. “How hot will earth get by 2100?” *Nature*. Vol. 580. Nro. 7804. pp. 443–445. [En línea] <https://doi.org/10.1038/d41586-020-01125-x>
- [346] D. Araya *et al.* 2020. “Climate change projections of temperature and precipitation in Chile based on statistical downscaling.” *Climate Dynamics*. Nro. 54. p. 4309–4330. [En línea] <https://repositorio.uchile.cl/handle/2250/177214>
- [347] B. Yan y X. Zhang. may 2021. “Current status, causes and harm of soil arsenic pollution.” *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. Vol. 769. Nro. 2. p. 022034. [En línea] <https://dx.doi.org/10.1088/1755-1315/769/2/022034>
- [348] J. Bundschuh *et al.* 2022. “Global arsenic dilemma and sustainability.” *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 436. p. 129197. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129197>
- [349] N. Li *et al.* 2022. “Phytoremediation of arsenic contaminated soil based on drip irrigation and intercropping.” *Science of The Total Environment*. Vol. 850. p. 157970. [En línea] <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157970>
- [350] Queensland Government. 2023. “Protecting crops from wildlife.” Business Queensland. [En línea] <https://www.business.qld.gov.au/industries/farms-fishing-forestry/agriculture/crops/protect>
- [351] M. Almendras *et al.* 2009. “Prediction of heavy metals mobility and bioavailability in contaminated soil using sequential extraction and biosensors.” *Journal of Environmental Engineering*. Vol. 135. Nro. 9. pp. 839–844.
- [352] I. De Gregori *et al.* 2003. “Monitoring of copper, arsenic and antimony levels in agricultural soils impacted and non-impacted by mining activities, from three regions

- in chile.” *J. Environ. Monit.* Vol. 5. Nro. 2. pp. 287–295.
- [353] CNR, Chile. 1999. “Programación del riego.” *Ciren.cl*. [En línea] <https://bibliotecadigital.ciren.cl/handle/20.500.13082/9924>
- [354] C. Jana. 2018. “Manual de producción de alcachofas.” *Boletín INIA*. Nro. 359. [En línea] <https://hdl.handle.net/20.500.14001/6687>
- [355] CONADI, Chile. 2017. “Cómo determinar; cuánto y cuándo regar.” [En línea] http://www.gea.uchile.cl/archivos/Como_determinar_cuando_y_cuanto_regar_CONADI.pdf
- [356] INIA, Chile. 2017. “Manejo y uso eficiente del agua de riego intrapredial para el sur de Chile.” *Boletín INIA*. Nro. 340. [En línea] <https://biblioteca.inia.cl/handle/20.500.14001/6558>
- [357] Ministerio de Energía, Chile y Departamento de Geofísica, Universidad de Chile. 2017. “Explorador solar.” [En línea] <https://solar.minenergia.cl/inicio> [Consulta 12 de diciembre 2022].
- [358] R. G. Allen *et al.* 1998. *Crop evapotranspiration : guidelines for computing crop water requirements*. Food And Agriculture Organization Of The United States, 1998. Vol. 56. [En línea] <http://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=XF1999085851>
- [359] CNR y Agraria Ltda Chile. 2020. “Programa transferencia para la gestión eficiente del recurso hídrico en primera sección río aconcagua. informe final.” *Ciren*. [En línea] <https://bibliotecadigital.ciren.cl/handle/20.500.13082/32098>
- [360] A. Antunez B. *et al.* 2019. “Manejo del riego para optimizar el rendimiento comercial de lechugas.” *Boletín INIA*. Nro. 406. [En línea] <https://hdl.handle.net/20.500.14001/6812>
- [361] O. Miranda. 1982. “Cuándo y cuánto regar.” *Investigación y Progreso Agropecuario La Platina*. Nro. 12. [En línea] <https://biblioteca.inia.cl/bitstream/handle/20.500.14001/26652/NR11862.pdf?sequence=1>
- [362] M. Amin *et al.* 2015. “Effect of the irrigation frequency and quality on yield, growth and water productivity of maize crops.” *Quality Assurance and Safety of Crops & Foods*. Vol. 7. Nro. 5. pp. 721–730. [En línea] <https://doi.org/10.3920/QAS2014.0519>
- [363] R. Stamps. 1994. *Evapotranspiration and Nitrogen Leaching During Leatherleaf Fern Production in Shadehouses: Soil and Fernery Mapping, Lysimeter and Field Studies*. ser. Special publication. St. Johns River Water Management District, 1994.
- [364] Jaime Illanes & asociados. 2020. “Estudio de impacto ambiental proyecto “Suministro de agua zona centro”.” AES Gener. [En línea] https://seia.sea.gob.cl/expediente/ficha/fichaPrincipal.php?modo=normal&id_expediente=2148224134
- [365] C. Tu *et al.* 2002. “Arsenic accumulation in the hyperaccumulator chinese brake and its utilization potential for phytoremediation.” *Journal of Environmental Quality*. Vol. 31. Nro. 5. pp. 1671–1675.
- [366] D. Niyogi *et al.* 06 2013. “Bioaccumulation of arsenic in arsenic toxicity in broiler birds.” *The Indian veterinary journal*. Vol. 90. pp. 23–25.

Anexo A

Datos de arsénico en Quintero-Puchuncaví

A.1. Deposición atmosférica de Arsénico

En el caso de la zona Quintero-Puchuncaví, se cuenta con dos publicaciones respecto a la deposición atmosférica de arsénico [58, 74]. En estas publicaciones se hacen mediciones en cuatro ubicaciones: La Greda ($32^{\circ}44'57.00''$ S, $71^{\circ}28'30''$ W), Puchuncaví ($32^{\circ}43'17''$ S, $71^{\circ}24'42.99''$ W), Los Maitenes ($32^{\circ}45'41''$ S, $71^{\circ}27'18''$ W) y Valle Alegre ($32^{\circ}48'29.99''$ S, $71^{\circ}26'10''$ W). Los puntos exactos de la medición se encuentran marcados en el mapa de la Figura A.1, numerados de 1 a 4 respectivamente.

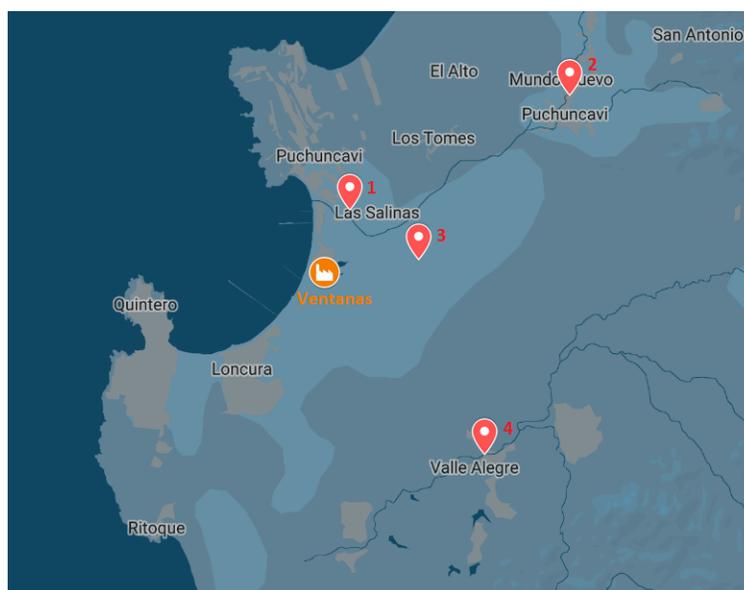


Figura A.1: Puntos de medición de deposición de arsénico (rojo) y fundición Ventanas (naranja). Elaboración propia a partir de datos de [58]

Las deposiciones semanales de arsénico insoluble utilizadas en el presente trabajo provienen de las mediciones realizadas por Rueda et al [58]. Por otro lado, en 2014 sus mediciones arrojaron que de la deposición total de arsénico, entre un 50 % y un 65 % corresponde a arsénico soluble o biodisponible [74].

A.2. Concentraciones de arsénico en el suelo

A continuación se encuentran los resultados de distintos estudios respecto a la concentración de arsénico en el suelo. La Tabla A.1 muestra las concentraciones de arsénico en el suelo disponibles. Para reducir el volumen de datos presentados, se muestran sólo aquellos datos publicados en los últimos 10 años (2012 en adelante). Datos anteriores (1991 a 2012) se pueden encontrar en: [89, 101, 351, 352]. Por otro lado, [351] indica que la relación entre masa de arsénico soluble y total en el suelo de Puchuncaví varía entre un 12 y un 73 %.

Tabla A.1: Concentraciones de arsénico total en el suelo de Quintero-Puchuncaví.

Lugar	Capa extraída [cm]	As total [mg/kg]	Coordenadas	Distancia a CIV [km]	Año	Ref
La Greda	0-20	34	32°45'1.67"S 71°28'26.96"W	1,7	2015	[203]
La Greda	0-20	41	32°44'55.38"S 71°28'23.65"W	1,9	2015	[203]
La Greda	0-5	min 41 mean 65,3 max 106	32°44'53.79"S 71°28'27.17"W	2,0	2014 (2009) ⁵	[37]
La Greda	0-20	34	32°44'38.21"S 71°28'21.12"W	2,5	2015	[203]
La Greda	0-20	27	32°44'14.28"S 71°28'7.64"W	3,3	2015	[203]
La Greda	0-20	13	No especifica.	4,0	2012 (2012)	[11]
	0-20	11,9				
	50-80	9,3				
La Greda	0-20	17	32°43'24.45"S 71°27'46.72"W	4,9	2015	[203]
Campiche	0-20	22	32°44'16.96"S 71°27'11.49"W	4	2015	[203]
Campiche	0-20	23	32°44'4.14"S 71°27'3.79"W	4,4	2015	[203]
Puchuncaví	0-20	15	32°43'58.23"S 71°25'57.09"W	5,8	2015	[203]
Puchuncaví	0-20	13	32°43'42.80"S 71°25'44.10"W	6,4	2015	[203]
Puchuncaví	0-5	min 24 mean 45,1 max 54	32°43'7.43"S 71°24'26.37"W	8,7	2014 (2009)	[37]

Tabla A.1: Continuación.

Lugar	Capa extraída [cm]	As total [mg/kg]	Coordenadas	Distancia a CIV [km]	Año	Ref
Los Maitenes	0-5	29±2	32°46'1" S 71°28'12.8" W	1,1	2012 (2010)	[130]
Los Maitenes	0-5	min 40 mean 73 max 100	32°45'51.64"S 71°27'16.23"W	2,6	2014 (2009)	[37]
Los Maitenes	0-5	32±14	32°46'1" S 71°28'12.8" W	1,1	2012 (2010)	[96]
	5-10	17±5,1				
	10-20	14±3,2				
	20-30	13±1,3				
Valle Alegre	0-5	min 11 mean 23 max 57	32°48'27.37"S 71°26'10.71"W	6,4	2014 (2009)	[37]

A.3. Arsénico en el agua

Las ubicaciones de los estudios de concentración de arsénico en el agua se muestran en la Figura A.2, mientras que aquellos sitios sin ubicación específica, se indican en la Tabla A.2. Cabe destacar que en todas las mediciones la concentración de arsénico es de 0,001 [mg/L], exceptuando el pozo Los Maitenes y la estación Puente Colmo del Aconcagua, en que se midieron 0,002 [mg/L] [76, 78], por lo que no se incluye el valor de las mediciones realizadas.

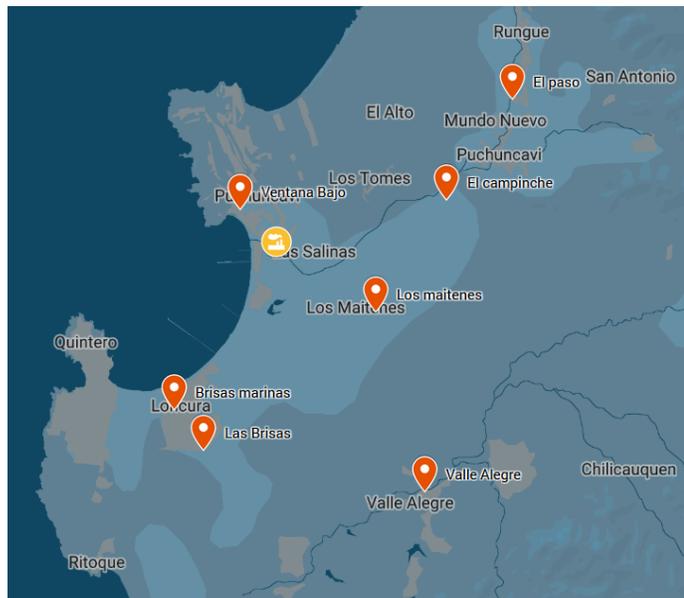


Figura A.2: Puntos de medición de arsénico (marañón) y ubicación del CIV (amarillo)[78]

Tabla A.2: Ubicaciones de sitios de medición, ordenados por año del estudio.

Descripción del sitio	Año	Tipo de agua	Ref.
Río Blanco	2008	Superficial	[8]
Río Aconcagua	2008	Superficial	[8]
Río Aconcagua	2010	Superficial	[82]
Puchuncaví, estero	2017	Pozo, subterráneo	[77]
Puchuncaví, estero	2017	Pozo, subterráneo	[77]
Los maitenes, aconcagua	2017	Pozo, subterráneo	[77]
Los maitenes, aconcagua	2017	Pozo, subterráneo	[77]
Pozo Mantagua	2019	Pozo, subterráneo	[81]
Pozo El Campinche	2019	Pozo, subterráneo	[81]
Pozo Pucalán Los Maquis	2019	Pozo, subterráneo	[81]
Aconcagua, Estación Las Tinajas, bna 05410022-1	2020	Superficial	[76]
Aconcagua, Estación Puente Colmo, bna 05426003-2	2020	Superficial	[76]

Anexo B

Características del suelo

B.1. Textura del suelo

En la Figura B.1 se muestra un diagrama textural con las distintas clasificaciones para texturas del suelo según sus porcentajes de arcilla, limo y arena.

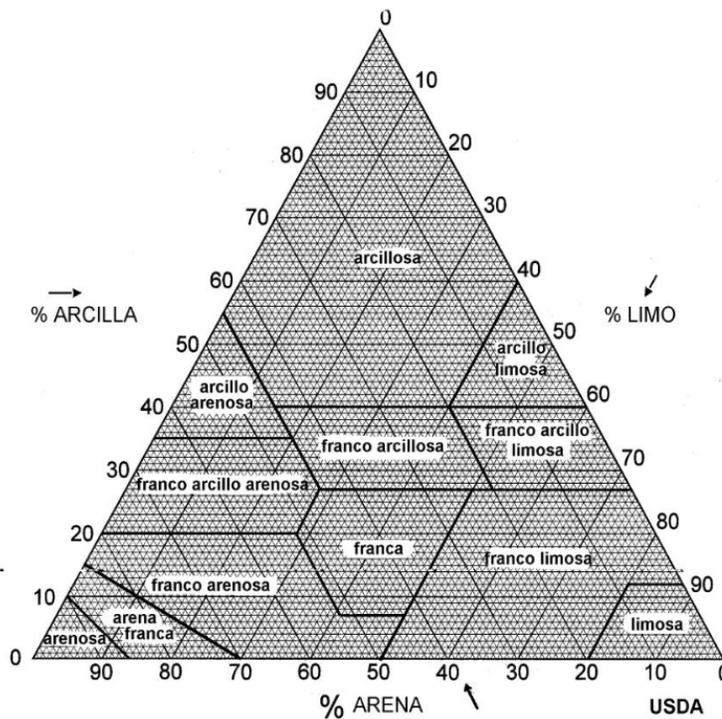


Figura B.1: Diagrama textural USDA. Obtenido de [91].

B.2. Humedad del suelo

A continuación se muestran los valores de capacidad de campo y punto de marchitez permanente reportados en bibliografía. En la Tabla B.1 se detallan los rangos esperados para suelos del tipo franco arenoso (FA), mientras que en la Tabla B.2 se muestran los datos disponibles de mediciones en la Región de Valparaíso. Los datos se reportan volumétricamente, en [mm/m] (equivalente a [L/m³]).

Tabla B.1: Rangos de capacidad de campo y punto marchitez permanente.
HD: humedad disponible, NR: dato no reportado.

Suelo	Capa extraída [cm]	CC [mm/m]	PMP [mm/m]	HD [mm/m]	Lugar	Ref
FA	NR	180-280	60-160	110-150	Gral. (mundo)	[139]
FA	NR	140-152	40-80	NR	Gral. (Chile)	[353]
FA	0-30	NR	NR	130-150	USA	[90]
FA	30-90	NR	NR	120-140		
FA	90-150	NR	NR	110-130		
FA	NR	179	81	98	Gral. (Chile)	[354]
FA	NR	220	110	NR	Gral. (Chile, paltos)	[355]
FA	NR	100-180	40-80	120	Chile, Sur	[141]
FA (grueso)	NR	NR	NR	34-97	Los Nevados, Chile	[356]
FA				50-76	Santa Sofía, Chile	
FA (fino)				303-222	Victoria, Chile	
FA (Andisol)	0-100	240-378	124-291	101	Araucanía	
FA (Inceptisol)		130-376	80-232	97		
FA (Mollisol)		70-350	40-190	95		

Tabla B.2: Datos de tipo de suelo y humedad disponibles para la Región de Valparaíso.

Lugar	Composición del suelo [%]		Tipo de suelo	Capa [cm]	CC [mm/m]	PMP [mm/m]	Ref.
	Arena	Arcilla					
Los Maitenes 32°45'S 71°29'W	78	3	AF	0-20	352,8	65,8	[93]
NR	NR	NR	NR	0-20	150	NR	[134]
				0-40	240		
				0-60	220		
Quillota	44,4	23,1	Franco	0-20	292	218	[135]
	49,5	22,0	Franco	0-40	274	185	
	61,1	17,7	FA	0-60	258	158	

Anexo C

Obtención de evapotranspiración de referencia

El cálculo del ET_0 mediante el método de FAO Penman-Monteith se describe en la Ecuación 2.3. Para aplicar esta ecuación se requiere obtener distintos parámetros a partir de la información disponible de la zona. En la Sección C.1 se describen los datos meteorológicos necesarios, las fuentes usadas para el caso de estudio, los ajustes necesarios a estos datos y se presentan los datos finales ingresados al modelo. La obtención de los parámetros de la Ecuación 2.3 a partir de los datos meteorológicos se describe en la Sección C.2.

C.1. Datos meteorológicos

C.1.1. Datos necesarios y fuentes

Para el cálculo del riego se requieren datos sobre las condiciones del clima de la zona. Los datos necesarios son: la velocidad del viento a 2 [m] de altura en [m/s], la humedad relativa en [%], las temperaturas mínimas y máximas en [°C], las precipitaciones de la zona en [mm] y la radiación solar en [MJ/m²día] [139]. Los datos se obtienen principalmente de 2 fuentes:

1. Explorador Solar del Ministerio de Energía, Chile [357].
El modelo permite extraer la radiación global horizontal de cualquier punto del país. Se basa en datos del 2017 y entrega la radiación diaria promedio por mes.
2. Dirección Meteorológica de Chile (DM) [145].
Todos los datos necesarios restantes se obtienen del registro de la DM para el año 2022 en las estaciones de Quintero (código de estación 320056) y Puchuncaví (código 320100). Dado que el formato de los datos no siempre coincide con lo requerido para el cálculo del ET_0 , se deben realizar adecuaciones, que se describen a continuación.

C.1.2. Adecuaciones de los datos

Los datos de la DM son mediciones diarias, mientras que los datos del Explorador Solar son mensuales. Dado que se calcula el requerimiento de riego diario promedio semanal, esto implica promediar (aritméticamente) los datos obtenidos de la DM para cada semana. A su vez, el promedio mensual de radiación para un mes en particular se asume como el valor semanal de cada semana de ese mes.

Otros cálculos y supuestos asociados a los datos se detallan a continuación.

C.1.2.1. Velocidad del viento

Se utilizan los datos medidos por la estación meteorológica de Quintero, ya que la de Puchuncaví no realiza mediciones de velocidad del viento.

Los datos de velocidad predominante del viento de la DM se miden a 10 [m] de altura y se encuentran en [nudos]. Por lo tanto, se convierte de [nudos] a [m/s] de acuerdo a:

$$u_{10}[m/s] = u_{10}[nudos] \cdot 0,51444 \left[\frac{m/s}{nudos} \right] \quad (C.1)$$

Luego, se utiliza la Ecuación C.2 para transformar el valor medido a una aproximación del valor que se mediría a 2 [m] [139].

$$u_2[m/s] = \frac{4,87}{\ln(67,8 \cdot 10[m] - 5,42)} \cdot u_{10}[m/s] = 0,747951075 \cdot u_{10} \quad (C.2)$$

Una vez realizado esto, se pueden utilizar los datos del viento para calcular los requerimientos de riego.

C.1.2.2. Temperatura mínima y máxima

Se utilizan los datos de temperatura mínima y máxima registrados por la estación de Quintero, ya que la estación de Puchuncaví presenta una mayor cantidad de días sin datos registrados en el sistema. En el caso de los datos no registrados en la estación de Quintero (15 de 365 días para la temperatura mínima y 5 para la máxima), se completan con información de Accuweather.

Se observó que las predicciones de Accuweather se encontraban 1 o 2°C por encima de las registradas por la DM, de manera que completar los datos no registrados con esta información corresponde a sobrestimar la temperatura (mínima o máxima) promedio semanal. Sobrestimar la temperatura significará sobrestimar a su vez el requerimiento de riego, colocando al modelo en el peor escenario.

C.1.2.3. Humedad relativa

Tanto la estación de Quintero como la de Puchuncaví tenían días sin registro de la humedad relativa. En el caso de Quintero 21 días y en el de Puchuncaví 92, de los que solo coinciden en seis. Considerando lo anterior, se utilizan los datos de la estación de Quintero al estar más completa. Además, ambas estaciones tienen datos similares, con una leve tendencia a tener menor humedad registrada en Quintero. Considerar un caso con menor humedad en el aire es coherente con calcular el peor escenario posible en términos de riego.

Para resolver los datos no registrados, se utilizó los datos de la estación de Puchuncaví. Dada su posición respecto a la costa y que en los datos disponibles la diferencia entre ambas humedades relativas es baja, se toma como supuesto que los días en que la estación de Quintero no registró datos, la humedad relativa de Puchuncaví es lo suficientemente cercana. Los 6 días en que ninguna de las estaciones registró datos, se dejaron en blanco, debido a que no alteraban el promedio semanal de las semanas en que se encontraban.

C.1.3. Datos utilizados en el modelo

En el siguiente enlace se encuentra el archivo excel con los datos meteorológicos semanales utilizados en el modelo⁶:

<https://docs.google.com/spreadsheets/d/1zm2b6IMUmM2-580hrU0pCM5tmA8mBsbX/edit?usp=sharing&ouid=115405414326489137506&rtpof=true&sd=true>

En el archivo, están indicados, en orden: el número de semana, las temperaturas mínima y máxima (T_{min} y T_{max}), la velocidad del viento a 2 [m] de altura (u_{10}), la humedad relativa media (%HRmedia), la radiación solar horizontal (R_s) y las precipitaciones. Las unidades de medida se encuentran en el mismo archivo.

C.2. Obtención de parámetros para el cálculo de evapotranspiración de referencia

En la Tabla C.1 se indican los valores o las fórmulas de cálculo de los parámetros de la Ecuación 2.3. Se señala también la fuente de la que proviene el cálculo o si lo amerita, la sección en que se explica el procedimiento para obtener el valor o fórmula.

Tabla C.1: Resumen para obtención de parámetros de la Ecuación 2.3.

Parámetro	Unidad	Fórmula o valor	Fuente o Sección
Δ	[kPa/°C]	$\frac{4098 \cdot (0,6108 \cdot e^{\frac{17,27 \cdot T}{T+237,3}})}{(T + 237,3)^2}$	[139]
G	[MJ/m ² d]	0	[139]
R_n	[MJ/m ² d]	Múltiples cálculos	C.2.1
γ	[kPa/°C]	0,067	C.2.2
T	[°C]	$\frac{T_{min} + T_{max}}{2}$	[139]
u_2	[m/s]	Dato meteorológico adecuado	C.1.2.1
e_s	[kPa]	$\frac{0,6108}{2} \cdot \left(\frac{e^{\frac{17,27 \cdot T_{min}}{T_{min} + 237,3}}}{(T_{min} + 237,3)^2} + \frac{e^{\frac{17,27 \cdot T_{max}}{T_{max} + 237,3}}}{(T_{max} + 237,3)^2} \right)$	[139]
e_a	[kPa]	$0,6108 \frac{e^{\frac{17,27 \cdot T_{min}}{T_{min} + 237,3}}}{(T_{min} + 237,3)^2}$	[139]

C.2.1. Radiación neta en la superficie del cultivo

Para obtener el valor de R_n se requiere calcular los valores de distintos tipos de radiación y parámetros asociados a la localidad [139]. Lo primero es calcular la latitud, la declinación solar en radianes y la distancia relativa inversa Tierra-Sol, como se muestra en las ecuaciones C.3, C.4 y C.5 respectivamente [139]. La declinación solar y la distancia relativa inversa

⁶ En caso de que el enlace presente problemas de funcionamiento, escribir a camilamestreb@ug.uchile.cl

dependen del día del año, J , mientras que la latitud se calcula con un cambio de unidades.

$$\varphi = \frac{\pi}{180 \cdot \text{latitud}} \quad (\text{C.3})$$

$$\delta = 0,409 \cdot \text{seno} \left(2\pi \frac{J}{365} - 1,39 \right) \quad (\text{C.4})$$

$$d_r = 1 + 0,033 \cdot \cos \left(2\pi \frac{J}{365} \right) \quad (\text{C.5})$$

A partir de φ y δ se obtiene el ángulo de radiación de la puesta del sol:

$$\omega = \arccos(-\tan(\varphi)\tan(\delta)) \quad (\text{C.6})$$

Teniendo lo anterior, y considerando que la constante solar G_{sc} tiene un valor de 0,082 [MJ/m²min] [139], se calcula la radiación extraterrestre:

$$R_a \text{ [MJ/m}^2\text{d]} = \frac{24 \cdot 60}{\pi} G_{sc} \cdot d_r \cdot (\omega \cdot \text{seno}(\varphi)\text{seno}(\delta) + \cos(\varphi)\cos(\delta)\text{seno}(\omega)) \quad (\text{C.7})$$

Utilizando R_a y la altura por sobre el nivel del mar (z) se obtiene la radiación solar de un día despejado:

$$R_{so} \text{ [MJ/m}^2\text{d]} = (0,75 + 2 \cdot 10^{-5} \cdot z) \cdot R_a \quad (\text{C.8})$$

En paralelo, tomando los datos de radiación solar R_{sh} (ver Sección C.1) se calcula la radiación neta solar de acuerdo a la Ecuación C.9. Se considera que el albedo terrestre α es de 0,23.

$$R_{ns} \text{ [MJ/m}^2\text{d]} = R_{sh} \cdot (1 - \alpha) = 0,77R_{sh} \quad (\text{C.9})$$

Luego, se obtiene la radiación neta de onda larga:

$$R_{nl} \text{ [MJ/m}^2\text{d]} = \sigma_b \left(\frac{(T_{minK})^4 + (T_{maxK})^4}{2} \right) (0,34 - 0,14\sqrt{e_a}) \left(1,35 \frac{R_s}{R_{so}} - 0,35 \right) \quad (\text{C.10})$$

Donde la constante de Stefan-Boltzmann es $\sigma_b = 4,903 \cdot 10^{-9}$ [MJ/K⁴m²d] y las temperaturas se encuentran en grados kelvin. Finalmente, se obtiene la radiación neta sobre el cultivo:

$$R_n \text{ [MJ/m}^2\text{d]} = R_{ns} - R_{nl} \quad (\text{C.11})$$

C.2.2. Constante psicométrica

La constante psicométrica (γ) relaciona la temperatura del aire con la presión parcial de vapor en el aire [358]. Varía principalmente en función de la altitud y la FAO indica que para altitudes entre 0 y 200 [m] el valor de la constante psicométrica es de 0,067 [kPa/°C] [139]. Dado que las estaciones meteorológicas de la zona se encuentran a 5 y 25 [m] por sobre el nivel del mar [145], se considera ese valor de γ .

Anexo D

Coeficiente único de cultivo inicial, medio y final

A continuación se resume la metodología propuesta por FAO para el cálculo de los coeficientes únicos no tabulados [139]. Se incluyen también los supuestos tomados y datos recogidos para el caso de estudio Quintero-Puchuncaví.

D.1. Coeficiente único de cultivo inicial

En la etapa inicial la cobertura del suelo por vegetación es menor al 10%. Esto significa que las pérdidas de agua ocurren principalmente por evaporación, más que por transpiración. La evaporación de agua dependerá de la frecuencia de lluvia o riego, llamados eventos de humedecimiento, las condiciones climáticas del lugar y las características del suelo [139].

Los valores de $K_{c\ ini}$ están tabulados para distintos cultivos en climas específicos. En particular, para aquellos de humedad relativa mínima de alrededor del 45% y vientos suaves a moderados, de aproximadamente 2 [m/s] [139]. Cuando estos no coinciden con las condiciones climáticas o el cultivo en estudio, se sugiere calcular el coeficiente con alguno de las ecuaciones disponibles. En este caso, si $t_w < t_1$, $K_{c\ ini}$ es 1,15, de lo contrario:

$$K_{c\ ini} = \frac{AET - (AET - AFE) \cdot \exp\left(\frac{(t_1 - t_w)1,15 \cdot ET_0 \left(1 + \frac{AFE}{AET - AFE}\right)}{AET}\right)}{t_w \cdot ET_0} \quad (D.1)$$

AFE y AET dependen del tipo de suelo y representan el agua que es capaz de retener. En el caso de la zona Quintero-Puchuncaví, se tiene suelo franco-arenoso [93–96], por lo que los valores de agua evaporable total y fácilmente evaporable se presentan en la Tabla D.1. Se selecciona el valor que representa el caso más crítico o mayor requerimientos de riego para el cultivo, es decir, los máximos valores de AFE y AET presentados.

Tabla D.1: Propiedades de suelos franco-arenosos [139].

Parámetro	Rango de valores
AFE [mm]	6-10
AET^a [mm]	22,5-30

^a Cabe destacar que los valores originales se presentan para profundidades de suelo sujetas a evaporación de 10 [cm]. Como se sugiere utilizar 15 [cm] en caso de no tener el dato exacto, se hace el cálculo necesario para ajustar los datos.

El valor de t_1 viene dado por:

$$t_1 = \frac{AFE}{1,15ET_0} \quad (D.2)$$

Mientras que el valor de t_w depende de la frecuencia de riego. Los tipos de riego más comunes en la región de Valparaíso son el riego por goteo y por surco, siendo el primero especialmente utilizado en cultivos frutales, y el segundo en hortalizas [146–149]. Si se trata de riego por goteo, los cultivos se regarán diariamente ($t_w = 1$) [353, 356, 359]. Por otro lado, el riego por surco es menos frecuente y depende de: la época del año, el cultivo y el tipo de suelo, variando de 1 a 10 días entre riegos [141, 355, 360–362]. Los datos a utilizar se muestran en la Tabla D.2.

Tabla D.2: Frecuencia de riego según tipo de suelo y cultivo.

Cultivo	Suelo									
	Franco					Arenoso				
	Ene	Feb	Mar	Nov	Dic	Ene	Feb	Mar	Nov	Dic
Frutales	7	10	13	10	8	3	3	5	4	3
Hortalizas	1	2	3	2	1	1	1	1	1	1
Maíz	6	7	-	10	6	2	1	1	2	1
Tubérculos	3	4	7	9	5	3	1	1	3	1

D.2. Coeficiente único de cultivo medio

De no cumplirse con las condiciones para utilizar los coeficientes de cultivo tabulados por la FAO, se puede aplicar la siguiente ecuación:

$$K_{c\ med} = K_{c\ med\ tab} + (0,04(u_2 - 2) - 0,004(HR_{min} - 45)) \cdot \left(\frac{h_{cult}}{3}\right)^3 \quad (D.3)$$

Si se cumple que u_2 se encuentre entre 1 y [m/s], HR_{min} esté entre 20 y 80% y que h_{cult} sea mayor a 0,1 [m] pero menor a 10 [m]. Si no se tienen datos, la humedad relativa mínima puede ser estimada según:

$$HR_{min} = \frac{e^\circ(T_{rocío})}{e^\circ(T_{max})} \cdot 100\% \quad (D.4)$$

A su vez, la temperatura del punto de rocío puede ser estimada como la temperatura mínima.

En caso de que la altura del cultivo sea inferior a 10 [cm], no es necesario obtener el coeficiente, ya que el cultivo se considerará equivalente al pasto. Por otra parte, si el riego es frecuente y el valor tabulado es menor a 1,0, basta aproximar el valor de $K_{c\ med}$ a 1,1-1,3 [139].

En el caso de *P. vittata* el coeficiente de cultivo medio no está tabulado, pero se cuenta con un estudio que estima el coeficiente anual en 0,45 para el helecho *Rumohra adiantiformis* [363]. En cuanto a la altura, *P. vittata* puede alcanzar entre 60 y 100 [cm] [270].

D.3. Coeficiente único de cultivo final

El coeficiente de cultivo de la etapa final dependerá de las prácticas asociadas a la madurez del cultivo. Aquellos que se cosechan en fresco y cuentan con riego frecuente, tendrán altos valores de $K_{c\ fin}$, y lo inverso se cumple para los cultivos que se dejan secar antes de la cosecha [139].

Al igual que con $K_{c\ med}$, de no poder usarse los valores tabulados directamente, se puede utilizar la siguiente fórmula:

$$K_{c\ fin} = K_{c\ fin\ tab} + (0,04(u_2 - 2) - 0,004(HR_{min} - 45)) \cdot \left(\frac{h_{cult}}{3}\right)^3 \quad (D.5)$$

Donde HR_{min} se estima a partir de la Ecuación D.4. Para usar esta fórmula se debe cumplir que se el valor de $K_{c\ fin}$ sea mayor a 0,45. De ser menor o igual, no es necesario ajustar el valor tabulado.

En el caso de *P. vittata* el coeficiente de cultivo final no está tabulado, pero se cuenta con un estudio que estima el coeficiente anual en 0,45 para el helecho *Rumohra adiantiformis* [363], por lo que no requiere ser ajustado.

Anexo E

Ajustes de parámetros

E.1. Metodología

Los ajustes de parámetros presentes en este anexo se realizan mediante la aplicación de *Solver*, en Excel. En esta aplicación se ingresan los datos obtenidos de la literatura y la función cuyos parámetros se requiere ajustar para generar los datos ajustables. Se calcula el error cuadrático medio (ECM) utilizando la siguiente fórmula (nomenclatura disponible al inicio del documento):

$$ECM = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Y_i - y_i)^2 \quad (\text{E.1})$$

El valor de ECM es el que se busca minimizar, utilizando el método de resolución *GRG Nonlineas* del software, con sus valores por defecto de precisión y convergencia. Como celdas a variar se ingresan las correspondientes a las constantes que se requiere ajustar. En caso de ser necesario, se les impone la restricción:

$$Parametro \Rightarrow 0,00001$$

Que indica que el parámetro a ajustar no puede tomar el valor 0 ni ser negativo. En caso de que el parámetro pueda tomar el valor 0, se reemplaza en la misma expresión.

Se reporta el resultado obtenido (valores de los parámetros) y el ECM alcanzado para cada ajuste. Cuando se es posible, se procede a validar el resultado.

E.1.1. Validación

En caso de tenerse los datos suficientes, se validan las ecuaciones. Dado que no se tienen conjuntos de datos suficientes para calibrar y validar el modelo, se utilizan subconjuntos de datos. En general los datos tienen como variable dependiente el tiempo. Ordenados cronológicamente, se seleccionan datos intercalados para crear dos subconjuntos: calibración y validación.

Los datos de calibración se utilizan de acuerdo a la metodología descrita anteriormente para obtener los valores de los parámetros requeridos mediante un ajuste. Este ajuste luego se compara con el subconjunto de validación, calculándose el valor del ECM para estos datos y

la desviación estándar, de acuerdo a:

$$\sigma = \sqrt{ECM} \quad (E.2)$$

A continuación se presenta un ejemplo de la metodología, utilizando los siguientes datos:

Tabla E.1: Datos de ejemplo

Variables		Subconjunto
Independiente	Dependiente	
2	15	Calibración
3,2	17	Validación
6,2	20	Calibración
9	18	Validación
12,5	25	Calibración
16	28	Validación
19	22	Calibración
22	28	Validación
30	30	Calibración
35	31	Validación
46,7	37	Calibración
51,9	41	Validación

A partir de los datos de la Tabla E.1 se obtiene la Figura E.1. Estos datos se debe ajustar a una recta, cuya ecuación es:

$$Dependiente = Pendiente \cdot Independiente + Coeficiente$$

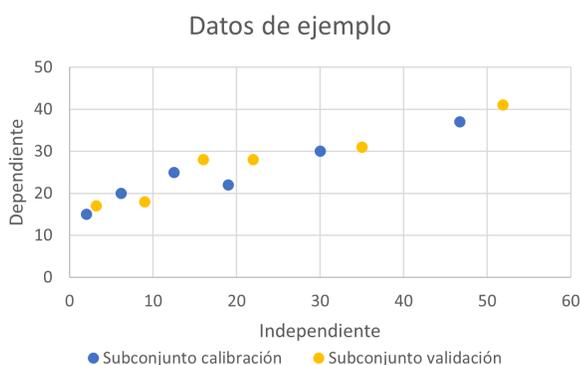


Figura E.1: Datos utilizados según su subconjunto.

Minimizando el ECM con los datos de calibración se obtiene una pendiente de 0,45 y un coeficiente de 16,11. El valor de ECM obtenido es de 3,859. Luego, utilizando los valores obtenidos para los parámetros, se valida utilizando los datos de validación. Con los datos de validación se obtiene un ECM de 5,684 y una desviación estándar de 2,384. Finalmente,

se presentan como resultado el ajuste con ambos subconjuntos de datos y el gráfico de los valores ajustados en función de los datos. Esto se muestra en la Figura E.2.

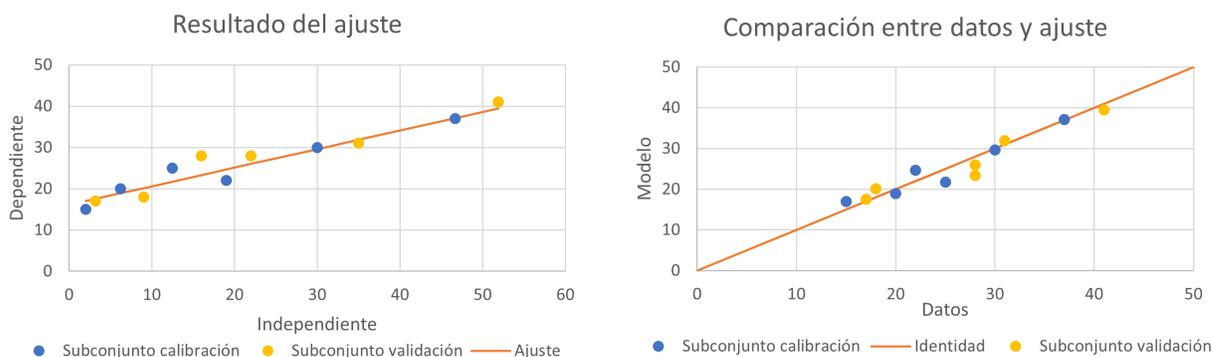


Figura E.2: Resultados del ajuste. Izq: Ajuste y ambos subconjuntos de datos. Der: Comparación respecto a la identidad entre datos y ajuste.

E.2. Isoterma de adsorción

Para estimar la isoterma de adsorción aparente de arsénico en los suelos de la zona Quintero-Puchuncaví se utiliza el trabajo de Zhang y Selim [107]. En la publicación estudian las cinéticas de adsorción de arsénico en 3 suelos. La composición y materia orgánica (MO) de los suelos se comparan con la del sitio de estudio en la Tabla E.2.

Tabla E.2: Comparación de suelos según composición y MO.

Suelo	Composición del suelo [%]			Tipo de suelo	MO [%]	Ubicación	Ref.
	Arena	Arcilla	Limo				
Olivier	5	6	89	Limoso	1,4	Louisiana	[107]
Sharkey	3	61	36	Arcilloso	2,4		
Windsor	77	3	20	AF	3,5	New Hampshire	
Sitio 14	65	10	25	FA	3,4	Puchuncaví	[203]
Sitio 15	90	6	4	AF	1,3		

Por su similitud a los suelos de Puchuncaví, se escoge el suelo Windsor. A los datos presentados por los autores, se les aplica un ajuste para determinar el valor de las constantes de la isoterma de Freundlich (ver Ecuación 2.1), de acuerdo a lo descrito en la Sección E.1.

Se obtiene un valor de n de 0,313 y de 180,3 [$L^n/\text{kg mg}^n$], con un valor de ECM de 184,45. El resultado se muestra en la Figura E.3.

Debido a la poca disponibilidad de datos, este ajuste no es validado. Dividir los datos disponibles en subconjuntos significaría reducir en exceso los puntos disponibles para la calibración.

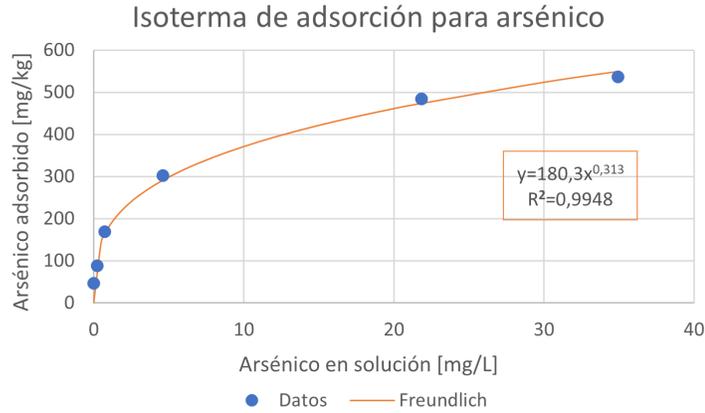


Figura E.3: Datos experimentales e isoterma de Freundlich ajustada. Datos de [107] y ajuste mediante *solver* de Excel.

E.3. Constante de eliminación

E.3.1. Ratones

En esta sección se encuentra la memoria de cálculo para la obtención de la constante cinética de primer orden para la eliminación de arsénico en ratones. El valor obtenido es de 0,0074 [1/h] a partir de datos de laboratorio [189]. El procedimiento queda dividido en dos partes: ecuación a ajustar y ajuste. El procedimiento para el ajuste se describe en el Anexo E.1.

Ecuación

Para cualquier organismo, la acumulación de metales corresponderá a la diferencia entre la entrada y la salida del metal (balance de masa). En el experimento, la única entrada corresponde a una dosis diaria de arsénico en función del peso del ratón. Por otro lado la salida sigue una cinética de primer orden respecto a la concentración de arsénico en el ratón. De esta forma se puede plantear:

$$\frac{dM_{As}^R(t)}{dt} = F_{food}^R(t) \mathbb{X}_{food} - k_e^R M_{As}^R(t) \quad (E.3)$$

Dado que solo se reporta la masa total de arsénico en los ratones y no la masa de los ratones y sus concentraciones, no se puede utilizar esta ecuación para el ajuste. Sin embargo, una vez que detienen la ingesta de arsénico, reportan la masa total de arsénico en los ratones durante 9 días más. Para estos días, la ecuación anterior se simplifica, eliminando la entrada:

$$\frac{dM_{As}^R(t)}{dt} = -k_e^R M_{As}^R(t) \quad (E.4)$$

Esto tiene solución analítica, y para la ecuación se cuenta con los datos necesarios para el ajuste de la constante de velocidad de eliminación.

$$M_{As}^R(t) = M_{As}^R(t_0) \cdot e^{-k_e^R \cdot (t-t_0)} \quad (E.5)$$

Ajuste y validación

Utilizando la herramienta *solver* de Excel se obtiene: 0,0074 [1/h] para k_e^R , con un valor de ECM de 0,0037. La validación tiene un ECM de 0,0038. El resultado se muestra en la Figura E.4. La desviación estándar para los datos de validación es de 0,062 [μg]. Dados los resultados numéricos y la inspección visual de los gráficos, se considera validado el ajuste.

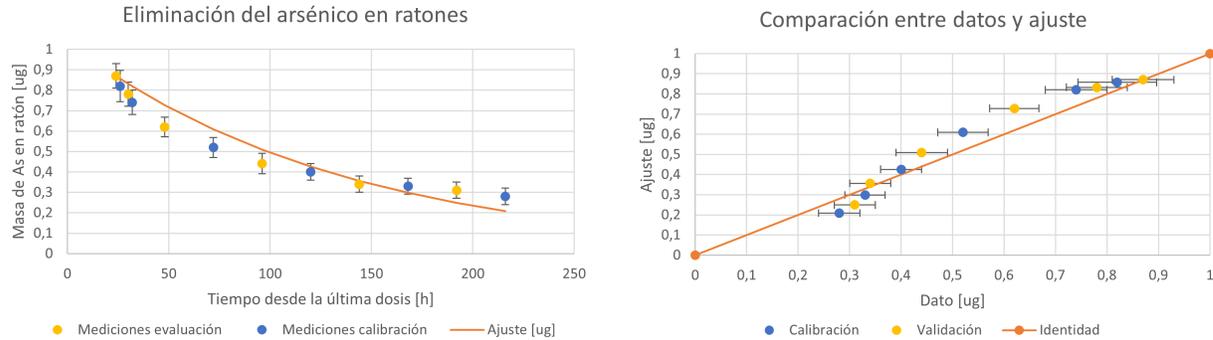


Figura E.4: Izq: Datos experimentales, desviación estándar y ajuste. Der: Gráfico de predicciones vs observaciones para el ajuste realizado. Datos y desviación estándar de [189]. Ajuste mediante *solver* de Excel.

E.3.2. Aves

En esta sección se encuentra la memoria de cálculo para la obtención de la constante cinética de primer orden para la eliminación de arsénico en aves. El valor obtenido es de 0,5625 [1/d] a partir de los datos de laboratorio de [194]. El procedimiento se divide en dos partes: ecuación a ajustar y ajuste. El procedimiento para el ajuste se describe en el Anexo E.1.

Ecuación

De manera análoga a la Ecuación E.4, cuando se detiene la ingesta de arsénico en las aves utilizadas en el experimento se puede plantear que:

$$\frac{dM_{As}^B(t)}{dt} = -k_e^B M_{As}^B(t) \quad (\text{E.6})$$

Dado que se cuenta con datos en función de la concentración y la masa de las aves, se puede aplicar la misma solución analítica usada en el caso de *M. musculus*:

$$M_{As}^B(t) = M_{As}^B(t_0) \cdot e^{-k_e^B \cdot (t-t_0)} \quad (\text{E.7})$$

Si bien podría plantearse el balance de masa en términos de concentración de arsénico y masa de las aves, la resolución implicaría suponer que la masa de los individuos permanece constante durante el experimento. Esto puede ser cierto cuando se trata con animales adultos, sin embargo, no es el caso del experimento realizado por Liu et al [194].

Ajuste

Se utiliza la herramienta *solver* de Excel para la Ecuación E.7, con los datos de arsénico total

(todas las especies identificadas en el estudio). Se obtiene: 0,5625 [1/d] para k_e^B con un valor de ECM de 17,92. El resultado se muestra en la Figura E.5.

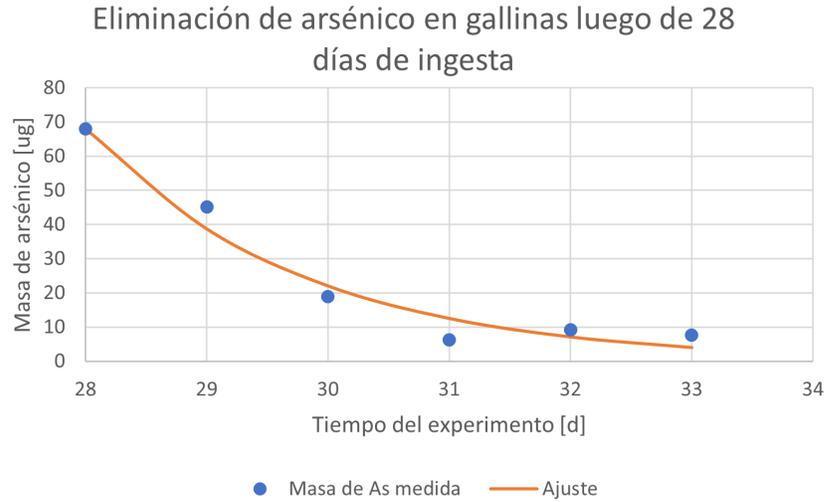


Figura E.5: Datos experimentales y ajuste realizado para la eliminación de arsénico en gallinas. Datos de [194]. Ajuste en *solver* de Excel.

Al igual que la isoterma de Freundlich, este ajuste no es validado. Dividir los datos disponibles en subconjuntos significaría reducir en exceso los puntos disponibles para la calibración.

E.3.3. *E. fetida*

En esta sección se encuentra la memoria de cálculo para la obtención de las constantes cinéticas de primer orden para la absorción y eliminación de arsénico en lombrices. Los valores obtenidos son $1,317 \cdot 10^{-1}$ [$\text{kg}_{soil}/\text{kg}_g\text{d}$] y $4,34 \cdot 10^{-2}$ [1/d] respectivamente, a partir de los datos de laboratorio de [211]. El procedimiento queda dividido en dos partes: ecuación a ajustar y ajuste. El procedimiento para el ajuste se describe en el Anexo E.1.

Ecuación

A diferencia de lo que ocurre con ratones y aves, el ingreso de arsénico a las lombrices no solo depende de su dieta, sino también de la absorción cutánea. Se plantea entonces una absorción de arsénico en función de la concentración del metal en el suelo, con una cinética de primer orden. Manteniendo la cinética de primer orden para la eliminación, se puede plantear el siguiente balance de masa para el arsénico en las lombrices:

$$\frac{dM_{As}^g(t)}{dt} = k_u \mathbb{X}_{soil}(t) \Psi_g M_{soil} - k_e^g \mathbb{X}_g(t) M_g \quad (\text{E.8})$$

Suponiendo que la masa de los lombrices es constante, es decir, que no crecen y su población es constante, se puede escribir:

$$\frac{d\mathbb{X}_g(t)}{dt} = k_u \mathbb{X}_{soil}(t) \Psi_g \frac{M_{soil}}{M_g} - k_e^g \mathbb{X}_g(t) \quad (\text{E.9})$$

Por la definición de Ψ_g se obtiene:

$$\frac{d\mathbb{X}_g(t)}{dt} = k_u \mathbb{X}_{soil}(t) - k_e^g \mathbb{X}_g(t) \quad (\text{E.10})$$

En el caso de experimentos de laboratorio y considerando la masa relativa de gusanos respecto a la masa de suelo, se puede suponer que la concentración en el suelo permanece relativamente constante durante el experimento. Así, se simplifica la ecuación y se puede integrar, obteniendo:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbb{X}_g(t)}{dt} &= k_u \mathbb{X}_{soil} - k_e^g \mathbb{X}_g(t) \\ \mathbb{X}_g(t) &= \frac{k_u}{k_e^g} \mathbb{X}_{soil} (1 - e^{-k_e^g(t-t_0)}) + \mathbb{X}_g(t_0) e^{-k_e^g(t-t_0)} \end{aligned} \quad (\text{E.11})$$

Para esta ecuación, se cuenta con los datos necesarios para ajustar las constantes cinéticas.

Ajuste y validación

Se utiliza la herramienta *solver* de Excel, para ajustar las constantes k_u y k_e^g de la Ecuación E.11. Se agrega como restricción que las constantes deben ser mayores o iguales a 10^{-5} . Los datos experimentales incluían mediciones para 4 concentraciones distintas de arsénico en el suelo [211]. Para el ajuste se seleccionan los datos medidos con una concentración de 26,4 [mg/kg] en el suelo. Se obtiene: $1,317 \cdot 10^{-1}$ [kg_{soil}/kg_gd] para k_u y $4,343 \cdot 10^{-2}$ [1/d] para k_e^g , con un valor de ECM de $2,01 \cdot 10^{-7}$.

Es necesario considerar que solo se tienen 3 mediciones (inicial, día 28 y día 56). De estas, la inicial no aporta información, ya que sin importar las constantes, la ecuación en el día 0 entrega la concentración inicial. De esta manera, se tienen solo dos puntos para ajustar dos constantes, lo que explica el valor de ECM obtenido. Considerando esto, se compara el ajuste con las mediciones experimentales para otras concentraciones de arsénico en el suelo. La Figura E.6 muestra los resultados.

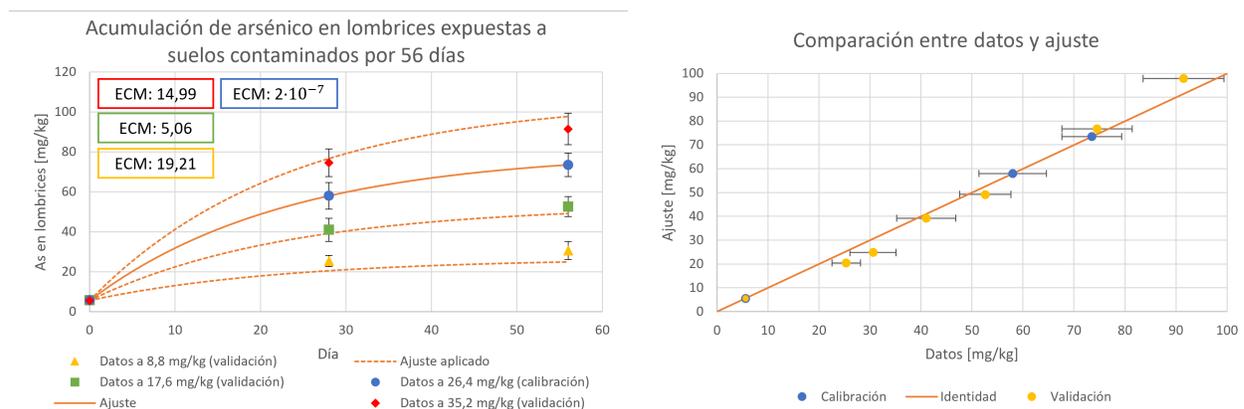


Figura E.6: Izq: Datos experimentales, desviación estándar y ajuste realizado para la acumulación de arsénico en lombrices. Der: Gráfico de predicciones vs observaciones para el ajuste realizado. Datos y desviación estándar de [211] y ajuste mediante *solver* de Excel.

Los resultados de aplicar la ecuación E.11 con las constantes ajustadas a los datos para distintas concentraciones de arsénico en el suelo se muestran en la Tabla E.3. Dados los resultados numéricos y la inspección visual de los gráficos, se considera validado el ajuste.

Tabla E.3: Error cuadrático medio y desviación estándar del ajuste a 26,4 [mg/kg] aplicado a otras concentraciones de suelo.

As en suelo [mg/kg]	ECM	σ [mg/kg]
8,8	19,21	4,38
17,6	5,06	2,25
35,2	14,99	3,87

E.4. Constantes del cultivo de *P. vittata*

E.4.1. Crecimiento logístico

Para representar el crecimiento de *P. vittata* es necesario contar con valores de las constantes K_P y r de la Ecuación 3.2. La ecuación integrada, para la biomasa por área de cultivo corresponde a:

$$M'_P(t) = \frac{K_P}{1 + \frac{K_P - M'_P(t_0)}{M'_P(t_0)} e^{-r(t-t_0)}} \quad (\text{E.12})$$

Los datos experimentales de biomasa sobre el suelo provienen de [335]. Dado que no se cuenta con la biomasa trasplantada en el día 0 del experimento, se toma $t_0 = 15$. De esta forma, se cuenta con 18 mediciones.

Aplicando el procedimiento descrito en el Anexo E.1 sobre la Ecuación E.12 ajustando los parámetros K_P y r , se obtiene un valor de 14,64 [ton/ha] (14.640,0 [kg/ha] o 0,146 [kg/m²]) para K_P y 0,033 [1/d] para r . El ECM del ajuste es de 0,153 y el de validación es de 0,167. En la Figura E.7 se muestra el resultado gráficamente. La desviación estándar de los datos de validación es de 0,41 [ton/hm²]. Dados los resultados numéricos y la inspección visual de los gráficos, se considera validado el ajuste.

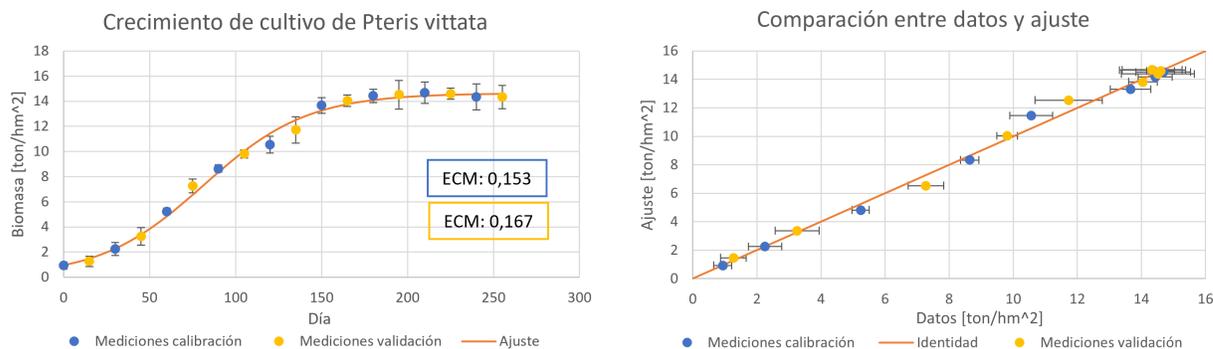


Figura E.7: Izq: Datos experimentales, desviación estándar y ajuste realizado para el crecimiento del cultivo sobre tierra. Der: Gráfico de predicciones vs observaciones para el ajuste realizado. Datos y desviación estándar de [335]. Ajuste mediante *solver* de Excel.

E.4.2. Michaelis Menten

A partir de la Ecuación 3.1, se puede escribir la siguiente ecuación para la representación matemática del influx de arsénico en *P. vittata*:

$$v = v_m \frac{C_w(t)}{C_w(t) + K_M} \quad (\text{E.13})$$

Donde K_M tiene unidades de concentración y v_m las unidades del influx. En su estudio, Poynton et al presentan los datos del influx en raíces medido con arsénico radiomarcado en función de la concentración de arsénico en solución [333]. Dado esto, no es necesario hacerle transformaciones a la Ecuación E.13 para realizar el ajuste.

Aplicando el procedimiento descrito en el Anexo E.1 para ajustar los parámetros de la ecuación, se obtienen los valores 14,21 [nmol/h·g_{fw root}] y 1,30 [μM] para v_m y K_M respectivamente. El ECM es de 2,29, en la Figura E.8 se muestra el resultado gráficamente.

Los resultados son similares a otros valores reportados en la literatura [122]. Mediante conversión de unidades y considerando el peso molecular del arsénico como 74,9 [g/mol] se obtiene que v_m y K_M son, respectivamente, 25,54 [mg/d·kg_{fw root}] y 96,81 [mg/m³].

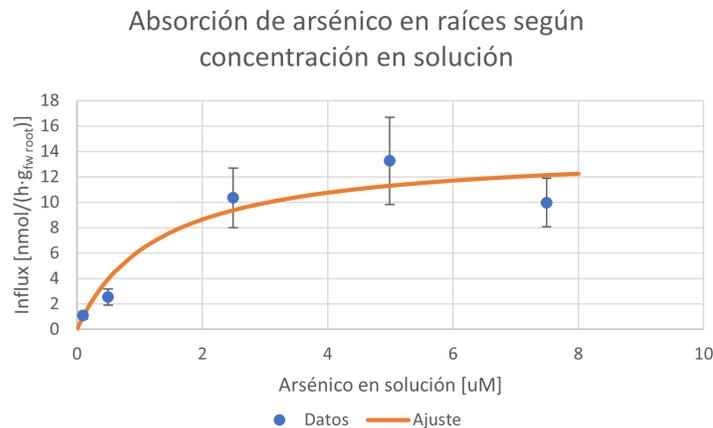


Figura E.8: Datos experimentales, desviación estándar y ajuste realizado para la absorción de arsénico en raíces de *P. vittata*. Datos y desviación estándar de [333]. Ajuste mediante *solver* de Excel.

Debido a la poca disponibilidad de datos, este ajuste no es validado. Dividir los datos disponibles en subconjuntos significaría reducir en exceso los puntos disponibles para la calibración.

Anexo F

Terreno estudiado

El presente anexo muestra el terreno seleccionado para el caso de estudio. Esta selección permite estimar el área a fitorremediar y la fauna involucrada. Los criterios para la selección son:

1. Terreno disponible: el sector seleccionado no debe estar en uso de plantaciones forestales ni cultivos. Tampoco debe ser parte de una reserva natural. Este criterio no distingue entre terrenos públicos y privados, solo indica si es posible fitorremediar sin alterar el funcionamiento del lugar. Es un criterio de pertinencia.
2. Cercanía a puntos de medición: se prefieren terrenos en los que se hayan realizado mediciones de concentración de arsénico en el suelo y/o deposición atmosférica. Esto permite estimar la concentración inicial del suelo. Es un criterio de factibilidad.
3. Cercanía a estudios de impacto ambiental: este criterio permite la estimación de la población animal afectada por la fitorremediación a evaluar. Es un criterio de factibilidad.

A partir de exploración visual en Google Maps y considerando los criterios anteriores, se selecciona el terreno mostrado en la Figura F.1, ubicado en La Greda.

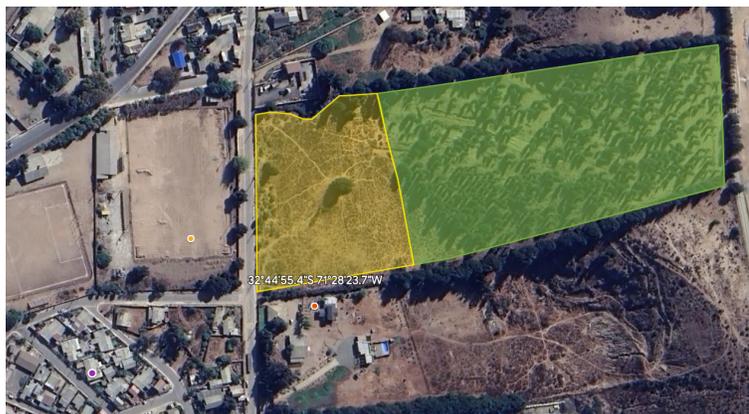


Figura F.1: Terreno seleccionado para evaluar la fitorremediación (amarillo) y hábitat de potencial fauna involucrada (verde). Adicionalmente se muestran los puntos más cercanos de mediciones de arsénico en el suelo. Imagen obtenida de Google Earth.

El terreno a fitorremediar es de 1,31 [ha] y colinda con una formación arbórea de 2,61 [ha]. Se ubica a aproximadamente 2 [km] de la fundición Ventanas. En la Figura F.2 se muestran el terreno y el CIV.

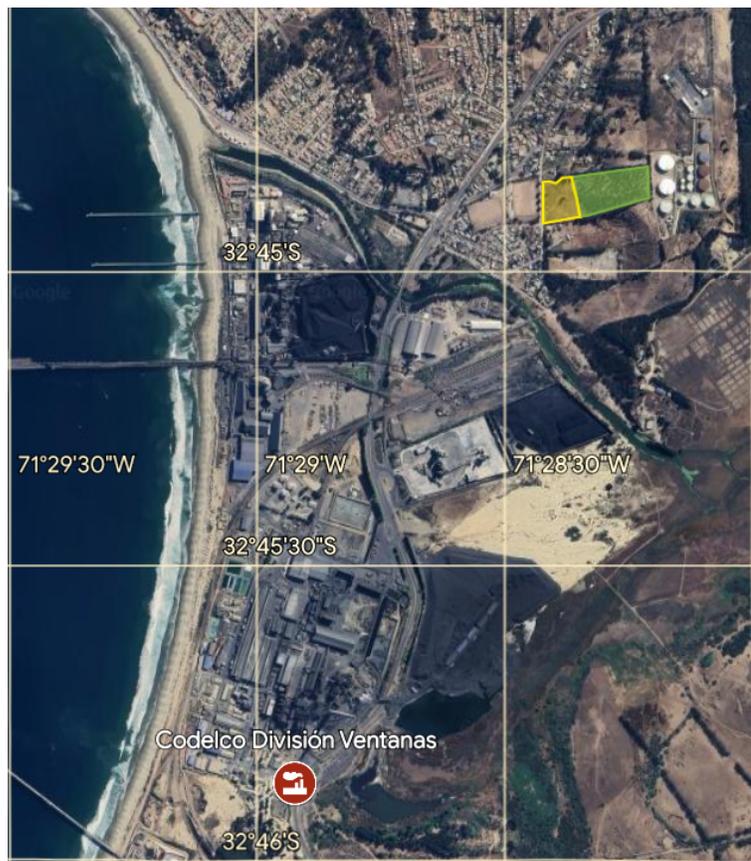


Figura F.2: Terreno seleccionado para fitorremediar (amarillo), hábitat potencial de fauna (verde) y ubicación de la fundición Ventanas (rojo). Imagen obtenida de Google Earth.

En cuanto a la fauna, el 2020 AES Gener presentó su Evaluación de Impacto Ambiental para el proyecto Suministro de Agua Zona Centro [364]. La línea base de fauna del proyecto incluye mediciones de densidad de aves en zonas cercanas al terreno seleccionado, mostradas en la Figura F.3.

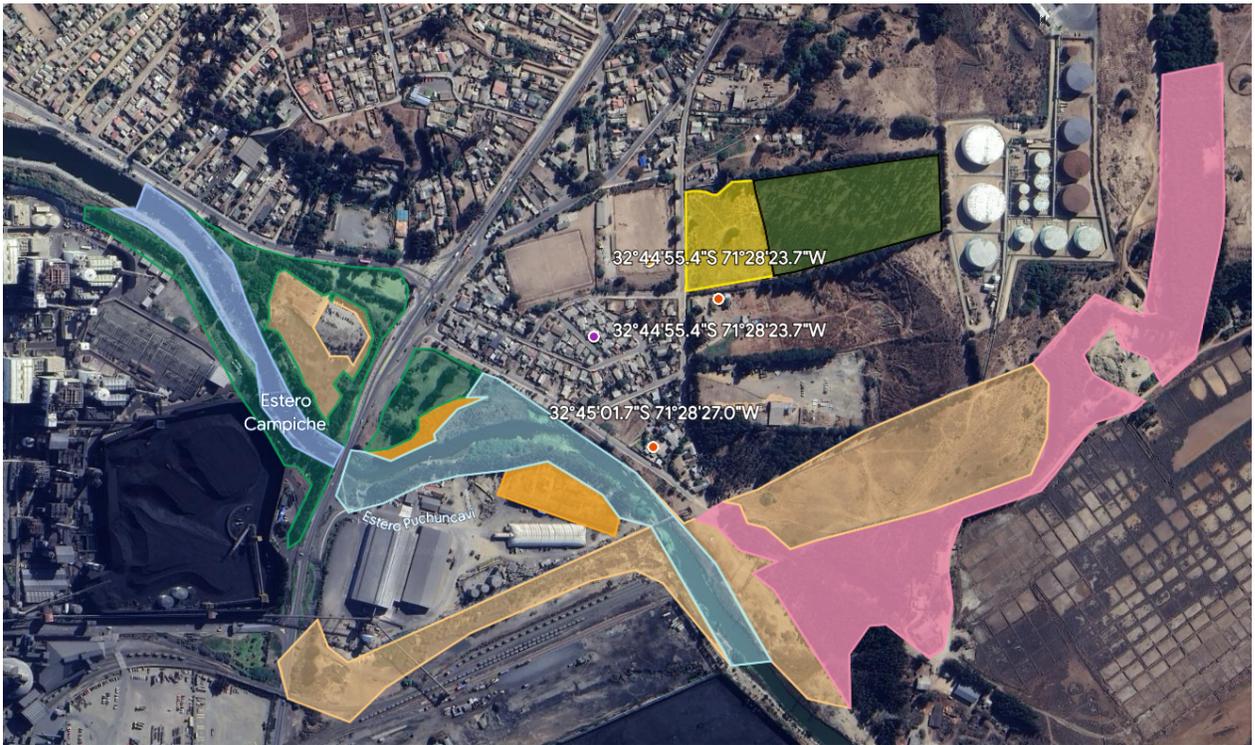


Figura F.3: Terreno a fitorremediar (amarillo), hábitat de fauna involucrada (verde, borde negro) y hábitats considerados en [364] para la línea base de fauna: humedal (celeste), plantación forestal (rosa), pradera (naranja claro), matorral (naranja oscuro) y formación arbórea (verde oscuro). Imagen de Google Earth.

Las imágenes utilizadas fueron obtenidas de Google Earth, utilizando posiciones configuradas en Google Maps. Para mayor detalle, se puede consultar el siguiente mapa⁷: <https://www.google.com/maps/d/edit?mid=1udKF5D2iqH9vCFy4GSDa1Dsywh3PHEs&usp=sharing>

⁷ En caso de que el enlace presente problemas de funcionamiento, escribir a camilamestreb@ug.uchile.cl

Anexo G

Memoria de cálculo

G.1. Ecuaciones usadas en el desarrollo del modelo

A continuación se presentan las ecuaciones y manejos algebraicos de expresiones usadas en el desarrollo del modelo.

Volúmenes en el suelo

El volumen total del suelo en un momento dado corresponde a la suma de los volúmenes de sus componentes:

$$V_T^c = V_w + V_s + V_a \quad (\text{G.1})$$

Densidades en el suelo

Para cada componente del suelo, la masa corresponde a la multiplicación de su volumen por su densidad. En el caso de los sólidos del suelo esto quiere decir:

$$M_s = \rho_s V_s \quad (\text{G.2})$$

Que es análoga para la solución y el suelo total.

Contenido de agua volumétrico

La definición de contenido de agua volumétrico permite escribir el volumen de agua como una multiplicación de un parámetro por el volumen total:

$$\theta_v = \frac{V_w}{V_T} \Leftrightarrow V_w = \theta_v V_T \quad (\text{G.3})$$

Porosidad del suelo

Por definición, la porosidad del suelo corresponde a la razón entre el volumen de poros y el volumen total. En un momento dado, esos poros pueden contener aire y/o agua. A partir de la definición y la Ecuación G.1 se obtiene:

$$\varepsilon = \frac{V_w + V_a}{V_T} = 1 - \frac{V_s}{V_T} \Leftrightarrow V_s = (1 - \varepsilon)V_T \quad (\text{G.4})$$

Masa de sólidos en el suelo

A partir de las Ecuaciones G.2 y G.4 se puede expresar la masa de sólidos del suelo como:

$$M_s = \rho_s(1 - \varepsilon)V_T^c \quad (\text{G.5})$$

Concentraciones en suelo

El arsénico total del suelo corresponde a la suma del arsénico contenido en solución y el arsénico contenido en los sólidos, es decir:

$$M_{soil}\mathbb{X}_{soil} = V_w C_w + M_s \mathbb{X}_s$$

Recordando que la concentración total de arsénico se presenta en peso seco, se reescribe la masa de suelo y de sólidos según la Ecuación G.2, el volumen de sólidos según la Ecuación G.4 y el volumen de agua según la Ecuación G.3. Así, se llega a la siguiente expresión:

$$\mathbb{X}_{soil} = \frac{\theta_v}{\rho_{ap}} C_w + \frac{(1 - \varepsilon)\rho_s}{\rho_{ap}} \mathbb{X}_s \quad (\text{G.6})$$

Definición Ψ_g

El parámetro Ψ_g corresponde a la relación entre la masa de lombrices en el suelo y la masa de suelo total. Esto implica que:

$$\Psi_g = \frac{M_g}{M_{soil}} \left[\frac{kg_g}{kg_{soil}} \right] \Leftrightarrow M_g = \Psi_g M_{soil} \quad (\text{G.7})$$

Lombrices en función del suelo

A partir de la Ecuación G.7 y las Ecuaciones G.2, G.3 y G.4 se puede expresar la masa de lombrices como una función de la masa de sólidos del suelo o el volumen de solución, como se muestra a continuación:

$$M_g = \Psi_g \frac{\rho_{ap}}{\rho_s(1 - \varepsilon)} M_s = \Psi_g \frac{\rho_{ap}}{\theta_v} V_w \quad (\text{G.8})$$

G.2. Cálculos de curvas logísticas adicionales

A continuación se presentan los cálculos adicionales relacionados a curvas de crecimiento logístico utilizados en el desarrollo del modelo. Esto incluye la obtención de la curva logística para las secciones subterráneas de la planta a partir de la logística para las secciones aéreas y el cálculo de tiempos específicos del crecimiento.

Logística de secciones subterráneas del cultivo

Para representar el crecimiento de un cultivo se suele ocupar una curva logística. Esta representa las etapas de crecimiento del cultivo, como se explica en la Sección 3.1.2. En el caso de *P. vittata* se cuenta con datos que respaldan el uso de esta ecuación [335], sin

embargo, solo presentan mediciones para las secciones aéreas del cultivo.

La curva que describa el aumento de la biomasa subterránea del cultivo debe también ser una logística. Los datos que se tienen disponibles muestran que alrededor del 80 % de la masa total de *P. vittata* se encuentra bajo tierra [334, 365]. En situaciones sin depredación se puede escribir:

$$M_{sub} = f_{sub}M_{cult} \wedge M_P = (1 - f_{sub})M_{cult}$$

Donde f_{sub} representa la fracción de la masa de cultivo que se encuentra bajo tierra. Luego, se puede escribir la masa subterránea en función de la aérea:

$$M_{sub}(t) = \frac{f_{sub}M_P(t)}{(1 - f_{sub})} \quad (G.9)$$

Asumiendo que esa fracción permanece constante (supuesto 21), la proporción debe cumplirse para todo t . En particular, debe cumplirse cuando la masa aérea del cultivo alcanza el máximo valor para el terreno en que se encuentra. Recordando la definición de los parámetros para la curva logística, y escribiéndolo en función del área de cultivo, esto es equivalente a:

$$M'_{sub}(t_{max}) = \frac{f_{sub}M'_P(t_{max})}{(1 - f_{sub})}$$

$$K_{sub} = \frac{f_{sub}}{(1 - f_{sub})}K_P$$

Lo que nos entrega una capacidad de carga K_{sub} para las secciones subterráneas del cultivo de *P. vittata*. Por otro lado, se puede derivar la Ecuación G.9 y utilizar la curva logística de las secciones aéreas:

$$\frac{dM'_{sub}}{dt} = \frac{f_{sub}}{(1 - f_{sub})}M'_P(t)r \left(1 - \frac{M'_P(t)}{K_P}\right)$$

Combinando las dos expresiones anteriores, se puede realizar el siguiente reordenamiento:

$$\begin{aligned} \frac{dM'_{sub}}{dt} &= M'_{sub}(t)r \left(1 - \frac{M'_P(t)}{K_P}\right) = M'_{sub}(t)r \left(1 - \frac{(1-f_{sub})M'_{sub}(t)}{f_{sub}K_P}\right) \\ &= M'_{sub}(t)r \left(1 - \frac{M'_{sub}(t)}{\frac{f_{sub}}{(1-f_{sub})}K_P}\right) = M'_{sub}(t)r \left(1 - \frac{M'_{sub}(t)}{K_{sub}}\right) \end{aligned}$$

Lo que finalmente corresponde a una curva logística, en que la tasa intrínseca de crecimiento de las secciones subterráneas es la misma que la de las secciones aéreas. Esto tiene sentido si la proporción se mantiene durante el ciclo de vida de *P. vittata*, ya que de otro modo, una sección crecería más rápido que la otra y cambiaría la proporción f_{sub} .

En el sistema del modelo se tiene herbivoría, por parte de ratones y aves. Esto significa que la curva de crecimiento de la biomasa aérea del cultivo no es solo una logística. Sin embargo, no se tienen animales alimentándose de las raíces, por lo que no se agregan términos a la curva logística de las secciones subterráneas. A su vez, la capacidad de carga del sistema no cambia, por lo que se puede mantener el parámetro K_{sub} . El parámetro que puede reflejar algún cambio es, por lo tanto, r .

No se tiene suficiente información para determinar qué ocurre con la biomasa subterránea en caso de herbivoría en las partes aéreas del cultivo. Podría crecer más rápido para tener una mejor reserva de nutrientes o más lento, porque el daño a las partes aéreas afecta el rendimiento. A falta de información, se opta por mantener el parámetro del caso sin herbivoría.

Tiempos de crecimiento

Para la determinación de los coeficientes de cultivo inicial, medio y final, se requieren los tiempos de determinados eventos en el crecimiento del cultivo. Estos tiempos son el tiempo en que se alcanza la máxima cobertura y el tiempo en que se alcanza un 10 % de la máxima cobertura.

Se asume que la máxima cobertura coincide con la máxima masa. Esto es razonable dado que las plantas tienden a detener el crecimiento una vez alcanzada la máxima cobertura, ya que más biomasa de hojas no les aporta mayor capacidad de fotosíntesis [245]. Dado que se conoce la máxima masa del cultivo (dada por la capacidad de carga), se puede obtener el tiempo necesario para alcanzar un porcentaje p de ese máximo (expresado como fracción) a partir de la ecuación logística integrada:

$$M'_P(t_p) = \frac{K_P}{1 + \frac{K_P - M'_P(t_0)}{M'_P(t_0)} e^{-r(t_p - t_0)}}$$

$$t_p = \frac{1}{r} \ln \left(\frac{p}{1-p} \frac{K_P - M'_P(t_0)}{M'_P(t_0)} \right) + t_0$$

Lo que también es válido para la ecuación logística de crecimiento de las secciones subterráneas. Cabe destacar que la función se indefine cuando $p = 1$, por lo que no se puede determinar el tiempo de la máxima cobertura, sino que el de un porcentaje cercano al 100 %.

G.3. Masa específica de raíz

El término $A_{esp}^{root}(t, j)$ cuantifica la masa de raíz que está actuando en un volumen de suelo dado, siendo entonces una densidad de raíces en el suelo. Depende del tiempo debido a que la masa de raíz crece, y de la profundidad, por la geometría cónica de ese crecimiento. Se representa mediante la siguiente Ecuación:

$$A_{esp}^{root}(t, j) = \frac{\beta M'_{sub}(t)}{H} \Omega_j \quad (G.10)$$

Cuya deducción se describe a continuación.

La biomasa subterránea de *P. vittata* se encuentra normalizada por la superficie del terreno, debido a las características de su curva de crecimiento. Esto se asocia a una normalización de la capacidad de carga. El parámetro β permite separar la masa subterránea en masa de

raíces (participan de la absorción) y masa de rizomas (no participan). Luego, se tiene que:

$$M'_{root}(t) \left[\frac{kg_{fw,root}}{m_{soil}^2} \right] = \beta \left[\frac{kg_{fw,root}}{kg_{fw,sub}} \right] \cdot M'_{sub}(t) \left[\frac{kg_{fw,sub}}{m_{soil}^2} \right]$$

Que entrega una distribución de la masa de raíces en el área de cultivo. El uso de este parámetro supone que la proporción de masa de rizomas y raíces permanece constante en el tiempo (supuesto 21). Esta expresión se puede transformar en una densidad de raíz en el terreno si se considera la profundidad total dentro de la influencia de las raíces:

$$\rho_{root}^{soil}(t) \left[\frac{kg_{fw,root}}{m_{soil}^3} \right] = \frac{\beta M'_{sub}(t) \left[\frac{kg_{fw,root}}{m_{soil}^2} \right]}{H [m_{soil}]}$$

Finalmente, es necesario distribuir esta densidad en las distintas capas del suelo. El parámetro Ω_j es una razón entre la densidad de raíz en una capa j y la densidad de raíz en toda la profundidad posible. Luego:

$$A_{esp}^{root}(t, j) = \frac{\beta M'_{sub}(t)}{H} \left[\frac{kg_{fw,root}}{m_{soil}^3} \right] \cdot \Omega_j \left[\frac{m_{soil}^3}{m_{capa}^3} \right] = \frac{\beta M'_{sub}(t)}{H} \Omega_j \left[\frac{kg_{fw,root}}{m_{capa}^3} \right]$$

Obteniéndose la ecuación deseada. Los valores de Ω_j y β provienen de [268] y [269] respectivamente. Cabe destacar que la información disponible para la distribución de las raíces en capas es incompleta, y permite solo estimar en capas de 10 [cm]. Dado que la profundidad de cada capa en el modelo es de 5 [cm], se opta por asumir homogeneidad. Es decir, las capas 1 y 2 tendrán la misma masa de raíz, y la suma de ambas corresponderá a la masa de raíz que debiera hallarse en los primeros 10 [cm] de profundidad según la literatura. Lo mismo ocurre con las capas 3 y 4, y con las capas 5 y 6.

G.4. Flujo de deposición atmosférica

A partir de los datos del Anexo A.1 se observa que no hay una tendencia de comportamiento clara en las mediciones de deposición atmosférica insoluble. Lo anterior se muestra en la Figura G.1, para los datos del 2011.

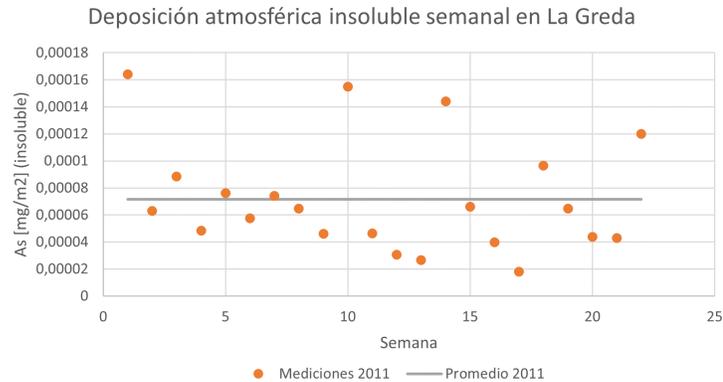


Figura G.1: Deposición atmosférica semanal en estación de medición La Greda y promedio de los datos. Elaboración propia con datos de [74].

Para los propósitos del modelo, se opta por homogeneizar el ingreso de arsénico al sistema producto de la deposición atmosférica, utilizando el valor promedio semanal. Para el 2010, el promedio semanal es de $1,10 \cdot 10^{-4}$ [mg/m²] y el 2011 es de $7,17 \cdot 10^{-5}$ [mg/m²]. Por otro lado, de acuerdo a los reportes de sustentabilidad de CODELCO, las emisiones totales de arsénico en los años 2010 y 2011 fueron, respectivamente 120 y 90 [ton] [64]. Esto se debe adaptar al escenario más reciente: el reporte de 2022 indica que se emitieron 20 [ton] de arsénico [63].

Dado que la deposición atmosférica está sujeta a factores que escapan del alcance del estudio (dirección y velocidad del viento, niveles de producción, entre otros), se toman dos supuestos. En primer lugar, se opta por homogeneizar la emisión:

$$Emisión_{2010} = 120 \left[\frac{ton}{año} \right] \cdot \frac{1}{52} \left[\frac{año}{semanas} \right] \cdot 10^9 \left[\frac{mg}{ton} \right] = 2.307.692.308 \left[\frac{mg}{semana} \right]$$

Que entrega 173.0769.231 y 384.615.384 [mg/semana] para 2011 y 2022. Luego, se obtiene la fracción másica que representa la deposición atmosférica semanal en 1 [m²] de La Greda:

$$Fracción_{2010} = \frac{1,10 \cdot 10^{-4} [mg/m^2]}{2.307.692.308 [mg/semana]} = 4,8 \cdot 10^{-14}$$

El 2011 es de $4,1 \cdot 10^{-14}$. Se asume que será aproximadamente la misma fracción en 2022. De esta forma, la deposición insoluble en 1 [m²] es de:

$$Deposición = 384.615.384 \left[\frac{mg}{semana} \right] \cdot 4,5 \cdot 10^{-14} = 1,7 \cdot 10^{-5} \left[\frac{mg}{semana} \right]$$

Luego se obtiene un flujo de deposición atmosférica de 0,22 [mg/semana], considerando el área del terreno a remediar. Dividiendo esto en la fracción másica insoluble, se obtiene la deposición atmosférica de arsénico total.

G.5. Interacción entre fauna y cultivo

A continuación se explican los cálculos realizados para obtener las poblaciones de ratones y aves involucradas. También se muestra el procedimiento a realizar mediante código Matlab para el cálculo de los parámetros α_B y α_R .

Para el cálculo de la población animal (aves, ratones) involucrada, se consideran los individuos que viven en la formación arbórea aledaña al terreno seleccionado (ver Anexo F). Dado que los datos indican una densidad de individuos por área y se conoce el área de la formación arbórea, se puede obtener la población involucrada.

Dado el supuesto 2, se puede distribuir la población de individuos en el terreno aledaño, de manera de estimar la población que se alimentará de las plantas utilizadas en la fitorremediación. Si bien esto ignora patrones de conducta migratorios o cambios en los ámbitos de hogar, permite un primer acercamiento a la interacción de la fauna con la fitorremediación. Asumiendo que los terrenos tienen una geometría rectangular y una población de X animales, la grilla de distribución será:

$$Grilla_x = \text{techo}(\sqrt{X}) + 1 \quad Grilla_y = \text{techo}(X/Grilla_x) + 1 \quad (G.11)$$

Donde $techo$ aproxima al entero mayor más cercano, $Grilla_x$ es la cantidad de divisiones al eje horizontal del terreno, y $Grilla_y$ las divisiones al eje vertical. Con un total de $Grilla_x \cdot Grilla_y$ vértices en la grilla, que entregan $(Grilla_x - 1) \cdot (Grilla_y - 1)$ celdas. Cada individuo se ubica en el centro de la celda y se le asigna un área de ámbito de hogar (circular). Cabe destacar que no se puede distribuir fracciones de individuos, por lo que se buscan los valores enteros cuya multiplicación más se acerque a la cantidad de individuos calculada para el terreno. A partir de esta distribución (análoga para el caso de los ratones) se calcula el área de las intersecciones. Luego, se promedian y se dividen en el área del ámbito de hogar para obtener el valor de α_B .

La intersección entre el ámbito de hogar y el terreno a fitorremediar es el espacio del cultivo que cada ave o ratón visita para alimentarse. La Figura G.2 muestra ambos terrenos, la distribución de aves, sus ámbitos de hogar y las intersecciones de estos con el terreno fitorremediado, según fue calculado en Matlab.

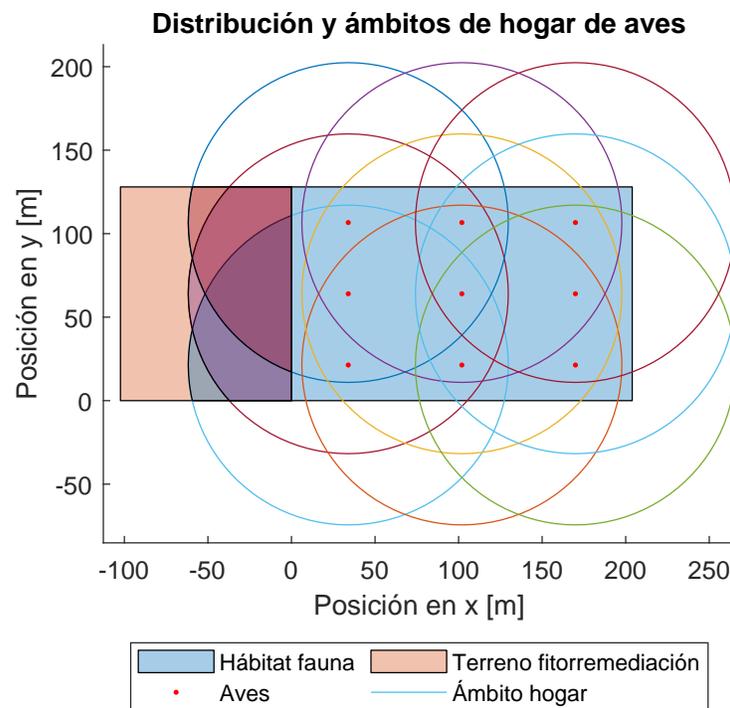


Figura G.2: Distribución de aves e intersección de sus ámbitos de hogar con el terreno fitorremediado.

G.6. Riego

A partir de los datos climáticos de la zona de estudio (Anexo C) y el método de FAO Penman-Monteith se calcula la evapotranspiración para un cultivo de referencia el año 2022 y los coeficientes únicos de cultivo inicial, medio y final. Ambos resultados se muestran en la Figura G.4.

Se observa que el ET_0 es mayor a inicios y finales de año que en las semanas intermedias. Esto es esperable debido a que son periodos con mayores temperaturas (verano) y, por lo

tanto, mayores pérdidas de agua en los cultivos. Por su parte, los valores de K_c responden a lo esperado de acuerdo al tipo de cultivo, los valores tabulados y las condiciones de la zona (Anexo C). En particular, debido a la baja cobertura el valor de K_c inicial es mayor que los otros dos.

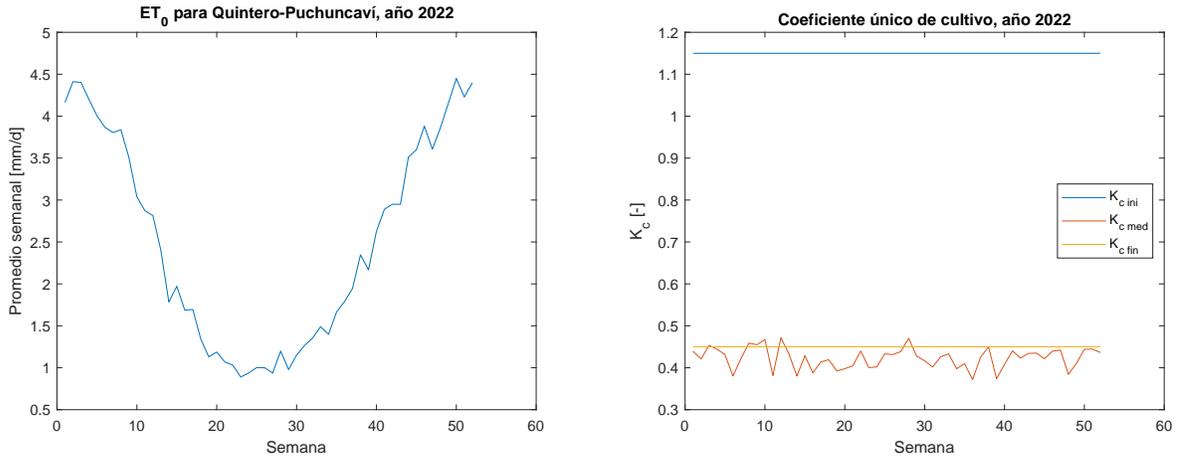


Figura G.3: Evapotranspiración de cultivo de referencia (izq) y coeficientes únicos de cultivo para la zona de estudio en 2022.

El cultivo debe iniciar en otoño, ya que es lo recomendado para *P. vittata*. Esto corresponde a la semana 12 aproximadamente. Adicionalmente, el cultivo tiene una duración de 15 años, con solo una etapa inicial (desde el trasplante hasta alcanzar el 10% de cobertura) y sin etapa final, por las características de la planta escogida. De esta manera, se obtiene la evapotranspiración del cultivo, que se compensa mediante riego. El agua utilizada para riego durante la simulación, considerando la eficiencia de riego, se muestra en la siguiente figura:

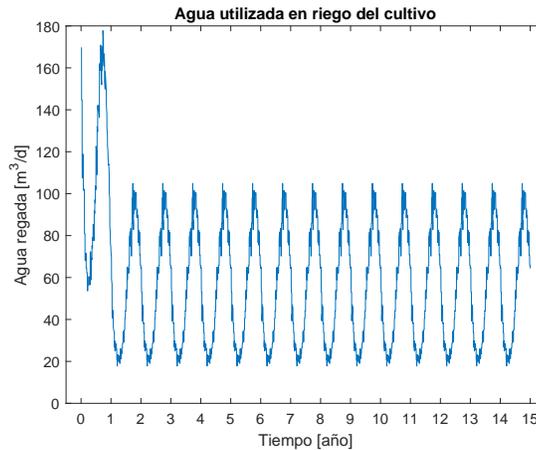


Figura G.4: Evapotranspiración de cultivo de referencia (izq) y coeficientes únicos de cultivo para la zona de estudio en 2022.

Las oscilaciones mostradas influirán en el contenido de arsénico de la solución de suelo. Esto se debe a que en los momentos de mayor requerimiento de agua, se diluirá más la concentración de arsénico, que en los momentos en que se riegue un volumen menor.

Anexo H

Resumen del modelo

En los cuadros H.1 y H.2 se presentan todas las ecuaciones utilizadas al modelar el Caso base y el Caso fitorremediación respectivamente. Las ecuaciones se encuentran numeradas de acuerdo a la numeración que tienen en el Capítulo 4 o el anexo en que hayan sido desarrolladas. Las Figuras a continuación muestran el diagrama de bloques junto con las referencias a las ecuaciones que rigen cada bloque.

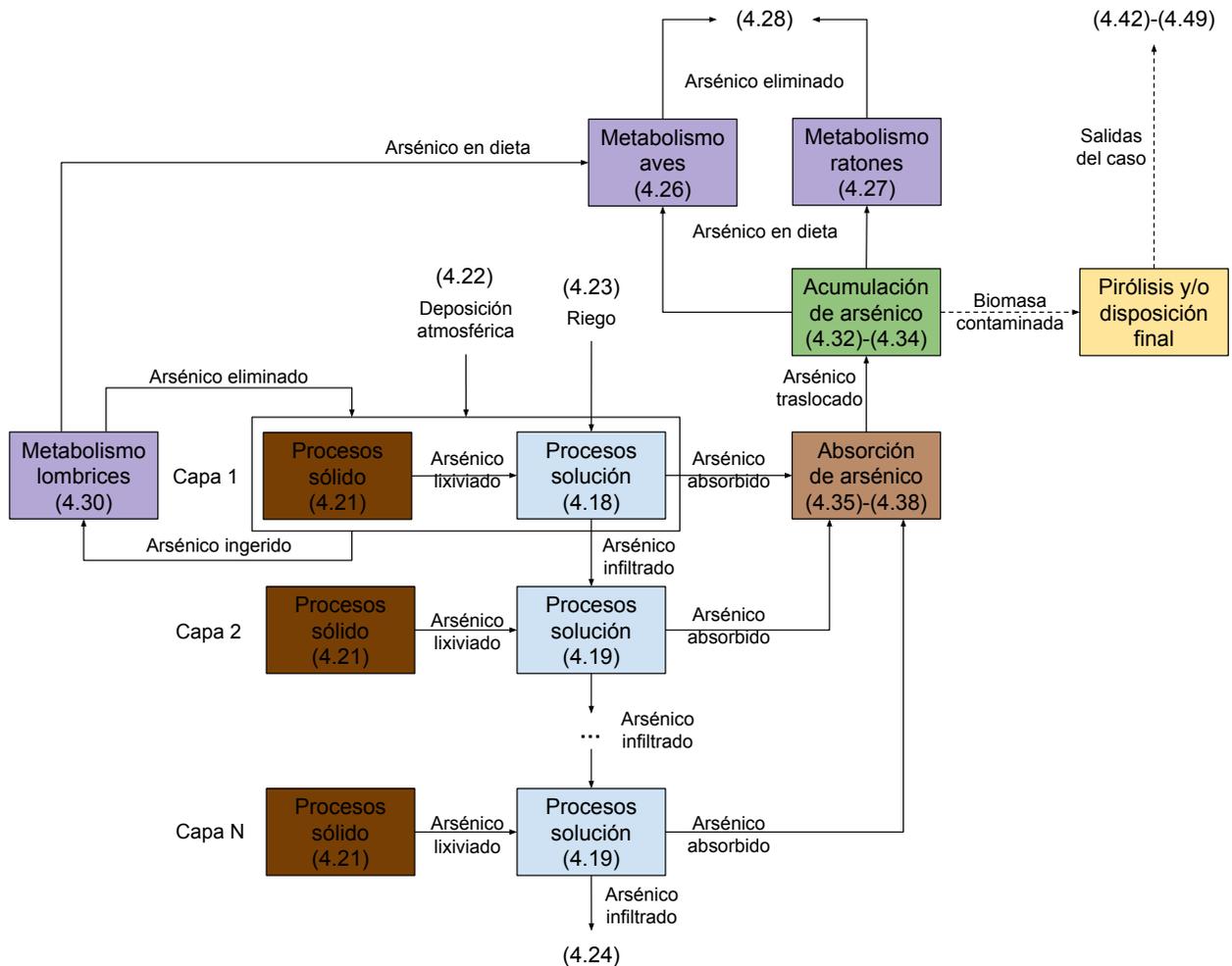


Figura H.1: Diagrama de bloques del Caso fitorremediación. Los números indican las ecuaciones del Cuadro H.2 que rigen cada proceso.

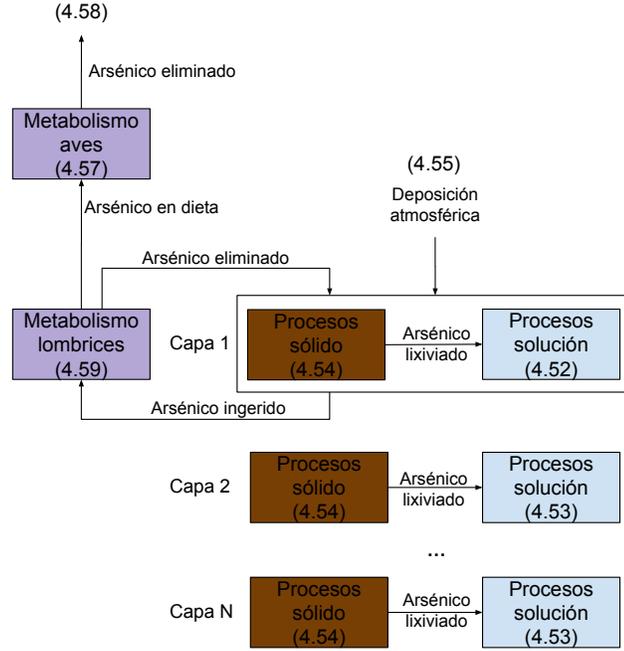


Figura H.2: Diagrama de bloques del Caso base. Los números indican las ecuaciones del Cuadro H.1 que rigen cada proceso.

Cuadro H.1

Ecuaciones Caso Base	
Suelo	
Solución, capa 1	
	$\frac{dC_{w,1}}{dt} = \frac{F_d X_d^w}{\theta_v V_T^c} + k_e^g X_g(t) \Psi_g \frac{\rho_{ap} \phi_w}{\theta_v} + k(C_{w,1}^* - C_{w,1}(t)) A_{esp}^{s,1} - k_u C_{w,1}(t) \Psi_g \quad (4.52)$
Solución, capas $1 < j \leq N$	
	$\frac{dC_{w,j}}{dt} = k(C_{w,j}^* - C_{w,j}(t)) A_{esp}^{s,j} \quad (4.53)$
Sólidos, capas $1 \leq j \leq N$	
	$\frac{dX_{s,j}}{dt} = b_j \left(\frac{F_d X_d^s}{\rho_s (1 - \varepsilon) V_T^c} - k_u X_s(t) \Psi_g + k_e^g X_g(t) \Psi_g \frac{\rho_{ap} (1 - \phi_w)}{\rho_s (1 - \varepsilon)} \right) - k(C_{w,j}^* - C_{w,j}(t)) \frac{A_{esp}^{s,j} \theta_v}{\rho_s (1 - \varepsilon)} \quad (4.54)$
Isoterma de Freundlich para adsorción, capas $1 \leq j \leq N$	
	$C_{w,j}^* = \left(\frac{X_{s,j}(t)}{K_F} \right)^{\frac{1}{N}} \quad (4.15)$

Fuente de deposición atmosférica	$\frac{dM_{As}^d}{dt} = -F_d$	(4.55)
Fauna		
Aves	$\frac{d\mathbb{X}_B}{dt} = \alpha_B \lambda_B Y_g^B \mathbb{X}_g(t) - k_e^B \mathbb{X}_B(t)$	(4.57)
Lombrices	$\frac{d\mathbb{X}_g}{dt} = k_u \left(\frac{\theta_v}{\rho_{ap}} C_{w,1}(t) + \frac{\rho_s(1-\varepsilon)}{\rho_{ap}} \mathbb{X}_{s,1}(t) \right) - k_e^g \mathbb{X}_g(t) - \frac{F_{food,g}^B}{M_g} \mathbb{X}_g(t)$	(4.59)
Recolector eliminación	$\frac{dM_{As}^{elim}}{dt} = k_e^B \mathbb{X}_B M_B$	(4.58)

Cuadro H.2

Ecuaciones Caso Fitorremediación	
Suelo	
Solución, capa 1	$\begin{aligned} \frac{dC_{w,1}}{dt} = & \frac{F_d X_d^w + F_i C_i - (1 - e_i) F_i C_{w,1}(t)}{\theta_v V_T^c} + k_e^g \mathbb{X}_g(t) \Psi_g \frac{\rho_{ap} \phi_w}{\theta_v} + k(C_{w,1}^* - C_{w,1}(t)) A_{esp}^{s,1} \\ & - \frac{v_m C_{w,1}(t)}{C_{w,1}(t) + K_M} \frac{A_{esp}^{root}(t, 1)}{\theta_v} - k_u C_{w,1}(t) \Psi_g \end{aligned}$
Solución, capas $1 < j \leq N$	$\frac{dC_{w,j}}{dt} = \frac{(1 - e_i) F_i (C_{w,j-1}(t) - C_{w,j}(t))}{\theta_v V_T^c} + k(C_{w,j}^* - C_{w,j}(t)) A_{esp}^{s,j} - \frac{v_m C_{w,j}(t)}{C_{w,j}(t) + K_M} \frac{A_{esp}^{root}(t, j)}{\theta_v}$
Sólidos, capas $1 \leq j \leq N$	$\frac{d\mathbb{X}_{s,j}}{dt} = b_j \left(\frac{F_d X_d^s}{\rho_s(1-\varepsilon)V_T^c} - k_u \mathbb{X}_s(t) \Psi_g + k_e^g \mathbb{X}_g(t) \Psi_g \frac{\rho_{ap}(1-\phi_w)}{\rho_s(1-\varepsilon)} \right) - k(C_{w,j}^* - C_{w,j}(t)) \frac{A_{esp}^{s,j} \theta_v}{\rho_s(1-\varepsilon)}$
Isoterma de Freundlich para adsorción, capas $1 \leq j \leq N$	$C_{w,j}^* = \left(\frac{\mathbb{X}_{s,j}(t)}{K_F} \right)^{\frac{1}{n}}$

Fuente de deposición atmosférica

$$\frac{dM_{As}^d}{dt} = -F_d \quad (4.22)$$

Fuente de agua para irrigación:

$$\frac{dM_{As}^i}{dt} = -F_i \cdot C_i \quad (4.23)$$

Recolector de infiltración de capa 6:

$$\frac{dM_{As}^{infil}}{dt} = (1 - e_i) \cdot F_i \cdot C_{w,6} \quad (4.24)$$

Fauna

Aves

$$\frac{dX_B}{dt} = \alpha_B \lambda_B (Y_g^B X_g(t) + Y_P^B X_P(t)) - k_e^B X_B(t) \quad (4.26)$$

Ratones

$$\frac{dX_R}{dt} = \alpha_R \lambda_R Y_P^R X_P(t) - k_e^R X_R(t) \quad (4.27)$$

Lombrices

$$\frac{dX_g}{dt} = k_u \left(\frac{\theta_v}{\rho_{ap}} C_{w,1}(t) + \frac{\rho_s(1 - \varepsilon)}{\rho_{ap}} X_{s,1}(t) \right) - k_e^g X_g(t) - \frac{F_{food,g}^B}{M_g} X_g(t) \quad (4.30)$$

Recolector eliminación

$$\frac{dM_{As}^{elim}}{dt} = k_e^R X_R M_R + k_e^B X_B M_B \quad (4.28)$$

Biomasa del cultivo

Secciones aéreas

$$\frac{dM_P}{dt} = r M_P(t) \left(1 - \frac{M_P(t)}{S \cdot K_P} \right) - F_{food,P}^B - F_{food,P}^R \quad (4.32)$$

Secciones subterráneas

$$\frac{dM_{sub}}{dt} = r M_{sub}(t) \left(1 - \frac{M_{sub}(t)}{S \cdot K_{sub}} \right) \quad (4.35)$$

Masa específica de raíz

$$A_{esp}^{root}(t, j) = \frac{\beta M'_{sub}(t)}{H} \Omega_j \quad (G.10)$$

Cultivo total

$$M_{cult}(t) = M_P(t) + M_{sub}(t) \quad (4.39)$$

Arsénico en cultivo

Secciones aéreas

$$\frac{dM_{As}^P}{dt} = TR \left(\sum_{j=1}^N v_m \frac{C_{w,j}(t)}{C_{w,j}(t) + K_M} A_{esp}^{root}(t, j) V_T^c \right) - F_{food,P}^B \mathbb{X}_P(t) - F_{food,P}^R \mathbb{X}_P(t) \quad (4.33)$$

$$\mathbb{X}_P(t) = \frac{M_{As}^P(t)}{M_P(t)} \quad (4.34)$$

Secciones subterráneas

$$\frac{dM_{As}^{sub}}{dt} = (1 - TR) \left(\sum_{j=1}^N v_m \frac{C_{w,j}(t)}{C_{w,j}(t) + K_M} A_{esp}^{raiz}(t, j) V_{w,j} \right) \quad (4.37)$$

$$\mathbb{X}_{sub}(t) = \frac{M_{As}^P(t)}{M_{sub}(t)} \quad (4.38)$$

Cultivo total

$$\mathbb{X}_{cult}(t) = \frac{M_{As}^P(t) + M_{As}^{sub}(t)}{M_{cult}(t)} \quad (4.40)$$

Postratamiento

Pirólisis

Flujos de salida

$$M_{char} = \gamma_{char} M_{cult}(t_f) \quad (4.42)$$

$$M_{tar} = \gamma_{tar} M_{cult}(t_f) \quad (4.43)$$

$$M_{gas} = M_{cult}(t_f) - M_{char} - M_{tar} \quad (4.44)$$

Concentraciones de salida

$$\mathbb{X}_{char} = \mathbb{X}_{cult}(t_f) \frac{\gamma_{As}^{char}}{\gamma_{char}} \quad (4.45)$$

$$\mathbb{X}_{tar} = \mathbb{X}_{cult}(t_f) \frac{\gamma_{As}^{tar}}{\gamma_{tar}}$$

Energía de combustión de productos

$$Q_{char} = LHV_{char} \cdot M_{char} \quad (4.47)$$

$$Q_{tar} = LHV_{tar} \cdot M_{tar}$$

$$Q_{gas} = LHV_{gas} \cdot V_{gas}$$

Requerimiento energético

$$Q_{in} = E_{in} \cdot M_{cult}(t_f) \quad (4.48)$$

Disposición final

$$V_{residuo} = \frac{M_{residuo}}{\rho_{residuo}} \quad (4.49)$$

H.1. Parámetros utilizados

Dada la gran cantidad de parámetros que se utilizan en la simulación, no se incluyen de manera directa en el documento. Sin embargo, se encuentran disponibles en el siguiente archivo⁸:

https://docs.google.com/spreadsheets/d/1OdtLuu4hwfWDuI8_303cCrZzqfmYayRRgLNQDJDoATw/edit?usp=sharing

En el documento se indica el nombre del parámetro, su valor, unidad de medida y origen o fuente de la información, según corresponda. Aquellos parámetros que no se encuentran en la tabla corresponden a parámetros que se calculan a partir de los parámetros mostrados.

Para el caso base, el contenido de agua volumétrico del suelo se calcula a partir del contenido gravimétrico registrado en literatura, mientras que en el caso fitorremediación, al existir riego se puede asumir que la humedad del suelo será relativamente constante y equivalente a la capacidad de campo del terreno.

⁸ En caso de que el enlace presente problemas de funcionamiento, escribir a camilamestreb@ug.uchile.cl

Anexo I

Códigos utilizados

El modelo utiliza varios archivos, divididos en funciones y *scripts*, programados para funcionar en Matlab. A continuación se listan los códigos utilizados según su nombre, con una breve descripción de su uso.

Funciones:

- *Freundlich*: Calcula la concentración de arsénico en solución dado un contenido de arsénico en sólidos de suelo. Se utiliza en las funciones *CasoBase*, *CasoFito* y *CondicionesIniciales*.
- *MsubA*: Determina la biomasa subterránea del cultivo en un tiempo dado. Usa la versión integrada de la curva logística. Se utiliza en la función *AespRaiz*.
- *AespRaiz*: Determina la masa específica de raíz en cada capa de suelo. Se utiliza en la función *Casofito*.
- *Parametros*: Calcula los parámetros del modelo que dependen de otros parámetros o ajustes de unidades. Se utiliza en el *script Main* y todos los relacionados a análisis de sensibilidad o escenarios.
- *CondicionesIniciales*: Calcula las condiciones iniciales que dependen de otros parámetros. Entrega dos vectores, uno para cada caso. Se utiliza en el *script Main* y todos los relacionados a análisis de sensibilidad o escenarios.
- *CasoBase* y *CasoFito*: Contienen las ecuaciones del modelo para el Caso base y Caso fitorremediación respectivamente. Se utilizan en el *script Main* y todos los relacionados a análisis de sensibilidad o escenarios.

Scripts:

- *TesisAlfaByRvar*: Calcula la razón entre el área de cultivo dentro del ámbito hogar y el ámbito hogar de ratones y aves. Se utiliza en la función *Parametros*.
- *CalculosPostrat*: A partir de la biomasa y el arsénico en el cultivo en el tiempo final calcula los flujos involucrados en el postratamiento. Se utiliza en el *script Main*.
- *CalculosET*: Calcula la evapotranspiración del cultivo a partir de los datos climáticos utilizados y los parámetros del riego. Se utiliza en el *script Main*. Puede utilizarse de manera independiente.

- *Main*: código principal para la simulación de ambos casos. Define el valor de los parámetros y llama a las funciones necesarias. Presenta los gráficos de las variables.
- *RevisionBM*: a partir de los resultados de *Main* revisa la conservación de la masa. Indica la máxima diferencia en la masa de arsénico del sistema en toda la simulación (valor máximo - valor mínimo) y entrega los gráficos del Anexo J.1.
- *AnalisisSensib* y *AnalisisSensibFormato*: El primero hace una variación de cada parámetro y muestra las variables que experimentan cambios en respuesta a la variación del parámetro, de acuerdo a una tolerancia determinada. Se utiliza en el *script Main*. Mientras el primero muestra todos los parámetros, el segundo se utiliza para dar formato a los resultados de los análisis de sensibilidad relevantes.
- *EscenariosEi*, *EscenarioKM* y *EscenariosCi*: son los *scripts* usados para estudiar los distintos escenarios de eficiencia de riego, constante de Michaelis-Menten y concentración de arsénico en el agua de riego respectivamente. Requieren ejecutar el *script Main* antes de su uso.
- *MultiplesCosechas*: Simula el Caso fitorremediación en un escenario de múltiples cosechas. Requiere ejecutar el *script Main* antes de su uso.

Todos los códigos se encuentran en la siguiente carpeta: ⁹

<https://drive.google.com/drive/folders/1hMt3Q61C5aoVZCWKSyR798xD6KkfbdIR?usp=sharing>

⁹ En caso de que el enlace presente problemas de funcionamiento, escribir a camilamestreb@ug.uchile.cl

Anexo J

Resultados adicionales

El presente anexo contiene los resultados no incluidos en los Capítulos 5 y 6.

J.1. Cumplimiento de conservación de la masa

La masa de arsénico en el sistema puede encontrarse en el suelo, en el cultivo y acumulado en la fauna del sector. En el modelo, la masa ingresa al sistema producto de la deposición atmosférica y el riego (solo en Caso fitorremediación). La masa sale del sistema, producto de la eliminación de arsénico de los vertebrados y, en el Caso fitorremediación, producto de la infiltración. Esto significa que la masa se puede encontrar también en las fuentes de las entradas y los recolectores de las salidas.

Cabe destacar que si bien en términos físicos no existen fuentes que contengan todo el arsénico a depositar o regar, ni recolectores que acumulen todo el arsénico perdido, estos elementos permiten corroborar la conservación de la masa en el sistema. La Figura J.1 muestra la masa de arsénico en cada uno de los elementos del sistema a lo largo de la simulación.

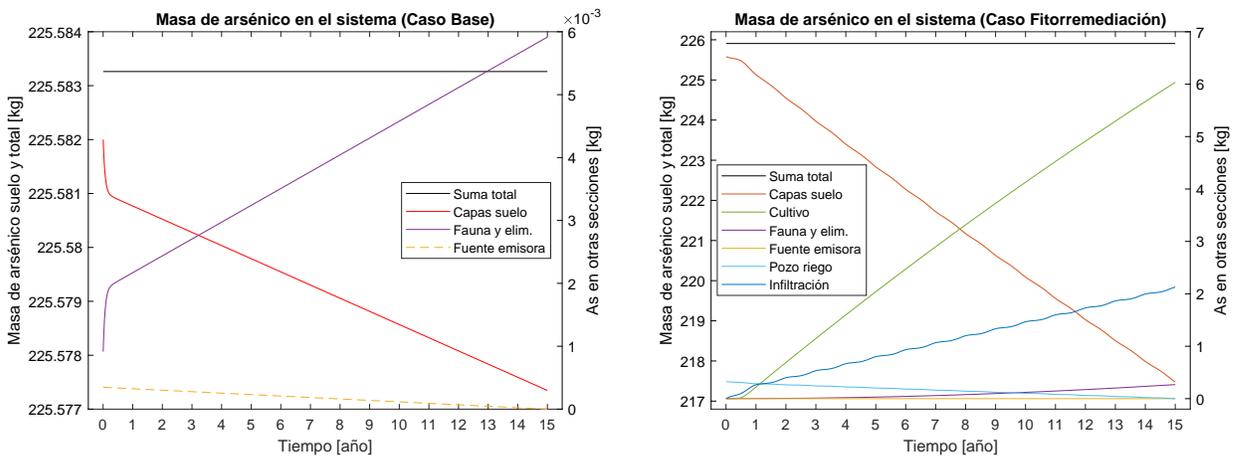


Figura J.1: Masa de arsénico en el sistema en Caso base (izq) y Caso fitorremediación (der).

En la figura se observa que la masa de arsénico total permanece constante (línea horizontal). Se calcula la diferencia absoluta entre las masas del sistema en todo tiempo, restando la masa máxima del sistema con la mínima. En la realidad, este valor debiese ser 0 [mg], sin

embargo, los errores numéricos en la simulación entregan valores distintos. El valor máximo de esta diferencia es de $1,14 \cdot 10^{-7}$ [mg] para el Caso Base y $8,53 \cdot 10^{-7}$ [mg] para el Caso Fitorremediación. Estas diferencias se encuentran dentro de un margen aceptable de error.

J.2. Caso base: modificación a la influencia de lombrices

En el Caso base se observa que el contenido de arsénico en la capa 1 disminuye, mientras que en las demás capas permanece constante. Esto se debe a la presencia de lombrices en la primera capa de suelo, lo que se comprueba al simular un escenario sin esta especie en el suelo. Los resultados de contenido de arsénico en el suelo para este escenario se muestran en la Figura J.2.

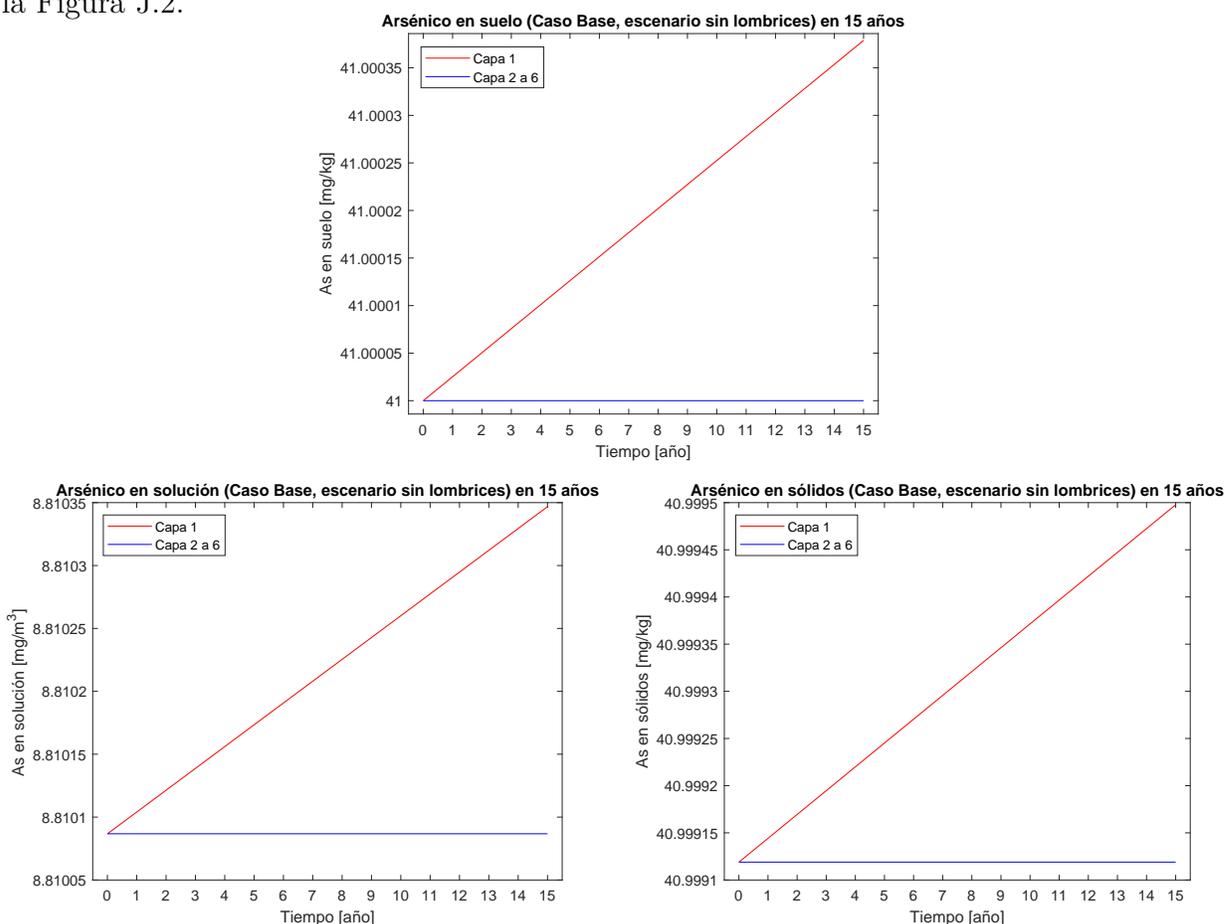


Figura J.2: Arsénico en suelo total (arriba), solución (izq) y sólidos (der) en el Caso base, sin lombrices.

Se observa que las capas 2 a 6 tienen el mismo comportamiento que el observado en el Caso base original. Por el contrario, la capa 1 aumenta su contenido de arsénico linealmente, en lugar de disminuir. En el suelo total, el aumento tiene una pendiente constante de $6,9 \cdot 10^{-8}$ [mg/(kg d)]. Esto, multiplicado por la masa de suelo de la capa, equivale a $0,636$ [mg/d], que es el flujo de deposición atmosférica de arsénico que ingresa a la primera capa.

Luego, la presencia de lombrices acumulando arsénico causa la disminución del contenido de

arsénico en la capa 1. De no existir lombrices se observa un aumento del arsénico en el suelo producto de la deposición atmosférica en la primera capa.

Por otro lado, el aumento del arsénico en lombrices durante el primer año marca un cambio en la pendiente de la capa 1. Si las lombrices se encuentran en su estado estacionario (123,31 [mg/kg]) desde el inicio, este cambio de pendiente no existe, como se muestra en la Figura J.3 para el suelo total. Se omiten los resultados para las fases de suelo, ya que son análogos.

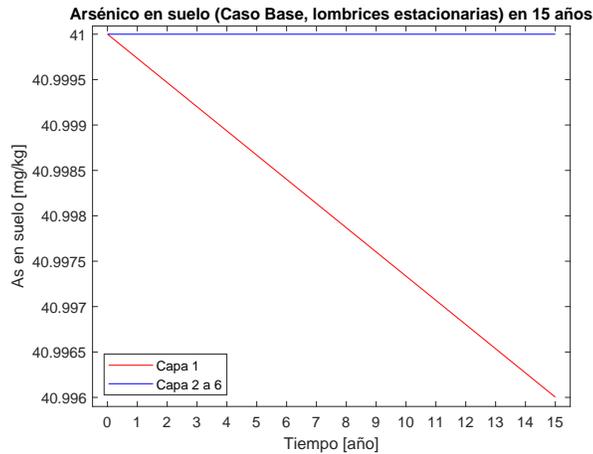


Figura J.3: Arsénico en suelo total en el Caso base, con lombrices en estado estacionario.

J.3. Fitorremediación sin irrigación

Algunos comportamientos observados en el caso fitorremediación podrían asociarse a la irrigación y la infiltración de agua con arsénico que provoca. Para comprobar esta hipótesis se repite la simulación, anulando el flujo de riego. Esto no corresponde a un escenario realista, ya que sin riego el cultivo perecería, pero permite comprobar o descartar la hipótesis.

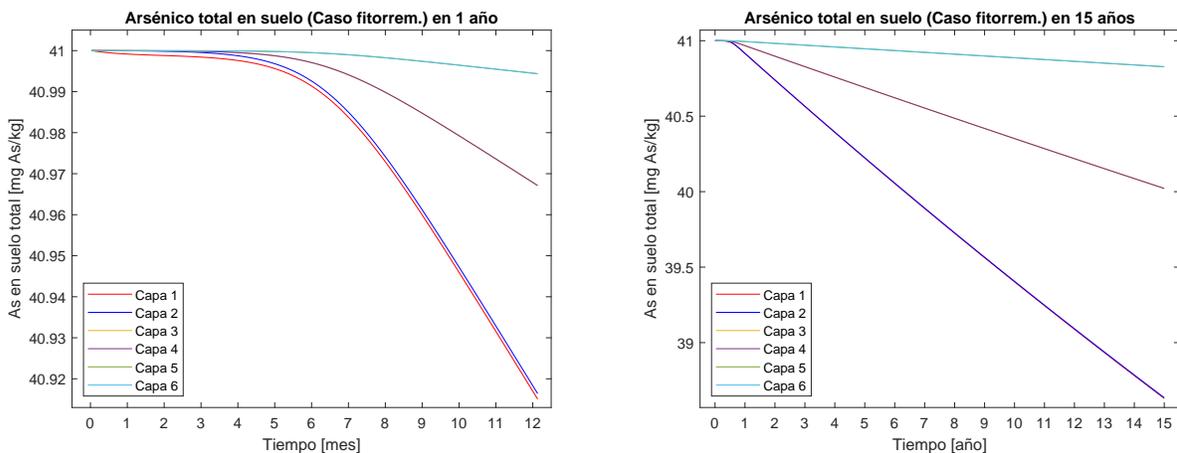


Figura J.4: Concentración total de arsénico en el suelo en un escenario de fitorremediación sin riego durante un año (izq) y durante 15 años (der).

La Figura J.4 muestra los resultados obtenidos para el arsénico total del suelo. Se observa

que las capas impares se comportan igual que las capas pares que les siguen, formando los pares de capas 1-2, 3-4 y 5-6. El par 1-2 presenta una diferencia, probablemente causada por la presencia de lombrices y la deposición atmosférica en la primera capa.

En contraste con los resultados del caso fitorremediación, el cambio en el suelo es de apenas un 5,74 % en la primera capa, y disminuye en capas más profundas. Lo mismo se observa para la concentración en solución y sólidos de suelo (resultados no incluidos).

Al estar en contacto con un suelo menos diluido, la concentración de arsénico alcanzada en las plantas aumenta (2,39 %). Sin embargo, este resultado está marcado por la biomasa del cultivo. La ecuación utilizada asume que los recursos para el crecimiento existen y están limitados por la capacidad de carga. Dado que sin agua el cultivo moriría, estos resultados no entregan información relevante, más allá del comportamiento de los pares de capas.

J.4. Fitorremediación con irrigación constante

Además de revisar un escenario sin riego (sección anterior), se simula un escenario de riego constante. El volumen de agua necesario oscila durante la simulación original, debido a los cambios en el requerimiento de agua del cultivo producto de los distintos climas del año (Anexo G.6). Estas oscilaciones repercuten en el comportamiento del contenido de arsénico en el suelo y la distribución del arsénico removido. Para comprobar esta hipótesis se simula el Caso fitorremediación considerando un flujo de riego constante, equivalente al promedio de los flujos del escenario original. Los resultados se muestran a continuación.

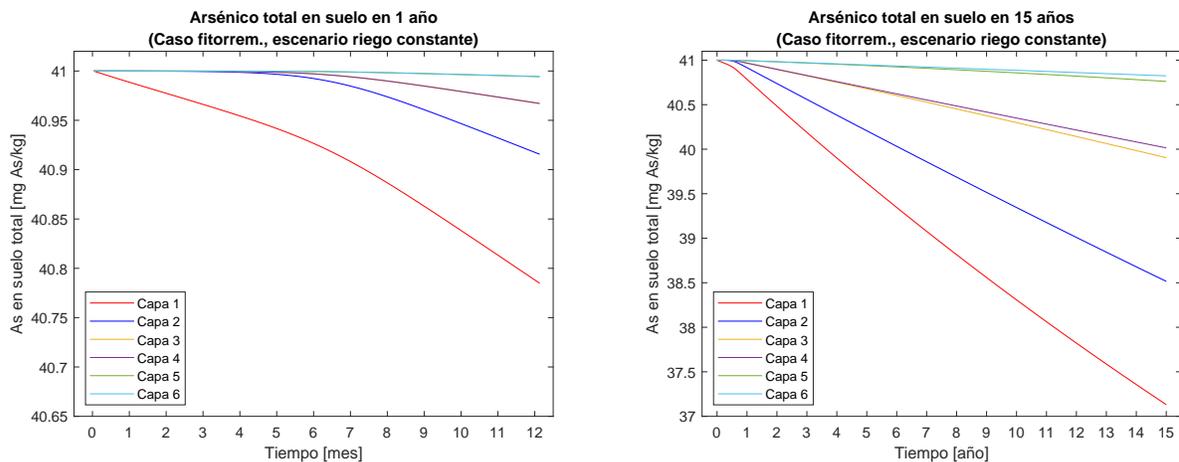


Figura J.5: Concentración total de arsénico en el suelo en un escenario de riego constante durante un año (izq) y durante 15 años (der).

Se observa que al igual que en el escenario original, el arsénico total en la primera capa se diluye desde el principio, producto de la entrada de agua por irrigación (no se incluyen las fases del suelo por ser análogas al total). Esto se puede comparar con el escenario sin riego, en que la capa 1 solo se diferencia de la 2 por acción de las lombrices. Sin embargo, a diferencia del escenario original, existe un solo cambio de pendiente en el primer año. Este se debe a la acción del cultivo, una vez pasado el periodo de retardo en la absorción. Así, al no oscilar el riego, no oscila el contenido de arsénico en el suelo.

A su vez, al no oscilar el volumen de agua regado, no oscila el volumen que se infiltra hacia estratos inferiores del suelo. Esto da como resultado la distribución del arsénico removido en un escenario de irrigación constante mostrada en la Figura J.6. Se observa que las curvas de cultivo e infiltración no presentan oscilaciones, a diferencia de lo observado en el Caso fitorremediación original.

Cabe destacar que este escenario solo entrega información respecto al origen de las oscilaciones observadas en el Caso fitorremediación, no información fidedigna de lo que ocurriría al utilizar riego constante. El riego constante anula el supuesto 11, ya que no es consistente con la evapotranspiración del cultivo. Luego, se obtendría un escenario en que la humedad del suelo no es constante.

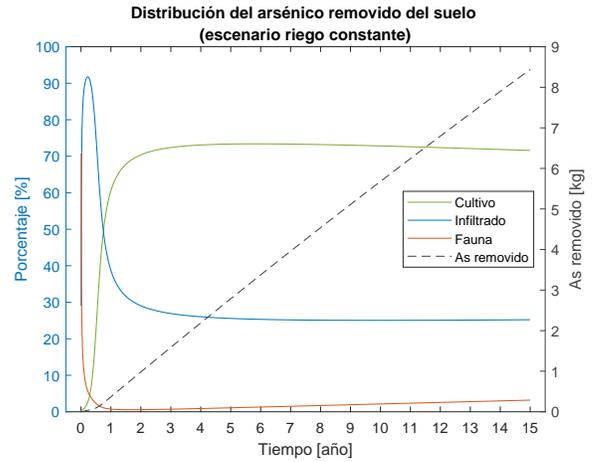


Figura J.6: Distribución del arsénico removido en un escenario de riego constante.

J.5. Escenario de veneno

La dosis letal de aves utilizada es de 162,5 [mg/kg_{bw}] y para ratones de 26 [mg/kg_{bw}] de arsénico [182, 366]. Dado que en las condiciones de la zona de estudio esta dosis no es alcanzada en la dieta, se simula un “escenario de veneno” en que se baja la dosis letal. Utilizando dosis de 9 y 4 [mg/kg_{bw}] para aves y ratones respectivamente, se obtienen las siguientes figuras:

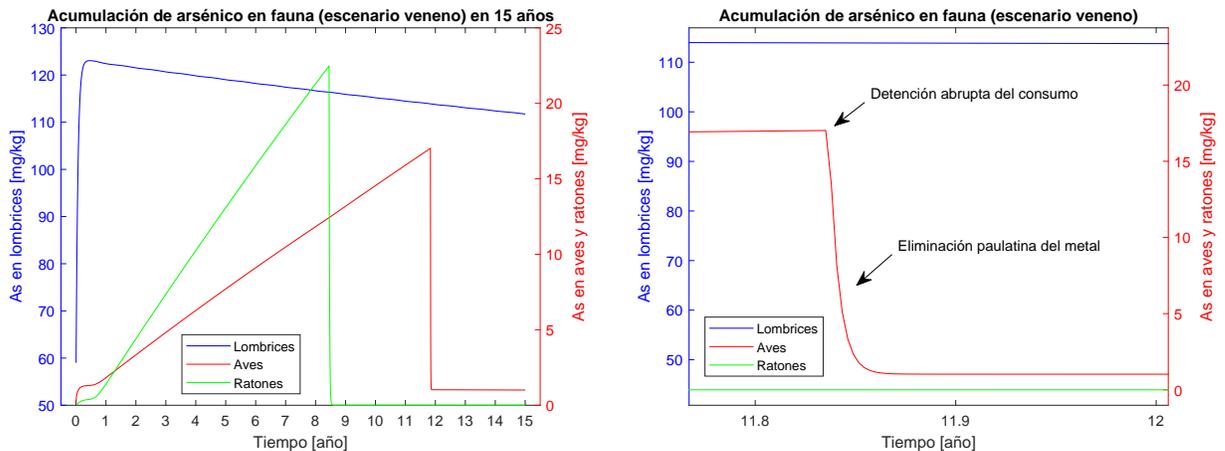


Figura J.7: Acumulación de arsénico en animales en caso de alcanzarse la dosis letal. Izq: tiempo de simulación completo. Der: acercamiento al periodo de depuración de aves.

Estas curvas son similares a lo obtenido en experimentos con Nonilfenol en peces y para arsénico en aves y ratones, en que se termina la ingesta de contaminante y se observa un período de depuración [189, 194, 339]. En la Figura J.7 se muestra un quiebre abrupto en la

concentración de arsénico al momento de sobrepasar la dosis letal, seguido de un descenso paulatino en el contenido de arsénico en los organismos.

Esto se basa en que animales como ratones son capaces de aprender a evitar comidas venenosas con efectos letales en el corto plazo. Lo que significa que la población de ratones no muere (aunque sí reduce su población) pero aprende a evitar las hojas del cultivo. Se asume un comportamiento similar para las aves.

Al detener el consumo los organismos comienzan a depurar. Esto quiere decir que paulatinamente eliminan el arsénico que contienen. La eliminación es un proceso relativamente rápido en las especies seleccionadas. Cabe destacar que esto tampoco considera otras entradas de arsénico a los animales, por lo que las concentraciones alcanzadas en la realidad podrían ser más altas.

J.6. Análisis de sensibilidad

En esta sección se presentan los resultados adicionales relativos al análisis de sensibilidad de los parámetros. Los resultados principales se encuentran en el Capítulo 6.

J.6.1. Fracción de biomasa subterránea

En el Capítulo 6 se indica que los cambios en el valor de f_{sub} modifican la reducción del contenido de arsénico en solución, aun cuando no parecen modificar demasiado el contenido de arsénico total en cada capa. Esto se detalla en la Tabla J.1 para cada capa.

Tabla J.1: Reducción lograda luego de 15 años de fitorremediación, variando f_{sub} en un 10 %.

Capa	Solución del suelo			Suelo total		
	Original [%]	+10% f_{sub} [%]	-10% f_{sub} [%]	Original [%]	+10% f_{sub} [%]	-10% f_{sub} [%]
1	27,15	36,04	22,71	9,44	13,06	7,75
2	18,10	28,90	12,64	6,06	10,13	4,14
3	8,25	14,20	5,48	2,66	4,68	1,75
4	7,47	13,03	4,91	2,40	4,28	1,56
5	1,83	3,28	1,18	0,58	1,04	0,37
6	1,36	2,47	0,88	0,43	0,78	0,28

Por otro lado, se incluyen en la Figura J.8 las curvas obtenidas para la acumulación de metal en ratones y la eliminación de arsénico de vertebrados.

Cabe destacar que la variación de β (fracción de la masa subterránea que corresponde a raíces) provoca el mismo comportamiento de los resultados que la variación de f_{sub} , pero con menor intensidad. Por esta razón, no se incluyen los resultados en el presente trabajo.

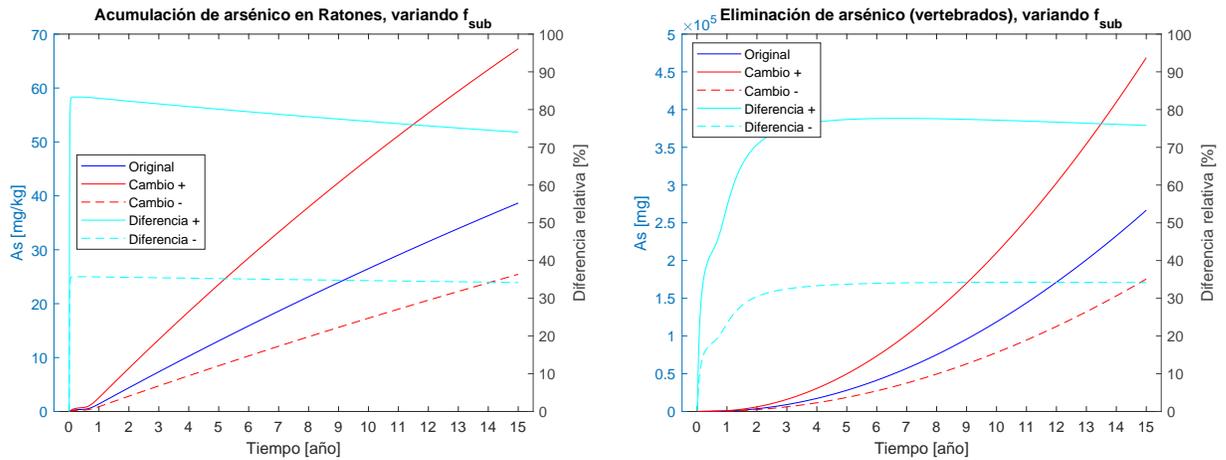


Figura J.8: Variación en la acumulación de ratones (izq) y el arsénico eliminado por vertebrados (der) al variar en un 10% el valor de f_{sub} .

J.6.2. Constante de Michaelis-Menten

Variaciones del 10% en K_M no generan cambios considerables en las variables del modelo. El contenido de arsénico, tanto de las secciones del cultivo, como de los vertebrados y su eliminación se modifica en menos de un 10% ante esta variación. Lo anterior se ilustra en la Figura J.9. No se incluyen los resultados para otras variables del modelo debido a lo similares que son los gráficos obtenidos.

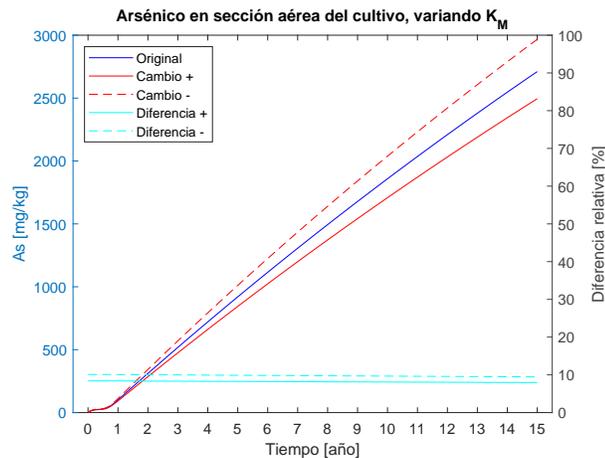


Figura J.9: Contenido de As en la sección aérea del cultivo al variar un 10% el valor de K_M .

Por otro lado, el Capítulo 6 menciona los efectos de utilizar otro valor de K_M reportado en bibliografía [220]. En la Figura J.10 se muestra el efecto en la sección aérea del cultivo (análogo a la sección subterránea), aves (análogo a ratones) y la capa 1 de suelo. Las capas 2 a 6 tienen el mismo comportamiento, pero atenuado.

Adicionalmente, este valor de K_M aumenta a 15,24 [kg] la masa de arsénico removida con un 82,4% removido por el cultivo. Este efecto es similar al observado al variar la fracción de biomasa subterránea (Figura 6.2).

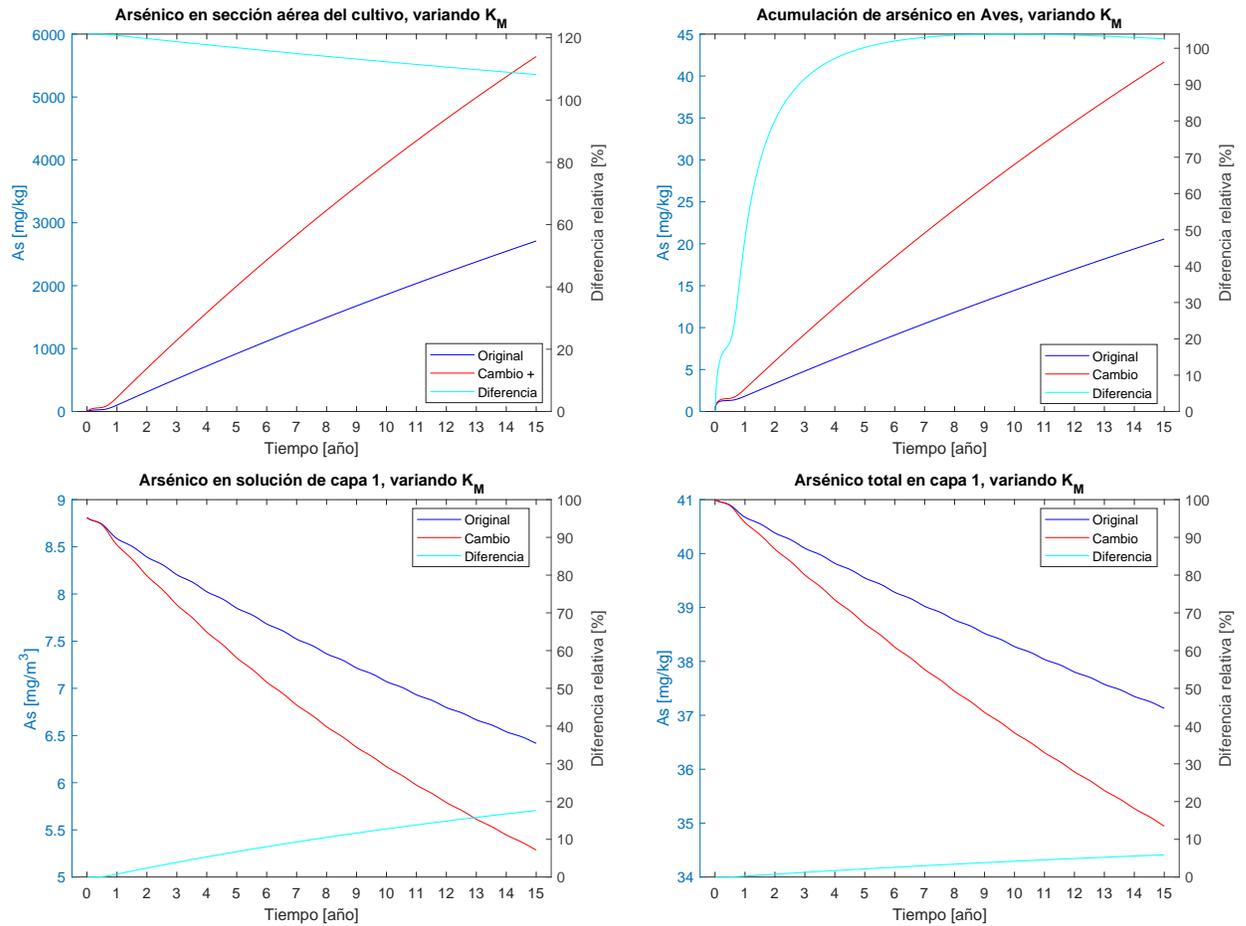


Figura J.10: Variación de la concentración de arsénico en el cultivo, las aves, y la solución y el suelo total de la capa 1, al utilizar el valor de K_M reportado en [220].

J.6.3. Concentración inicial del suelo

La concentración de arsénico reportada en la literatura para Quintero-Puchuncaví varía entre 11 y 106 [mg/kg], dependiendo de la ubicación, la profundidad de la muestra y la antigüedad de la medición (ver Anexo A.2). Dado que la distribución del metal entre las fases del suelo provoca cambios relevantes en el sistema, se revisa el resultado de un cambio en el contenido de arsénico inicial en el suelo.

Esto implica que las concentraciones iniciales en el suelo son 45,1 y 36,9 [mg/kg] para el escenario con 10% adicional y 10% menos, respectivamente. En el primer caso, las concentraciones iniciales en solución y sólidos son 11,94 [mg/m³] y 45,1 [mg/kg], mientras que en el segundo son de 6,29 [mg/m³] y 36,9 [mg/kg].

La Tabla J.2 muestra la remoción de arsénico lograda en cada capa, en términos de variación de concentración. No se incluye la concentración en sólidos del suelo, ya que varía con el mismo valor que la concentración total.

Tabla J.2: Reducción lograda luego de 15 años de fitorremediación, variando $X_{soil,0}$ en un 10 %.

Capa	Solución del suelo			Suelo total		
	Original [%]	+10 % X_{soil} [%]	-10 % X_{soil} [%]	Original [%]	+10 % X_{soil} [%]	-10 % X_{soil} [%]
1	27,15	31,92	22,26	9,44	11,34	7,58
2	18,10	21,95	14,94	6,04	7,24	4,94
3	8,25	9,97	6,65	2,66	3,23	2,13
4	7,47	8,87	6,13	2,40	2,87	1,96
5	1,83	2,30	1,41	0,58	0,73	0,44
6	1,36	1,64	1,10	0,43	0,52	0,35

Para el caso base, esto altera la concentración de estado estacionario, sin alterar las formas de las curvas. En el escenario con más arsénico inicial, las aves alcanzan 1,22 [mg/kg] y las lombrices 135,6 [mg/kg]. En el caso contrario, 1,00 y 111,0 [mg/kg] respectivamente. En el caso fitorremediación, estas especies también se ven afectadas, junto con el cultivo y el suelo.

Se muestra también la concentración en solución y total de arsénico en la primera capa, junto con la acumulación de arsénico en lombrices, aves y la sección aérea del cultivo. Los resultados en otras variables del modelo no se incluyen por su similitud con los resultados presentados en las Figuras J.11 y J.12.

Estos resultados sugieren que la fitorremediación tiene más efecto mientras más elevada sea la contaminación del suelo. Esto puede deberse a la tolerancia de la planta escogida, cuyo valor de K_M indica que se está utilizando en suelos muy por debajo de lo que *P. vittata* consideraría crítico para modificar las características del suelo. Pero a la vez, deja a la fauna más expuesta.

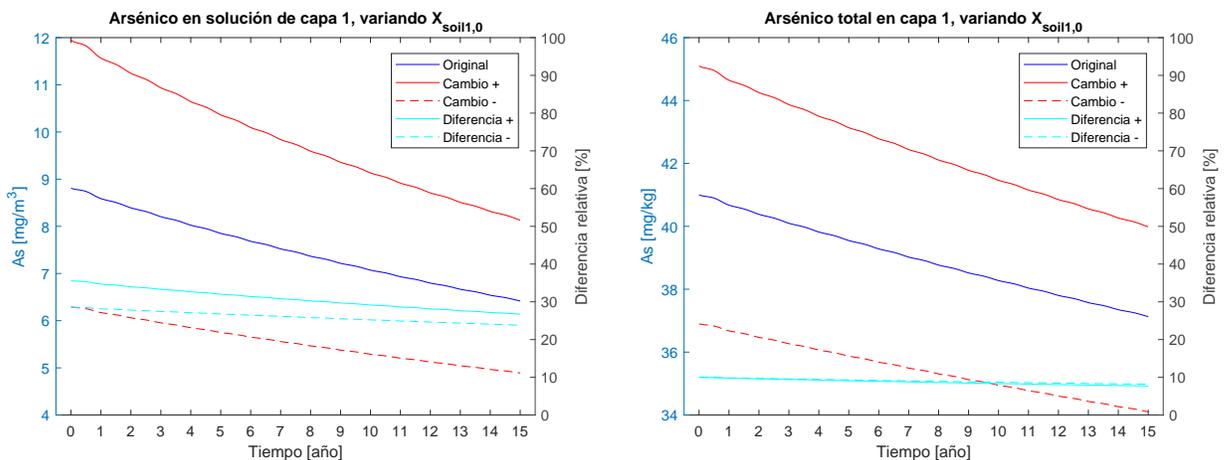


Figura J.11: Variación en la concentración de arsénico en solución del suelo (izq) y suelo total (der) al variar la concentración inicial del suelo un 10 %.

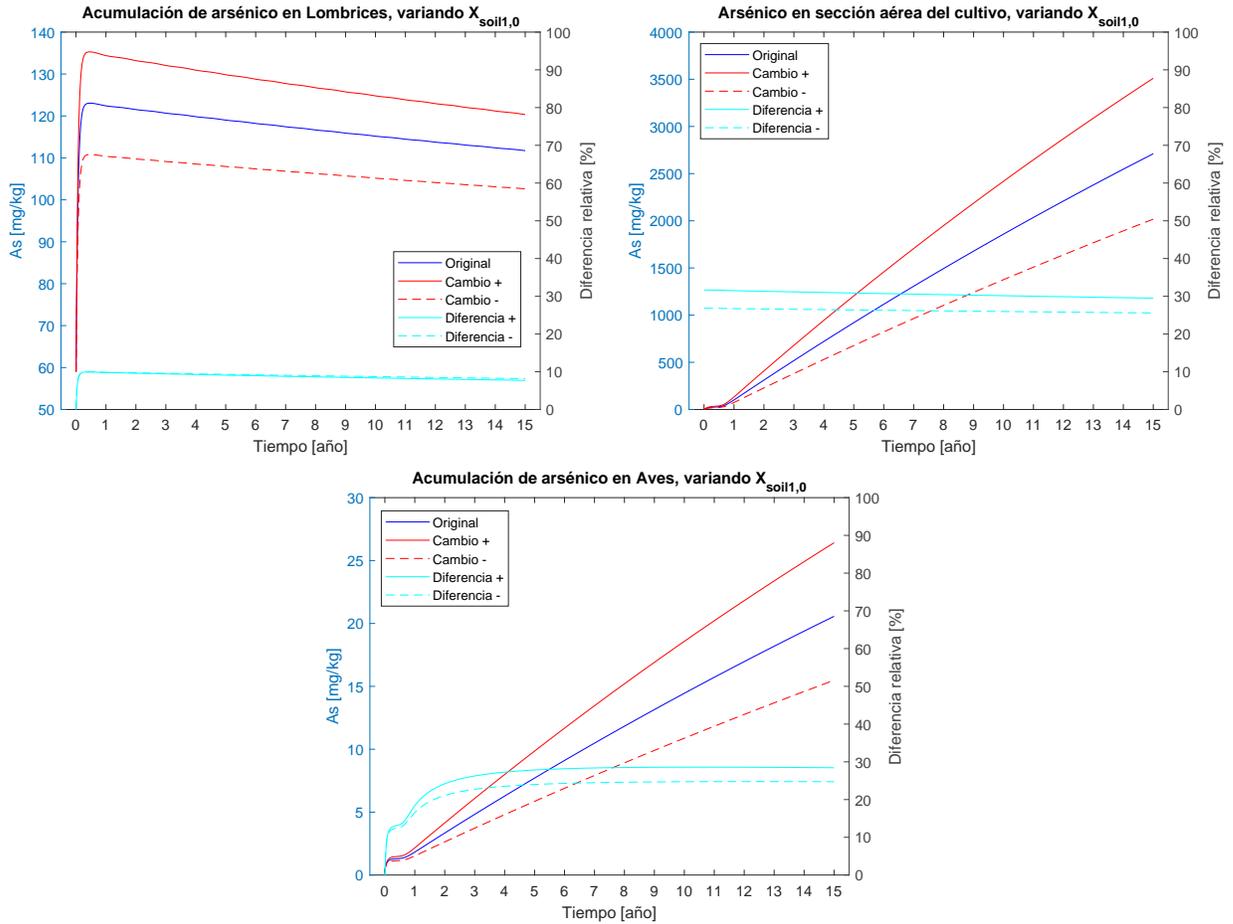


Figura J.12: Variación en la concentración de arsénico lombrices, cultivo y aves, al variar la concentración inicial del suelo un 10 %.

J.6.4. Concentración en el agua de riego

Si bien las capas 1 y 2 responden fuertemente a los cambios en la concentración de arsénico en el agua de riego, esto no ocurre en capas más profundas. En la capa 3 el efecto es perceptible luego de aproximadamente 6 años y en la capa 4 ya no es perceptible a simple vista. Esto se observa en las Figuras J.13 y J.14.

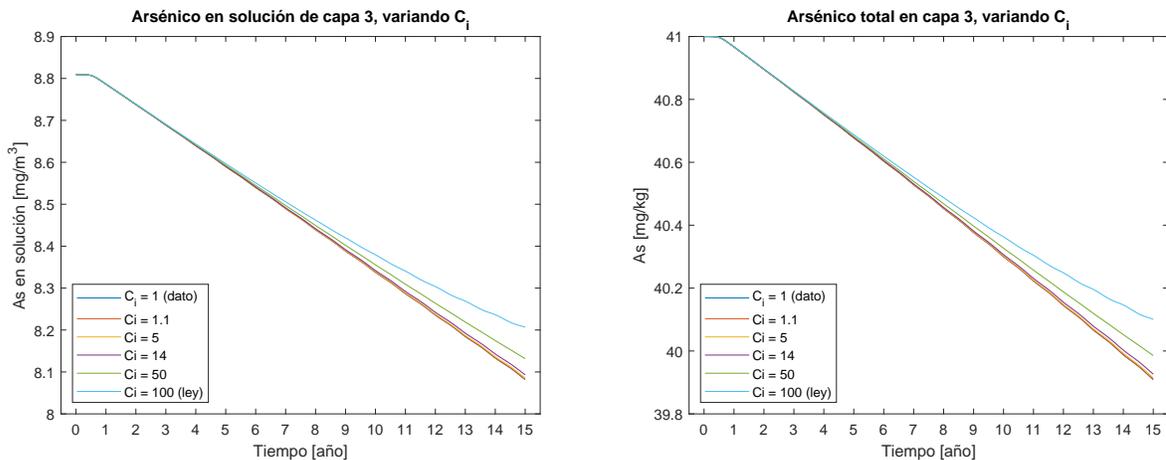


Figura J.13: Arsénico en solución y total con distintas concentraciones de arsénico en el agua de riego en la capa 3.

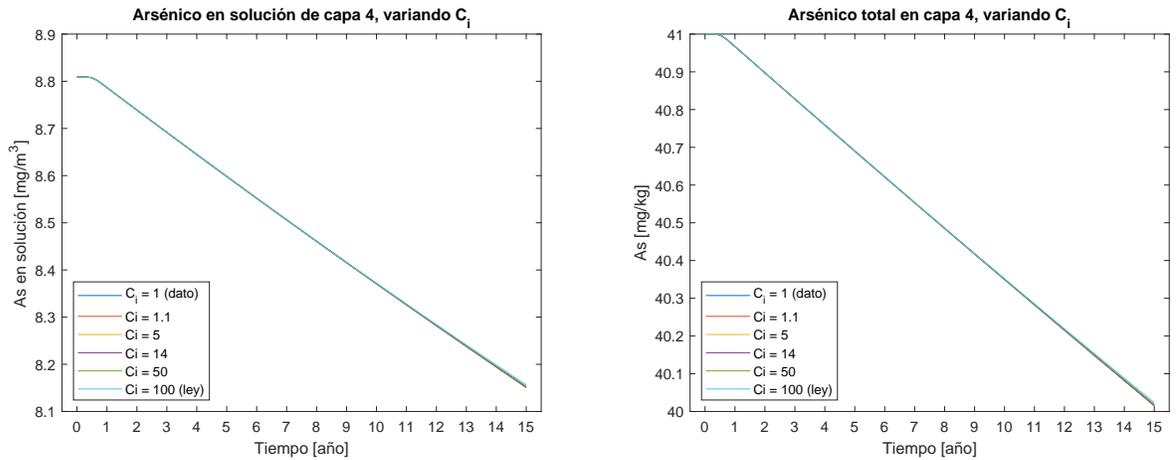


Figura J.14: Arsénico en solución y total con distintas concentraciones de arsénico en el agua de riego en la capa 4.

La Figura J.15 muestra los efectos en el arsénico en secciones aéreas del cultivo y la masa de arsénico infiltrada. Los resultados en vertebrados son análogos visualmente a los del cultivo. Esto permitiría afirmar que el límite legal no aumenta la contaminación con arsénico producto de infiltración.

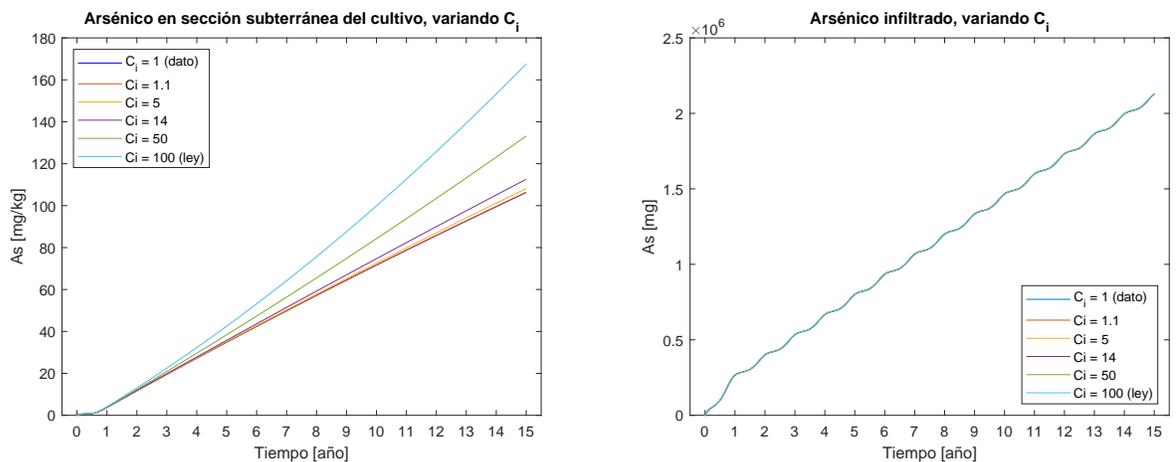


Figura J.15: Resultados de infiltración de arsénico al variar la concentración del metal en la irrigación.

J.6.5. Isoterma de Freundlich

A continuación se muestran los resultados de aumentar y disminuir el valor de K_F . En específico, se muestran los resultados en la capa 1, omitiendo las demás por seguir el mismo comportamiento. También se incluye la acumulación de arsénico en la sección aérea del cultivo y aves, como representantes de lo que ocurre en el cultivo y la fauna respectivamente. Finalmente, se muestra el efecto sobre el arsénico infiltrado.

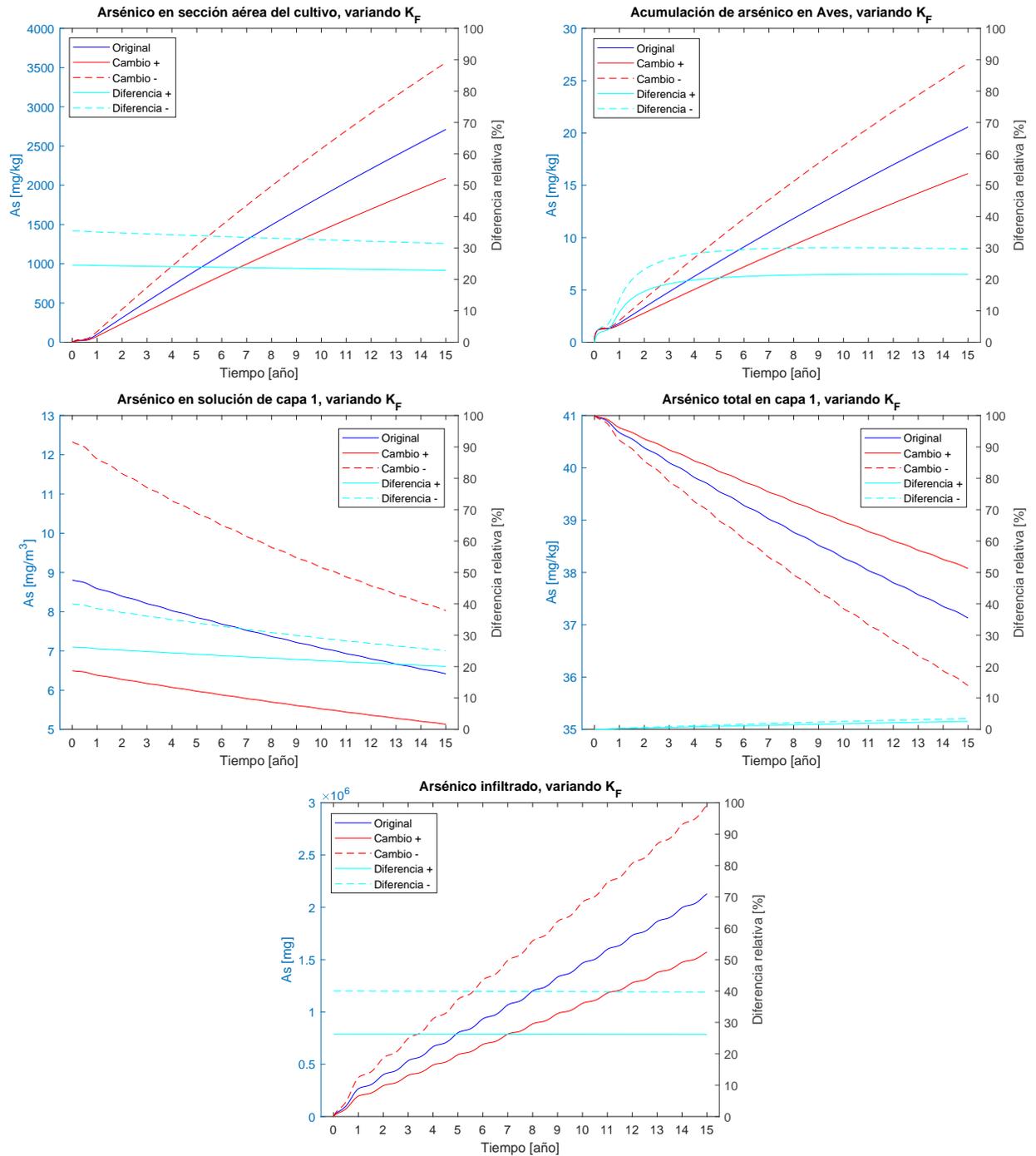


Figura J.16: Variación en distintas variables del modelo al aumentar y disminuir en un 10% el valor de K_F .

Por su parte, la Tabla J.3 muestra la reducción porcentual de la concentración de arsénico en la solución de suelo y en el suelo total. Esto indica que la remediación es más relevante a medida que se tenga más arsénico en solución (menor K_F). Los resultados son análogos para la variación de n , como muestra la Figura J.17.

Tabla J.3: Reducción lograda luego de 15 años de fitorremediación, variando K_F en un 10%.

Capa	Solución del suelo			Suelo total		
	Original [%]	+10% K_F [%]	-10% K_F [%]	Original [%]	+10% K_F [%]	-10% K_F [%]
1	27,15	21,04	34,93	9,44	7,13	12,58
2	18,10	13,96	23,76	6,06	4,60	8,14
3	8,25	6,16	11,33	2,66	1,97	3,69
4	7,47	5,70	9,97	2,40	1,82	3,23
5	1,83	1,29	2,70	0,58	0,41	0,85
6	1,36	1,02	1,87	0,43	0,32	0,59

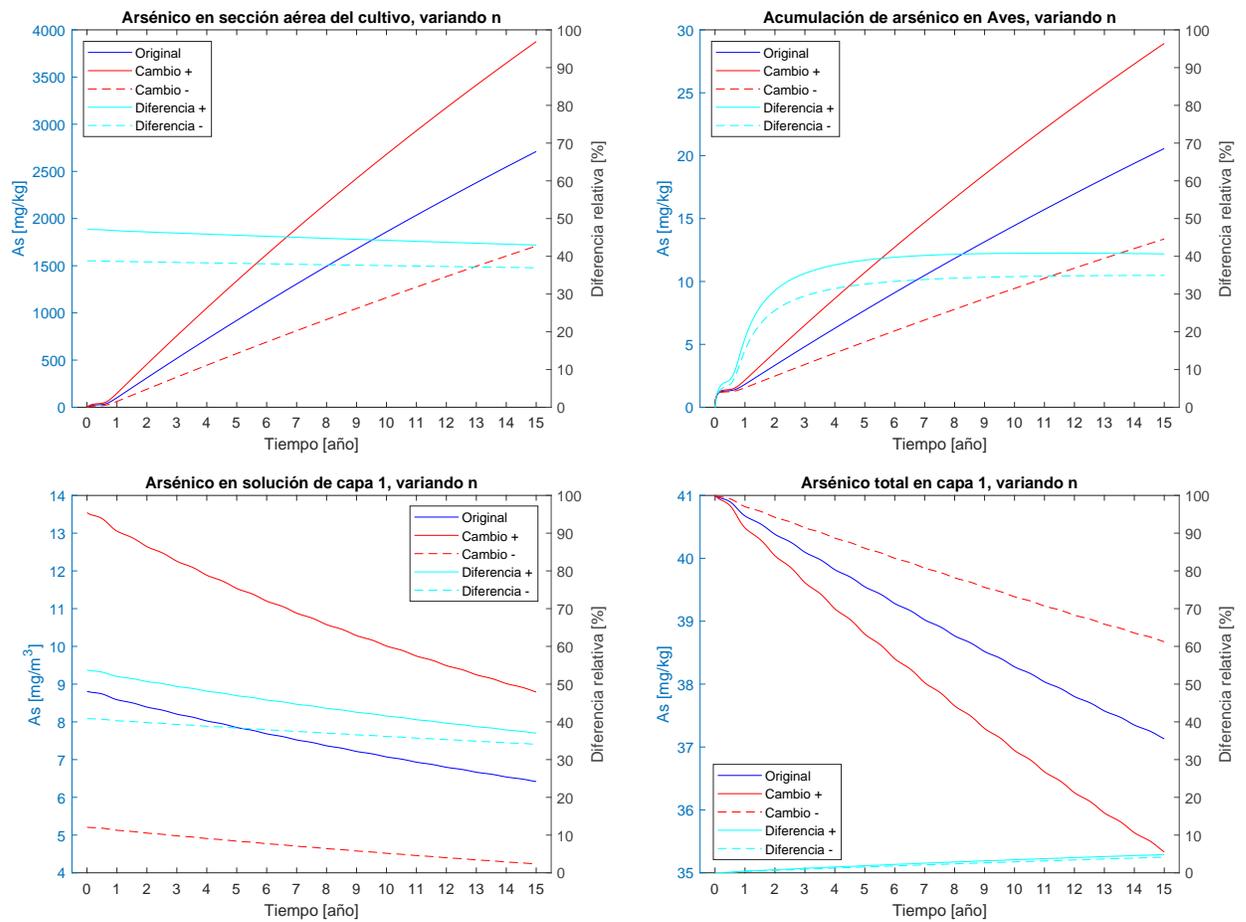


Figura J.17: Variación en distintas variables del modelo al aumentar y disminuir en un 10% el valor de n .

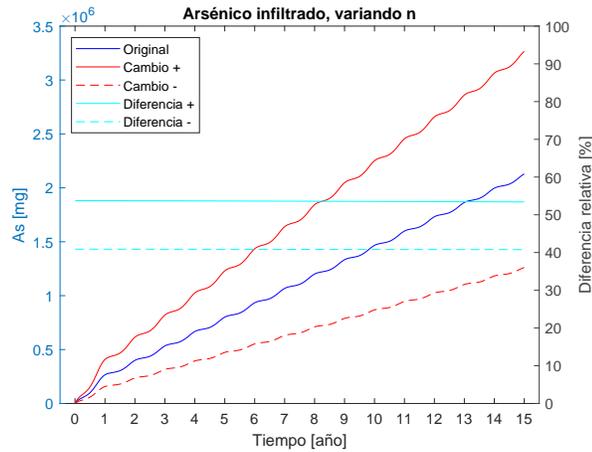


Figura J.17 (continuación): Variación en distintas variables del modelo al aumentar y disminuir en un 10% el valor de n .

J.6.6. Parámetros de ingesta y eliminación de la fauna

Para los parámetros que regulan la ingesta y la eliminación de arsénico en el dominio de la fauna, los resultados siguen los mismos comportamientos. Para evitar la redundancia de los gráficos, se muestran solo algunos de los resultados. Estos cumplen una de tres funciones: ilustrar como los cambios en la ingesta cambian la acumulación de arsénico en ambos Casos, mostrar como los efectos sobre un animal pueden escalar a otros eslabones de la cadena alimenticia e indicar cómo influyen los cambios en la eliminación.

La Figura J.18 muestra el resultado de variar la fracción del ámbito de hogar que intersecta con el cultivo para aves en el Caso base y ratones en el Caso fitorremediación. Los ratones no son considerados en el Caso base y los resultados de las aves en el Caso fitorremediación son análogos a los de los ratones.

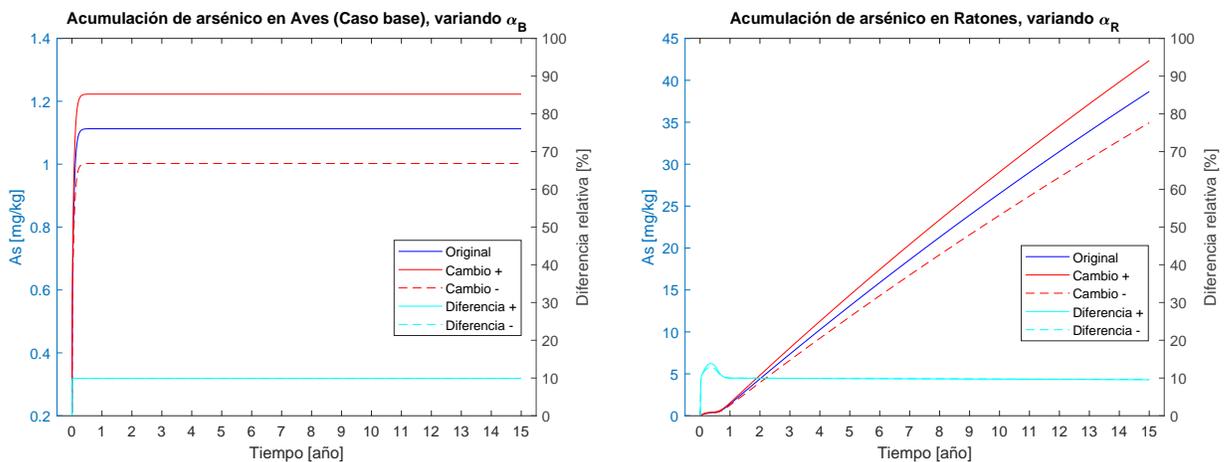


Figura J.18: Acumulación de arsénico en aves y ratones al variar en un 10% el valor de α_B o α_B .

En ambas variables, el efecto es proporcional al cambio en el parámetro. El comportamiento es esperable: al aumentar el consumo, aumenta la acumulación, y viceversa. Por otro lado, los

depredadores de las especies involucradas también responden a los cambios, como se muestra en la Figura J.19 para lombrices y aves en el Caso base al variar la ingesta de arsénico de las primeras.

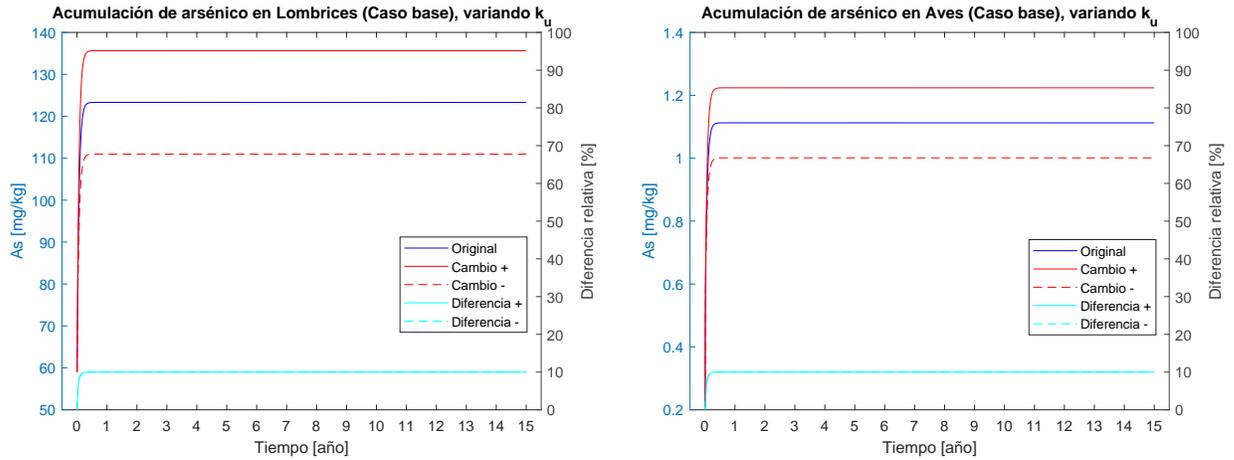


Figura J.19: Variación en la acumulación de arsénico en lombrices (izq) y aves (der) al aumentar y disminuir en un 10 % el valor de las constantes cinéticas del *uptake* de lombrices en el Caso base.

Finalmente, el efecto de variar las tasas de eliminación altera la concentración en el organismo. La Figura J.20 muestra el efecto de cambiar en un 10 % la tasa de eliminación de lombrices y ratones en el Caso fitorremediación, resultados análogos a los obtenidos al variar la tasa de las aves. Se puede observar que genera una diferencia relativa prácticamente constante. Por otro lado, disminuir la tasa de eliminación aumenta más la acumulación que lo que se reduce al aumentarla.

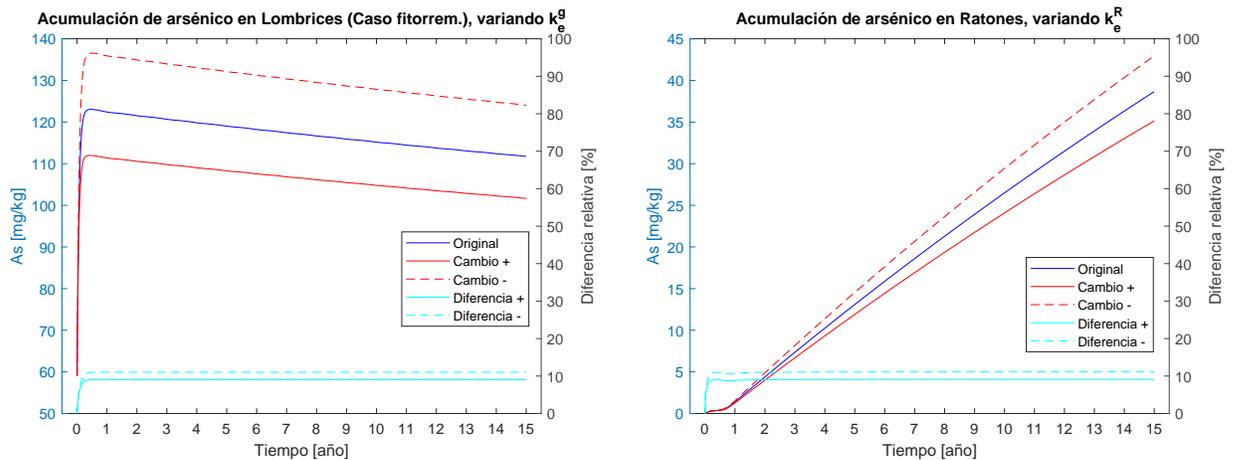


Figura J.20: Variación en la acumulación de arsénico en fauna al aumentar y disminuir en un 10 % el valor de las constantes cinéticas de eliminación.

J.6.7. Otros parámetros del cultivo

La absorción de arsénico del cultivo depende también del valor de v_m . Variar en un 10 % su valor entrega la siguiente figura:

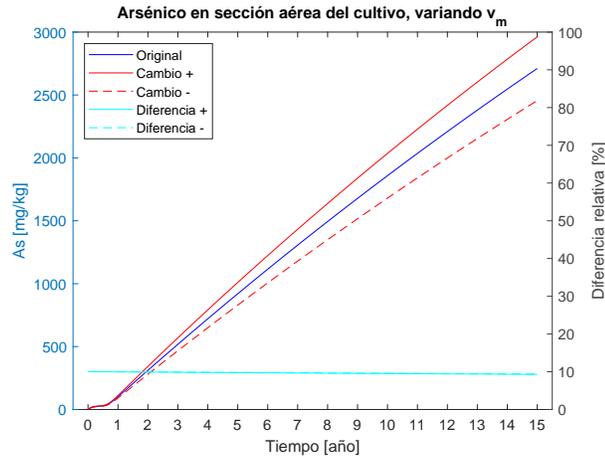


Figura J.21: Variación en distintas variables del modelo al aumentar y disminuir en un 10% el valor de v_m .

En que se observan cambios del 10% en la concentración del metal en la sección aérea del cultivo. Estos resultados son análogos a los observados en la sección subterránea y los vertebrados. Por el contrario, en el suelo el efecto es menor al 5%.

El cultivo además distribuye el arsénico entre sus secciones de acuerdo a TR . Si la razón de traslocación varía, las secciones del cultivo se comportan de acuerdo a lo mostrado en la siguiente imagen:

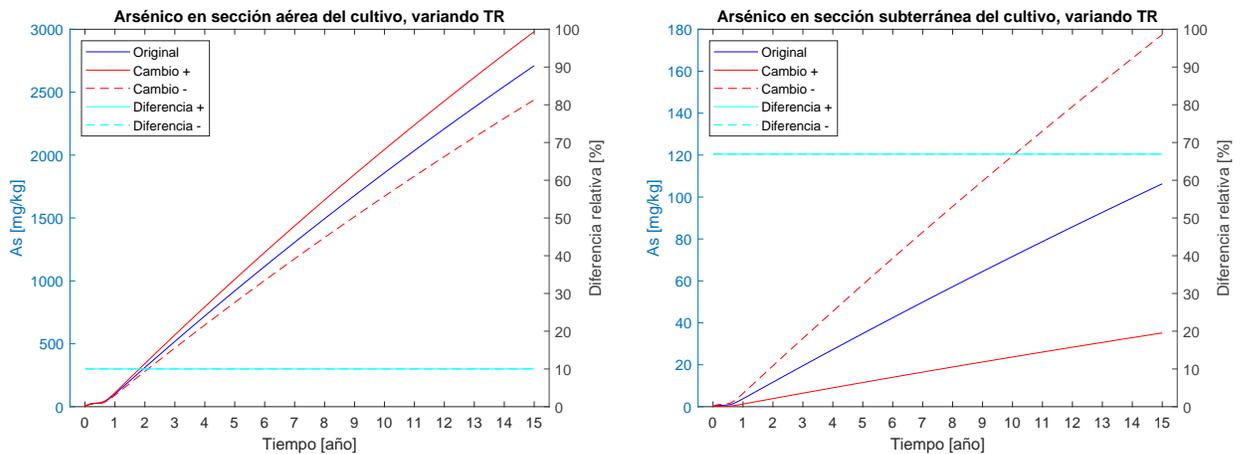


Figura J.22: Acumulación de metal en el cultivo al variar en un 10% el valor de TR .

El contenido de arsénico en las secciones subterráneas sugiere que mientras más alto sea el valor de TR menos arsénico se encontrará bajo tierra. Esto es esperable por la definición de este parámetro. Sin embargo, considerarlo al momento de seleccionar una planta permite reducir la masa de arsénico que potencialmente se devuelve al suelo al quedar enterrada durante la cosecha. Por otra parte, el dominio de la fauna se comporta similar a lo observado para la sección aérea.

J.6.8. Parámetros sin efecto y no sensibilizados

El modelo utiliza alrededor de 90 parámetros. No se sensibilizaron aquellos que se calculan a partir de otros parámetros a los que sí se les realizó un análisis de sensibilidad. También se descartaron parámetros cuyas ecuaciones permitían predecir el efecto de su variación sin necesidad de simularlo y aquellos que producto de los resultados obtenidos para otros parámetros se podían considerar irrelevantes. En el siguiente enlace se encuentra la lista exhaustiva de parámetros a los que no se les realiza análisis de sensibilidad¹⁰.

<https://docs.google.com/spreadsheets/d/1-pJ8Qnqh0UoNWMfiDxpThJv1EbO24872TC--Aul7MNo/edit?usp=sharing>

También se listan aquellos parámetros cuyos resultados muestran que no hay efectos perceptibles al variarlos. Se considera que si la diferencia relativa máxima entre los resultados obtenidos al variar el parámetro y los originales es menor al 5%, no hay resultados perceptibles. Adicionalmente, se aplican otros criterios caso a caso e inspección visual de los gráficos obtenidos. A modo de ejemplo, se considera sin efecto si el cambio es de un 20% en los primeros días, cuando la variable toma valores cercanos a cero, pero luego disminuye y los gráficos de los resultados se juntan.

¹⁰ En caso de que el enlace presente problemas de funcionamiento, escribir a camilamestreb@ug.uchile.cl