



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

**REMOCIÓN DE ARSÉNICO DE AGUA CONTAMINADA
UTILIZANDO ZEOLITA Y PIEDRA CALIZA: EVALUACIÓN
EXPERIMENTAL DE LA CAPACIDAD DE REMOCIÓN Y SU
POTENCIAL APLICACIÓN COMO MEDIOS DE SOPORTE EN
HUMEDALES ARTIFICIALES.**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL

DANIELA ALEJANDRA HENRY PINILLA

PROFESOR GUÍA:
KATHERINE LIZAMA ALLENDE

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
CÉSAR PASTÉN PUCHI
PAULO HERRERA RICCI

SANTIAGO DE CHILE
2015

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR
AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL
POR: DANIELA HENRY PINILLA
PROFESOR GUÍA: KATHERINE LIZAMA ALLENDE

REMOCIÓN DE ARSÉNICO DE AGUA CONTAMINADA UTILIZANDO ZEOLITA Y
PIEDRA CALIZA: EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DE LA CAPACIDAD DE REMOCIÓN
Y SU POTENCIAL APLICACIÓN COMO MEDIOS DE SOPORTE EN HUMEDALES
ARTIFICIALES.

El presente estudio busca optimizar la capacidad de remoción de arsénico en humedales artificiales mediante el estudio y cuantificación de la eficiencia de zeolita y piedra caliza como medios de soporte. Esta investigación se fundamenta en una variedad de experimentos y montajes a escala de laboratorio que otorgan la información necesaria para el estudio en cuestión a partir de la toma de muestras de agua y de un adecuado análisis de calidad de estas. Se obtiene un set de datos amplio y confiable que valida y respalda el trabajo experimental realizado.

Los experimentos tipo *batch* que se llevaron a cabo y la operación de las columnas de zeolita y piedra caliza construidas, permitieron determinar la capacidad de remoción de arsénico de estos materiales, caracterizarlos y evaluar su capacidad de adsorción para un cierto tipo de agua representativo de las aguas del río Azufre. Lo anterior, en conjunto con la construcción de humedales a escala de laboratorio bajo condiciones ambientales naturales y el respectivo análisis de muestras a lo largo del tiempo posibilitó comprender el rol de estos medios y delimitar su aplicabilidad como medio de soporte.

Agradecimientos

Primero me gustaría agradecer a mi mentora, Katherine Lizama, que como su primera memorista me siento orgullosa y muy agradecida por su compromiso y dedicación a mi trabajo. A Viviana Lorca, por enseñarme a trabajar en el laboratorio y algo de química, pero por sobre todo por su apoyo en los momentos más difíciles, siempre dispuesta a escuchar y a dar una palabra de aliento. Estoy enormemente agradecida con Natalia Fuentes, que en conjunto con Vivi logramos sacar todos los experimentos y mediciones adelante, además de ser una muy linda persona y amiga.

Fueron muchos años, demasiados a mi parecer, pero mi familia siempre estuvo presente, nada hubiera sido posible sin su apoyo. Le doy gracias a mi padre por confiar en mí, a Pedro por hacer que mi única preocupación fueran los estudios, a mis abuelos por sentirse orgullosos de mí en todo momento, y en especial a mi madre, gran mujer que me enseñó a ser perseverante y luchadora, a no conformarme y a pararme una y otra vez, a ser libre y a disfrutar de las cosas lindas de la vida. . . todo es más fácil con ella a mi lado.

Pero los que le dieron sentido a todo esto fueron mis amigos. Los primeros que vienen a mi mente son los de primer año, a los que todavía veo de vez en cuando y es como si el tiempo no pasara, mi amiga Pancha, Chequetún, Leito, Peps y Alf. A mis amigas de la vida, mis incondicionales Caro y Tati. A los que fui conociendo en el camino y son lejos lo mejor que he rescatado en mi paso por esta universidad, Jano, Vicky, Balbo, Oss y Tarito. Los cabros, Richi, Rolo, Pino, Gerardo, Alex, Edi, grandes valores que me entregaron más de una que otra conversación profunda y sin sentido a la vez, los estimo mucho. Por supuesto a la Jaqui, una más de la pecera, la más apañadora y buena onda de las secres. Y a los profes Aldo y Paulo, que les tengo un cariño especial porque no sólo dan cátedras académicas, son cercanos e inspiradores.

Agradezco a la universidad por darme la oportunidad de irme de intercambio, una de las mejores experiencias de mi vida, una vida paralela donde hice grandes amigos que fueron parte importante de este proceso y a los que llevo conmigo siempre.

Por último quisiera agradecer al Departamento de Ingeniería Civil por el financiamiento de mi investigación y a la colaboración de los profesores Francisco Gracia y César Pastén.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
1.1. Motivación	1
1.2. Preguntas de investigación	2
1.3. Objetivos	2
1.3.1. General	2
1.3.2. Específicos	3
1.4. Estructura del informe	3
2. Revisión Bibliográfica	4
2.1. El arsénico y su interacción con el entorno	4
2.1.1. Impactos de la presencia de As en el agua	5
2.1.2. Casos a nivel mundial	6
2.1.3. Caso de estudio: Río Azufre, Chile	7
2.1.4. Sistemas de tratamiento convencionales, naturales y no convencionales	8
2.2. Humedales artificiales como sistema de tratamiento de arsénico	9
2.2.1. Mecanismos de remoción	10
3. Materiales y métodos	11
3.1. Medios de soporte	11
3.1.1. Composición química	11
3.1.2. Área superficial y mineralogía	13
3.1.3. Granulometría	15
3.2. Montaje experimental	16
3.2.1. Experimentos tipo batch	16
3.2.2. Columnas	17
3.2.3. Humedales artificiales	19
3.2.4. Preparación agua sintética	20
3.3. Muestreo y análisis	21
4. Resultados y discusión	24
4.1. Experimentos tipo batch	24
4.1.1. Remoción de As, Fe y B	24
4.1.2. Liberación de Al, Si, Ca y Mg	31
4.1.3. Cambios en parámetros in situ	35
4.1.4. Otros cambios observados	38

4.2.	Columnas	39
4.2.1.	Remoción de As, Fe y B	39
4.2.2.	Liberación de Al, Si, Ca y Mg	40
4.2.3.	Cambios en parámetros in situ	43
4.2.4.	Otros cambios observados	45
4.3.	Humedales artificiales	47
4.3.1.	Remoción de As, Fe y B	47
4.3.2.	Liberación de Al, Si, Ca y Mg	48
4.3.3.	Cambios observados in situ	51
5.	Conclusiones y perspectivas	52
5.1.	Medios de soporte	52
5.2.	Capacidad de remoción en distintos experimentos	53
5.3.	Efecto de las plantas	54
5.4.	Recomendaciones y trabajo futuro	54
	Bibliografía	56
	Anexos	59
A.	Otros resultados	60
A.1.	Sulfato	60
A.2.	pH en columnas	62

Índice de Tablas

2.1. Principales países afectados por contaminación de As	7
3.1. Ficha técnica zeolita	12
3.2. Ficha técnica piedra caliza	13
3.3. Metales y metaloides presentes en los medios	13
3.4. Granulometría piedra caliza	15
3.5. Set de combinaciones de experimentos <i>batch</i>	16
4.1. % de disolución de Al, Si, Ca y Mg en reactores <i>batch</i>	34
4.2. % de disolución de Al, Si, Ca y Mg en columnas	42
4.3. % de disolución de Al, Si, Ca y Mg en humedales	50

Índice de Figuras

2.1. Río Azufre	8
2.2. Rutas de transformación del arsénico en humedales artificiales	10
3.1. Difractogramas zeolita y piedra caliza	14
3.2. Curva granulométrica zeolita	15
3.3. Agitador mecánico y reactores <i>batch</i>	17
3.4. Montaje columnas	18
3.5. Humedales artificiales	19
3.6. Humedales artificiales construidos con zeolita y piedra caliza	20
3.7. Digestiones zeolita y piedra caliza	23
4.1. Isotermas de adsorción zeolita y piedra caliza	25
4.2. Capacidad de remoción de As en función de la cantidad de masa de medio	26
4.3. Capacidad de remoción de Fe en función de la cantidad de masa de medio	27
4.4. Capacidad de remoción de As en función del tiempo de contacto	28
4.5. Capacidad de remoción de Fe en función del tiempo de contacto	29
4.6. Capacidad de remoción de As en función de la concentración inicial de As	30
4.7. Capacidad de remoción de Fe en función de la concentración inicial de As	31
4.8. Concentración de Al total en función del tiempo	32
4.9. Concentración de Si total en función del tiempo	32
4.10. Concentración de Ca total en función del tiempo	33
4.11. Concentración de Mg total en función del tiempo	33
4.12. Variación de pH antes y después de cada experimento	35
4.13. Variación de temperatura antes y después de cada experimento	35
4.14. Variación de la concentración de oxígeno disuelto antes y después de cada experimento	36
4.15. Variación del potencial redox antes y después de cada experimento	37
4.16. Variación de la conductividad eléctrica antes y después de cada experimento	37
4.17. Medio remanente	38
4.18. Concentración de As afluente y efluente de columnas en función del tiempo	39
4.19. Concentración de Fe afluente y efluente de columnas en función del tiempo	40
4.20. Concentración de Al efluente de columnas en función del tiempo	41
4.21. Concentración de Si efluente de columnas en función del tiempo	41
4.22. Concentración de Ca efluente de columnas en función del tiempo	42
4.23. Concentración de Mg efluente de columnas en función del tiempo	42
4.24. Variación de pH en las columnas en función del tiempo	43

4.25. Capacidad de remoción de As (arriba) y Fe (abajo) en columnas en función del pH	44
4.26. Concentración de Al (arriba) y Si (abajo) en columnas en función del pH	45
4.27. Transporte de finos en columnas	46
4.28. Generación de óxidos de hierro en piedra caliza	46
4.29. Concentración de As en el afluente y efluente de los humedales	47
4.30. Concentración de Fe en el afluente y efluente de los humedales	47
4.31. Concentración de B en el afluente y efluente de los humedales	48
4.32. Concentración de Ca en el afluente y efluente de los humedales	49
4.33. Concentración de Mg en el afluente y efluente de los humedales	49
4.34. Concentración de Si en el afluente y efluente de los humedales	50
4.35. Formación de óxidos de hierro en humedales de piedra caliza	51
A.1. Concentración de sulfato en función de la concentración inicial de As	60
A.2. Concentración de sulfato en función del tiempo en columnas	61
A.3. Concentración de sulfato en función del tiempo en humedales	61
A.4. Concentración de B en los efluentes de las columnas de zeolita y piedra caliza en función del pH.	62
A.5. Concentración de Ca en los efluentes de las en columnas de zeolita y piedra caliza en función del pH.	62
A.6. Concentración de Mg en los efluentes de las en columnas de zeolita y piedra caliza en función del pH.	63

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación

El arsénico (As) es un elemento que se encuentra presente en la naturaleza en más de 200 especies minerales. Las principales fuentes de origen son la actividad volcánica y la volatilización a baja temperatura (WHO, 2001). Por lo general su forma inorgánica es más tóxica que la orgánica y puede resultar muy dañina para el organismo humano. El As alcanza las aguas superficiales y subterráneas mediante procesos de transporte naturales o debido a actividades antropogénicas, como lo son la minería y la agricultura. Dentro de la industria minera son la fundición de metales no ferrosos y la quema de combustibles fósiles las principales fuentes contaminantes de As, mientras que en la agricultura son el manejo de pesticidas y el tratamiento de la madera los que llevan el As al agua, aire y suelo (WHO, 2001). El uso para riego, el consumo y la manipulación de esta agua contaminada, puede resultar mortal o presentar efectos crónicos en casos de ingesta o exposición prolongada, y convertirse en una amenaza para la salud humana.

El problema del arsénico en fuentes de agua es alarmante en varios países del mundo. Específicamente en Chile se ha revelado como un factor de riesgo que debe ser controlado. La norma Chilena NCh409/1 actualmente establece un límite máximo de $0,01 \text{ mg/L}$ de As para el agua potable, el cual cumple con los estándares que sugiere la Organización Mundial de la Salud (OMS) que enfatiza la alta toxicidad de este componente para la salud de las personas. En algunas localidades como Arica, Alto Hospicio y parte de Lampa, estos límites son excedidos y se deben tomar medidas concretas para reducir los niveles de As a las normas establecidas y que estas familias puedan beber el agua potable sin poner en riesgo su salud. En este contexto es que se escoge como caso estudio de este proyecto el río Azufre, que presenta altas concentraciones de As y otros contaminantes además de encontrarse ubicado en una región árida donde el recurso hídrico es escaso y de mala calidad.

Las tecnologías de remoción de As más utilizadas son oxidación, coagulación, co-precipitación, ablandamiento con cal, adsorción sobre alúmina activada o carbón activado, intercambio iónico, adsorción sobre hidróxidos de hierro u óxidos de manganeso y diversas técnicas de membranas (von Arnswaldt, 2005; Lizama, 2013). Los humedales artificiales han mostrado ser una tecnología muy efectiva en la remoción de contaminantes, siendo además un sistema de tratamiento natural y de bajo costo. Un humedal construido es un sistema ingenieril diseñado para simular un humedal na-

tural para tratamiento de agua. Por lo tanto, se componen principalmente de un medio de soporte (comúnmente gravas o arenas) donde existe vegetación. Distintos estudios han mostrado que existe en estos humedales un potencial significativo para la remoción de arsénico, lo que supondría un importante avance en esta área. En particular, los humedales de flujo subsuperficial, donde el agua fluye a través del medio de soporte, han mostrado ser eficaces en la remoción de arsénico, principalmente cuando se han usado medios de soporte alternativos como la zeolita y la piedra caliza (Lizama, 2013).

Este trabajo entrega resultados experimentales que facilitan el estudio de la eficiencia y rentabilidad de la implantación a futuro de estos humedales en Chile, según las necesidades y recursos disponibles.

1.2. Preguntas de investigación

La investigación se basa en ciertas interrogantes que busca resolver o desarrollar a lo largo del estudio, entre las más importantes están:

- ¿Cuál medio es el más efectivo y por qué?
- ¿Cuáles fueron las condiciones más favorables para la remoción?
- ¿Cómo optimizar los mecanismos de remoción dentro del humedal?
- ¿Qué parámetros pueden ser controlados para mejorar la eficiencia del método?
- ¿Cuál es el rol de los medios?
- ¿Cuál es el rol de las plantas?
- ¿Qué aspectos hacen a los humedales artificiales más convenientes que los métodos convencionales?

1.3. Objetivos

1.3.1. General

Determinar experimentalmente la eficiencia de remoción de arsénico del agua utilizando zeolita y piedra caliza como medios filtrantes, y el rol de estos materiales como medios de soporte en humedales artificiales.

1.3.2. Específicos

1. Cuantificar la capacidad de remoción de arsénico para un agua sintética que representa la composición del agua del río Azufre, utilizando zeolita y piedra caliza como medios, a partir de experimentos tipo *batch* (no hay flujo de entrada ni de salida) y columna (flujo de entrada es igual al flujo de salida).
2. Utilizar estos materiales como medios de soporte en humedales artificiales a escala de laboratorio y cuantificar la eficiencia de remoción de este sistema.
3. Comprender el rol del medio en la capacidad de remoción total de arsénico en los humedales artificiales a partir del análisis de los datos adquiridos.

1.4. Estructura del informe

Este documento se organiza en cinco capítulos. El Capítulo 2 corresponde a la revisión bibliográfica que pretende contextualizar la problemática que existe con la contaminación de As, explicando de donde proviene, como interactúa con el entorno y los impactos que produce su presencia en las aguas, tanto para el ser humano como para otras especies. Luego, se revisan algunos casos a nivel mundial y el caso estudio de este trabajo en particular. Finalmente, se señalan los principales sistemas de tratamiento que existen hoy en día, la alternativa que ofrecen los humedales artificiales y sus principales mecanismos de remoción.

El Capítulo 3 comienza con una descripción de los dos medios utilizados, su composición química, área superficial, mineralogía y granulometría. Luego se detalla la metodología utilizada en todas las etapas del estudio, desde el montaje experimental de los reactores *batch*, columnas y humedales, hasta la preparación del agua sintética, la toma de muestras y análisis de estas.

En el Capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos, describiendo la forma en que fueron trabajados y discutiendo las principales observaciones. Con los experimentos *batch* se determinan las isotermas de adsorción de As de ambos medios y se analiza el efecto en la eficiencia de remoción cuando se varían ciertas condiciones. También se muestra como cambian las concentraciones de Al, Ca, Mg y Si debido al contacto entre la solución ácida y el medio. Además, se registra el control de algunos parámetros in situ como pH, temperatura (T°), potencial redox, conductividad eléctrica (CE) y oxígeno disuelto (OD). En las columnas y humedales se prioriza el análisis de remoción de As, B y Fe y la liberación de Al, Ca, Mg, Si y K.

Finalmente, el Capítulo 5 es donde se presentan las conclusiones y se plantean distintas perspectivas y propuestas que integran los distintos aspectos comprendidos en los capítulos anteriores.

Capítulo 2

Revisión Bibliográfica

2.1. El arsénico y su interacción con el entorno

El As es un metaloide altamente reactivo que puede encontrarse en la naturaleza en compuestos orgánicos, inorgánicos o como gas arsina, dependiendo del estado de oxidación y del pH (Lizama *et al.*, 2011b). En general la forma inorgánica es más tóxica que la orgánica, pero la toxicidad de estos compuestos puede variar considerablemente dependiendo de su valencia, solubilidad, estado físico, pureza y de sus tasas de absorción y eliminación (ATSDR, 2007).

Los estados de oxidación más comunes son (ATSDR, 2007):

- As^{-3} (**Gas Arsina**): estado de oxidación -3.
- As^0 : arsénico metaloide, estado de oxidación 0.
- As^{+3} : trivalente, estado de oxidación 3, como en los arsenitos.
- As^{+5} : pentavalente, estado de oxidación 5, como en los arseniats.

En aguas subterráneas reductoras y fuentes hidrotermales, el As se presenta en forma de arsenito (AsO_3^{-3} , H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- y HAsO_3^{-2}), mientras que en aguas subterráneas oxidantes o superficiales se encuentra en forma de arseniato (AsO_4^{-3} , H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- y HAsO_4^{-2}). El arsenito, aparte de ser más tóxico que el arseniato, es mucho más difícil de remover de aguas contaminadas ya que suele encontrarse en su forma más estable, a diferencia del arseniato que normalmente se encuentra cargado negativamente (Lizama *et al.*, 2011b). El As como elemento no es soluble en agua, pero las sales de As presentan distintas solubilidades dependiendo del pH y del entorno iónico (WHO, 2001).

Es indispensable el entendimiento de cómo se comporta el arsénico en el medio ambiente en el que se encuentra y también cómo interactúa con los otros metales presentes, cómo se influyen mutuamente y cómo se pueden obtener beneficios de esto. El conocimiento y análisis de los procesos físicos, químicos y biológicos en que el arsénico se ve involucrado es fundamental para comprender los resultados obtenidos en esta experiencia y para lograr optimizar la remoción de arsénico.

El Fe también es considerado un contaminante en concentraciones elevadas y se requiere su remoción, forma depósitos en las cañerías que impiden el flujo y provocan pérdidas de presión, genera turbiedad, coloración, mal sabor y olor en el agua (WHO, 1996; Postawa & Hayes, 2013). La NCh409/1 establece un límite máximo de Fe de 0,3 mg/L para el agua potable.

Es común encontrar As interactuando con Fe naturalmente en distintos sistemas acuáticos, lo que es determinante para la especiación del As. Si bien el B no se asocia directamente a As y Fe, es posible encontrar que en algunos ecosistemas como océanos y estuarios el Fe condiciona la cantidad de B disuelto (Lizama, 2013). Se ha demostrado además que la interacción entre estos elementos y el medio en el que se encuentran condiciona la capacidad de remoción de manera significativa. Es por esto que en el presente estudio se considera y analiza la presencia y relación que existe entre estos elementos.

Se ha determinado que la variación de distintos parámetros físico-químicos, como lo son el pH, la concentración de metales y metaloides, la temperatura, el tiempo de retención, entre otros, afectan las reacciones y procesos internos que ocurren dentro de un cuerpo de agua. Algunas especies de arsenitos y arseniatos pueden cambiar sus estados de oxidación dependiendo del pH, del potencial redox y de los distintos procesos biológicos que puedan estar ocurriendo (WHO, 2001). Esto puede considerarse una ventaja si se tiene en cuenta que estos parámetros podrían ser controlados para generar condiciones óptimas para distintos mecanismos de remoción.

El efecto en la remoción de As de algunos de estos parámetros ha sido estudiada previamente por distintos autores, como por ejemplo Šiljeg *et al.* (2012), que utilizando dos tipos diferentes de zeolita observaron que cuando el pH es mayor a 8 la capacidad de remoción comienza a disminuir. Chutia *et al.* (2009) determinaron experimentalmente que el porcentaje de remoción de As aumenta notoriamente cuando el tiempo de retención o de contacto con el suelo aumenta. Por otra parte, Lizama *et al.* (2011b) postula que los procesos bioquímicos se ven fuertemente afectados por la temperatura, por ejemplo, si se quiere remover arsénico del agua por medio de la precipitación de sulfuros, se requieren altas temperaturas (28-32°C) debido a que la tasa de reducción de sulfatos disminuye con la temperatura, mientras que la solubilidad del oxígeno aumenta. Es importante considerar que la temperatura es un parámetro muy difícil de controlar a escala natural en humedales, por esto se manipula variando los niveles de agua, los que también condicionan la actividad microbiológica existente.

2.1.1. Impactos de la presencia de As en el agua

El As se encuentra naturalmente en la corteza terrestre en concentraciones promedio de 2-5 mg/kg, y por distintos mecanismos de transporte (viento, escorrentía, infiltración, etc.) puede transferirse al aire o al agua. Importantes fuentes de arsénico se deben a la actividad volcánica y su presencia se asocia generalmente a la extracción de minerales explotados por la minería como el cobre y el plomo (ATSDR, 2007), o a material residual de otras actividades antropogénicas como la agricultura, la fundición de metales no ferrosos, la generación de combustibles fósiles y las descargas producidas por las refinerías de petróleo (Šiljeg *et al.*, 2012).

En general, se tiene una noción global del impacto que provoca la presencia de As en las aguas consumidas o manipuladas por el hombre, y de la importancia que tiene su control y remoción para alcanzar niveles que mantengan a la población fuera de peligro, sin embargo, el constante crecimiento de la industria y otras fuentes contaminantes son una amenaza constante a la calidad del recurso hídrico y para la población en todas partes del mundo (Šiljeg *et al.*, 2012).

El As inorgánico soluble es altamente tóxico y nocivo para la salud, considerando niveles de concentración por sobre los 0,05 mg/L en agua potable (WHO, 2001). Entre los efectos producidos por su ingesta y/o exposición prolongada se encuentran el cáncer de piel, vejiga, riñón, hígado y pulmón (Bocanegra *et al.*, 2002; Šiljeg *et al.*, 2012). Entre otras lesiones y trastornos, también puede producir problemas gastrointestinales, trastornos en el sistema cardiovascular y en el sistema nervioso, pudiendo llegar a ocasionar la muerte (WHO, 2001).

La vida de otros organismos también se ve afectada en ambientes contaminados por As, ambientes que por lo general se caracterizan por tener una variedad reducida de especies y en poca abundancia. Esto se debe principalmente a que el arseniato se comporta como un análogo al fosfato y compite con este, los organismos deben adquirir el fósforo como nutriente para evitar los efectos de la alta toxicidad del As, ya que conlleva a problemas de crecimiento, fotosíntesis y reproducción, afectando el comportamiento y letalidad de la biota (WHO, 2001).

2.1.2. Casos a nivel mundial

Se estima que en el mundo existen entre 60 y 100 millones de personas que se encuentran expuestas a elevadas concentraciones de As en fuentes de agua. Entre los países más afectados se encuentran Bangladesh, India, Nepal, Taiwán y Vietnam, donde se han registrado concentraciones que superan los 1 mg/L. En China, Argentina, Estados Unidos, México y Chile también se encuentran fuentes de agua potable altamente contaminadas con As (Marambio, 2006). En la Tabla 2.1 se observa en detalle la cantidad de población afectada, la fuente de contaminación, la especiación del As y el rango de concentración registrado en algunos de estos países.

País o Área	Población afectada	Fuente de As	Estado de oxidación reportado	Concentración As [mg/L] (Rango promedio)
Bangladesh	50.000.000	Agua subterránea	III	<0,001-4,7
Argentina	2.000.000			0,1-1
Córdoba		Agua subterránea	V	0,006-11,5 (0,255)
La Pampa		Agua subterránea	V	0,004-5,28 (0,145)
India, Bengala del Oeste	1.000.000	Agua subterránea	III	<0,01-3,9
China	720.000	Agua subterránea	III	0,001-8
Chile	437.000			0,9-1,04
II Región		Agua superficial	V	0,1-1 (0,44)
Taiwán	200.000	Agua subterránea	III	0,01-1,82 (0,5)
Rumania	36.000	Agua subterránea	III	0,01-0,176

Tabla 2.1: Principales países afectados por la contaminación de As en fuentes de agua potable (adaptado de Marambio, 2006).

2.1.3. Caso de estudio: Río Azufre, Chile

Particularmente en Chile, el problema del alto contenido de As en las aguas superficiales de algunas zonas del país es un problema latente, por lo que es indispensable evaluar alternativas de sistemas de tratamiento para estas aguas, considerando además que por lo general se trata de regiones áridas donde el recurso es escaso y cada río es una potencial fuente de agua potable y/o riego. Es por esto que se ha escogido como caso de estudio el río Azufre, que nace al pie del volcán Tacora y desemboca en el río Lluta, ubicado en la XV Región de Arica y Parinacota (ver Figura 2.1). Como su nombre lo indica, este río transporta altos contenidos de azufre, y además contiene concentraciones muy elevadas de As, B y Fe, del orden de los 3, 30 y 100 mg/L respectivamente. Esto se debe principalmente a las condiciones climáticas extremas que provocan una tasa de evaporación importante y a su proximidad con el volcán, lo cual condiciona la composición química del agua (Leiva *et al.*, 2014). Al ser un río de condiciones ácidas ($pH \approx 2$), metales y metaloides son encontrados principalmente en su fase disuelta, al igual como ocurre en drenajes ácidos provenientes de la minería (Lizama, 2013).



Figura 2.1: Río Azufre, fotografía tomada por P. Pastén.

2.1.4. Sistemas de tratamiento convencionales, naturales y no convencionales

Entre los métodos convencionales utilizados hoy en día en la remoción de As están la coagulación, floculación, precipitación, membranas de filtración, adsorción e intercambio iónico, entre otros, siendo las dos últimas las más utilizadas debido a su alta efectividad (Šiljeg *et al.*, 2012).

En sistemas de tratamiento naturales, el principal método de remoción y estabilización del As es la sorción de éste en los hidróxidos de hierro formados. Ya que el As(V) se adhiere más fuertemente que el As(III), la eficiencia queda determinada por las condiciones climáticas, geoquímicas y por la disponibilidad de microorganismos oxidantes que establecen la especiación del metaloide (Leiva *et al.*, 2014).

Por otra parte, existen sistemas alternativos que muestran que se puede obtener una elevada eficiencia de remoción de contaminantes utilizando un sustrato como medio filtrante y/o adsorbente. En los primeros estudios de estos sistemas, se utilizaron medios como arcillas (Eguía, 1998) y gravas, y con el tiempo se fue desarrollando esta metodología de purificación del agua por distintos autores como Elizondo & Herrera (2012) o Daus *et al.* (2004), que han utilizado diversos tipos de materiales como cáscara de coco, grava, aserrín, arena y carbón vegetal, carbón activado, hierro cero-valente, gránulos de hidróxido de hierro, etc., obteniendo resultados efectivos. Daus *et al.* (2004) logró remociones de hasta un 100 % de As (III) y As(V) contenido en aguas contaminadas utilizando distintos tipos de carbón activado.

2.2. Humedales artificiales como sistema de tratamiento de arsénico

Los humedales artificiales son complejos ecosistemas utilizados para alterar la química natural de ciertos contaminantes presentes en el agua para poder inmovilizar o transformar estos contaminantes en especies menos tóxicas (Ye *et al.*, 2003). En la última década ha aumentado de manera significativa el estudio y conocimiento del potencial que tienen estos humedales como sistema de tratamiento de distintos contaminantes como metales pesados, metaloides, nutrientes y materia orgánica. (Yeh, 2008), y han mejorado sus tecnologías considerablemente, aumentando su espectro de aplicaciones (Kadlec & Wallace, 2009) y difundiéndose como una alternativa de bajo costo e impacto a nivel mundial (Yeh, 2008).

Existen distintos tipos de humedales, y según su configuración se dividen principalmente en superficiales y subsuperficiales dependiendo de si el flujo pasa por sobre el medio de soporte o a través de él. Dentro de estas mismas categorías hay distintas variedades según el sentido del flujo que puede ser vertical u horizontal, y de la disposición de las plantas que pueden estar sumergidas, sobresalientes o flotantes en el caso de los humedales superficiales (Kadlec & Wallace, 2009).

Además de ser un sistema que puede ser operado a mediana y gran escala en plantas de tratamiento, también puede implementarse y mantenerse a pequeña escala por pobladores locales, utilizando materiales de bajo costo y presentándose como una alternativa viable para poblaciones rurales aisladas que necesiten remover As de sus aguas (Litter *et al.*, 2012).

Hoy en día se dispone de diversos trabajos en todo el mundo que se han enfocado en optimizar los mecanismos de remoción de As en humedales artificiales utilizando distintas tecnologías que prometen ser efectivas, económicas y de bajo impacto ambiental (Leiva *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2011; Zurita *et al.*, 2012, entre otros). Sin embargo, para su aplicación en Chile y otros países, aún es necesario estudiar la viabilidad de esta metodología según los requerimientos y recursos que se disponen. Si se desarrolla la investigación en el país de acuerdo a las condiciones climáticas locales, a la composición característica del agua de cada zona y a los medios de soporte naturalmente disponibles, los humedales artificiales podrían convertirse en una alternativa económica y eficiente para la remoción de As.

Capítulo 3

Materiales y métodos

3.1. Medios de soporte

El medio de soporte constituye una parte fundamental en los humedales artificiales. Su interacción físico-química con el entorno y con las plantas determina los mecanismos de remoción que darán lugar dentro del humedal. En este trabajo se estudian los potenciales de remoción de dos tipos de suelo con composiciones químicas muy distintas entre sí, con el fin de determinar su aplicabilidad como medio de soporte en humedales artificiales. Los nombres técnicos de ambos medios son zeolita Clinoptilolita-Mordenita granulada y piedra caliza Guarello. La zeolita fue traída de Linares (VII Región del Maule, Chile), es fácil de conseguir y de bajo costo, sin embargo, la piedra caliza no está disponible comercialmente, hoy en día sólo se consigue como cal en polvo, pero existen depósitos naturales en el norte del país que podrían ser explotados eventualmente.

3.1.1. Composición química

La zeolita es un mineral aluminosilicato microporoso que se genera de forma natural a partir de rocas sedimentarias. Existen diversos estudios previos que han utilizado distintos tipos de zeolita como medio de soporte en humedales artificiales, entre ellos, Elizalde-González *et al.* (2001), Chutia *et al.* (2009), Lizama *et al.* (2011a, 2012) y Šiljeg *et al.* (2012). En particular, el tipo de zeolita utilizado en este estudio se denomina *Clinoptilolita-Mordenita* granulada, y su ficha técnica, elaborada por la empresa Zeolita del Maule, se muestra a continuación en la Tabla 3.1.

IDENTIFICACIÓN DEL PRODUCTO		
Nombre del producto	Zeolita Natural AG	
Descripción del producto	Zeolita Natural Clinoptilolita-Mordenita granulada	
Nombre químico	Aluminosilicatos cálcico potásico magnésico hidratado	
Granulometría disponible	0-0,173mm 0-1mm 0,2-1mm 1,5-3mm 3-5mm 5-8mm 8-10mm 10-15mm 15-30mm	
Código	ZCM2000	
CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS		
Composición química	SiO ₂	64,19
	TiO ₂	0,51
	Al ₂ O ₃	11,65
	Fe ₂ O ₃	2,53
	MnO	0,03
	MgO	0,66
	CaO	3,42
	Na ₂ O	0,75
	K ₂ O	1,6
	P ₂ O ₅	0,03
	PxC	14,64
Estabilidad térmica	<450°C	
Estabilidad química	8,9	
APLICACIONES		
Productos e insumos agrícolas, tratamiento de suelos, medios de cultivo, sustratos, construcción, medio de absorción para control de olores, absorbente industrial, deshumidificación, mantenimiento de campos de golf, filtración de agua de piscinas, estanques, acuarios, piscifactoría, aguas recicladas, tratamiento de aguas municipales e industriales, eliminación de amonio y metales pesados.		

Tabla 3.1: Ficha técnica zeolita Clinoptilolita-Mordenita granulada, otorgada por la empresa Zeolita del Maule.

El segundo material utilizado como medio filtrante en este trabajo es la denominada piedra caliza, que también proviene de una roca sedimentaria y se caracteriza por su alto contenido de carbonato de calcio ($CaCO_3$). Existen pocos estudios que utilizan este suelo en humedales artificiales, sin embargo, se ha utilizado en algunos casos como una pequeña capa del sustrato con el fin de elevar el pH y fomentar la actividad microbiológica. En las experiencias realizadas por Lizama (2013), la piedra caliza es uno de los suelos que muestra mayor eficiencia de remoción, por lo que se considera una muy buena alternativa. En este caso en particular, la piedra caliza es del tipo Guarello y la ficha técnica generada por la empresa Compañía Minera del Pacífico (CAP) se muestra a continuación en la Tabla 3.2:

N° Análisis	2474
Fecha Muest.	21-01-2014
Material	Caliza Guarelo
CaCO3	94,7%
SiO2	2,25%
NaO2	0,06%
K2O	0,11%

Tabla 3.2: Ficha técnica piedra caliza Guarelo, otorgada por la empresa CAP.

Por otra parte, también se tiene la composición química obtenida por medio de la digestión de estos medios, realizada en el Laboratorio de Calidad del Agua de la Universidad de Chile. En la Tabla 3.3 se muestran los resultados obtenidos por la digestión de zeolita y piedra caliza (PC) crudas que fueron utilizadas posteriormente para todos los experimentos. Los números 1 y 2 representan dos muestras del mismo suelo pero digeridas independientemente aplicando la misma metodología (duplicados).

Muestra	Boro (mg/g)	Hierro (mg/g)	Arsénico (mg/g)	Magnesio (mg/g)	Aluminio (mg/g)	Silicio (mg/g)	Potasio (mg/g)	Calcio (mg/g)	Estroncio (mg/g)
Zeolita cruda 1	0,111	21,716	0,001	2,837	50,062	2,211	3,454	14,374	0,106
Zeolita cruda 2	0,177	24,216	0,001	2,992	50,357	49,651	3,581	14,988	0,109
PC cruda 1	0,002	15,251	0,040	14,023	1,722	0,834	0,275	1860,575	3,234
PC cruda 2	0,001	3,108	0,010	5,779	0,781	1,833	0,086	870,123	1,719

Tabla 3.3: Metales y metaloides presentes en los medios antes de ser utilizados.

3.1.2. Área superficial y mineralogía

Área BET

Las áreas superficiales fueron estimadas con el método BET Brunauer *et al.* (1938) en el Departamento de Química y Biotecnología de la Universidad de Chile:

- **Zeolita:** $49,8 \text{ m}^2/\text{g}$ - diámetro de poros $55,5\text{Å}$ - volumen de poros $0,07 \text{ cm}^3/\text{g}$
- **Piedra Caliza:** $0,038 \text{ m}^2/\text{g}$ - no tiene porosidad

Difracción de Rayos X (DRX)

Para la determinación de sus fases cristalinas las muestras fueron analizadas por DRX en el Laboratorio de Cristalografía del Departamento de Física de la Universidad de Chile, utilizando un difractor Bruker D8 Advance equipado con un ánodo de cobre ($\lambda = 1,5406\text{Å}$). La fuente de radiación tiene una potencia de 40 KV con 30 mA. Las medidas de intensidad se realizaron en intervalos de $0,02^\circ$ cada $0,1$ segundos a 24°C .

Los difractogramas son puramente descriptivos, entregan información de las fases cristalinas presentes en cada material y corroboran información de ficha técnica de la zeolita (Tabla 3.1).

En la Figura 3.1 se muestran los difractogramas obtenidos con su correspondiente identificación de fases cristalinas.

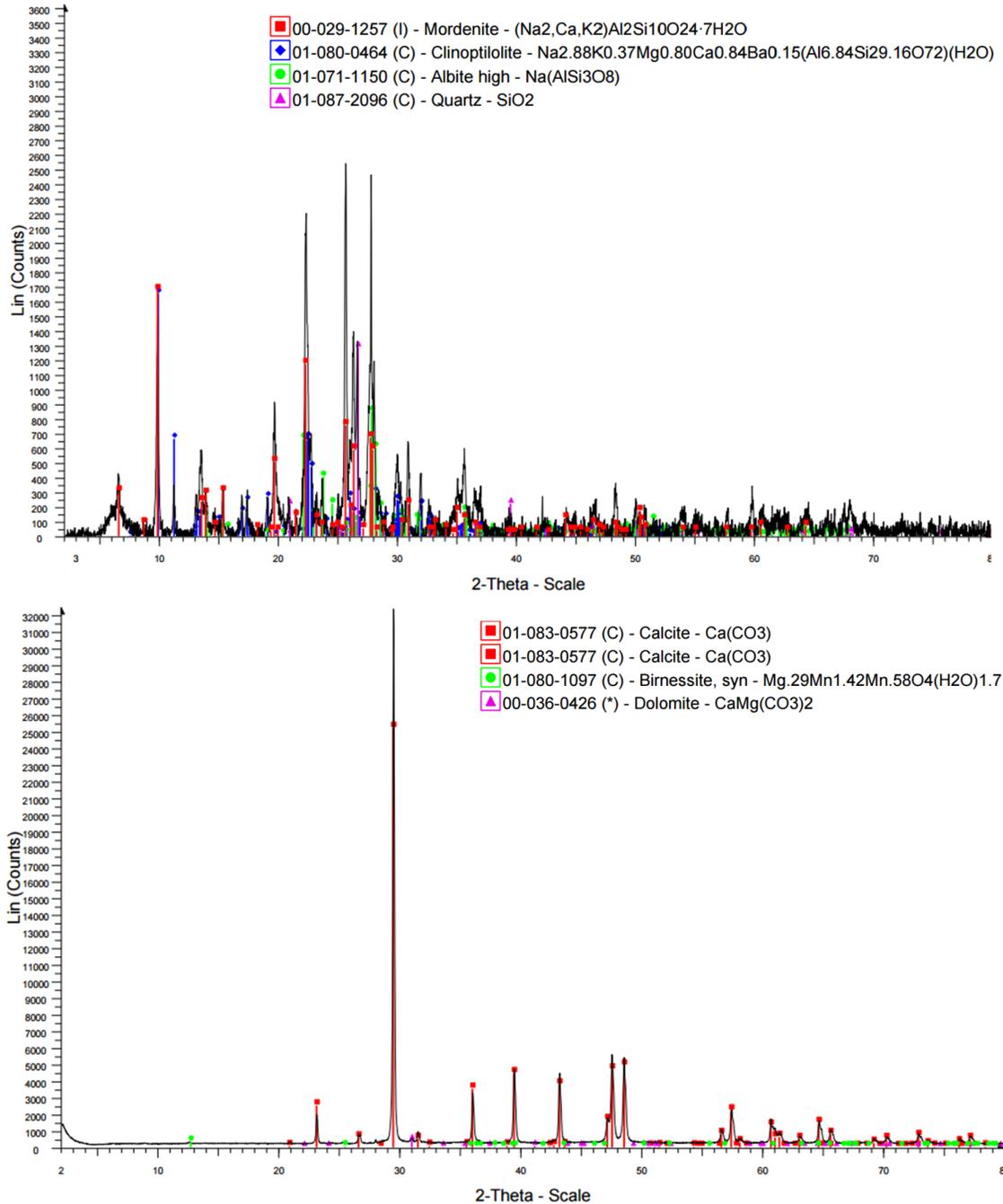


Figura 3.1: Superior: difractograma zeolita. Inferior: difractograma piedra caliza.

3.1.3. Granulometría

La granulometría disponible para la zeolita fue realizada en el Laboratorio de Sólidos y Medios Particulados de la Universidad de Chile. Esta se realiza para 3 muestras utilizando desde el tamiz #4 hasta el tamiz # 100, para obtener la curva granulométrica que se muestra en la Figura 3.2.

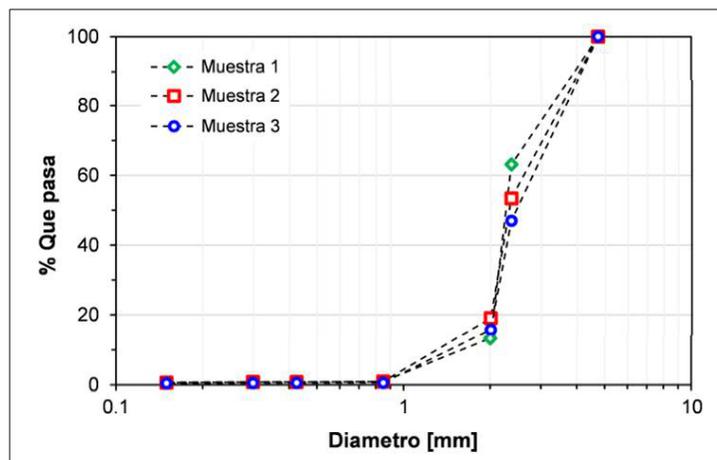


Figura 3.2: Curva granulométrica zeolita, otorgada por Laboratorio de Sólidos y Medios Particulados de la Universidad de Chile.

Se observa que aproximadamente el 60% de los granos se encuentran entre los 2-3 mm y el resto no supera los 5 mm, por lo que se puede inferir que es un material relativamente homogéneo.

La granulometría para la piedra caliza que se muestra en la Tabla 3.4, fue otorgada como parte de la ficha técnica otorgada por la empresa CAP.

N° Análisis	2474
Fecha Muest.	24-12-2013
Material	Caliza Guarello
+1/2"	2,5%
+ 10 mm	10,3%
+ 4 mm	57,4%
+ 1 mm	5,5%
-1 mm	24,3%

Tabla 3.4: Granulometría piedra caliza, otorgada por la empresa CAP.

Al tener composición visiblemente mucho más heterogénea que la zeolita, con una porción de finos que podría dificultar la operación de algunos de los experimentos al acumularse en mangueras y zonas de entradas o salidas de flujo, se decide chancar el material antes de realizar los experimentos.

Por otra parte, ambos medios fueron lavados con agua destilada en el caso de las columnas y con agua potable en el caso de los humedales, con el fin de remover el material más fino y otros como hojas o tierra, previo a su utilización en los experimentos.

3.2. Montaje experimental

El estudio se divide principalmente en la realización de tres tipos de experimentos: *batch*, columnas y humedales. Los detalles de cada uno de estos se presentan a continuación.

3.2.1. Experimentos tipo batch

Con el fin de evaluar la eficiencia de remoción de cada suelo bajo distintas condiciones experimentales, se realizaron experimentos variando los siguientes tres parámetros:

- Concentración de As inicial (C)
- Tiempo de contacto - Cinética (T)
- Masa de medio (M)
- Concentración de Fe [Fe]

En base a estudios similares de otros autores como Šiljeg *et al.* (2012), Chutia *et al.* (2009) y Daus *et al.* (2004), se seleccionaron las siguientes combinaciones:

								C (mg/L)	T (h)	M [g]	[Fe] (mg/L)	
C (mg/L)	0,2	0,5	1	2	3	4	5	X	18	1,5	50	100
T (h)	0,25		1	18		42		3	X	1,5	50	
	0,5		3		18				3	X	1,5	100
M (g)	0,5	1,5	2,5	5	10	50		3	18	X	50	

Tabla 3.5: Set de combinaciones de experimentos *batch*.

Se mantuvieron siempre constantes:

- Volumen solución en reactor 240 ml
- $[B]=30 \text{ mg/L}$
- $[H_2SO_4]=0,425 \text{ mg/L}$ para alcanzar $pH = 2$

Se realizaron triplicados para cada una de las combinaciones y blancos incluidos en cada set de reactores (solución sin medio) para mayor representatividad de los datos y detectar posibles errores de medición o muestreo.

El agua ácida utilizada se preparó con agua destilada producida en destilador de vidrio marca Pobel, modelo 700700 E.U., el que entrega un agua con $pH \approx 5$, a esta se agregan las concentraciones de As, B, Fe y $[H_2SO_4]$ correspondientes a cada combinación o set. Luego, en un reactor de plástico se mezclaron 240 ml de esta solución con el medio (3 con cada tipo medio más el blanco que sólo lleva la solución ácida). Una vez preparados los tres reactores (triplicados), se mide pH, T°, potencial redox, conductividad y oxígeno disuelto, con los equipos disponibles en el laboratorio. Se acomodan todos los envases en el agitador (Eberbach, Michigan, USA) por el tiempo necesario dependiendo el set (Ver Figura 3.3). Pasado el tiempo requerido se vuelven a medir los parámetros de calidad del agua recién mencionados y se toman muestras de agua sin filtrar y filtradas con filtros de acetato de celulosa de 0,45 m, con el fin de diferenciar entre metales disueltos y particulados. Además, se agrega ácido nítrico como preservante para la medición de metales totales y disueltos, ya que previene la formación de partículas e inhibe posible actividad bacteriana. Finalmente las muestras son enviadas a un laboratorio externo (ANAM) acreditado por el Instituto Nacional de Normalización (INN) para el análisis de As, B, Fe, Al, Ca, Mg, Si y sulfatos. El suelo remanente es secado a 60°C en un horno Memmert, modelo U30 (Alemania) y se conserva en un lugar fresco y seco. Algunas de estas muestras fueron digeridas y enviadas como muestras líquidas al mismo laboratorio.



Figura 3.3: Agitador mecánico marca Eberbach y reactores *batch*.

3.2.2. Columnas

El montaje experimental consiste en seis columnas de acrílico de 30 cm de altura, con un diámetro de 5,8 cm cada una, dispuestas en paralelo y sostenidas por una estructura de aluminio como se muestra en la Figura 3.4. Las tres primeras columnas de izquierda a derecha corresponden a los triplicados de zeolita y las restantes a los de piedra caliza.



Figura 3.4: Montaje de columnas, estanque de alimentación y bomba de control de flujo.

En las columnas vacías se agregan 5 capas de 5 cm de material compactado capa por capa, obteniendo una densidad seca de $0,93 \text{ g/cm}^3$ para la zeolita y de $1,57 \text{ g/cm}^3$ para la piedra caliza. El material no se cambia y se mantiene saturado durante todo el experimento. Se genera un flujo vertical alimentando el sistema con un estanque ubicado en la parte superior (ver Figura 3.4) y forzando un caudal de salida de $0,009 \text{ ml/min}$ con una bomba peristáltica MASTERFLEX L/S modelo número 07575-10, Cole-Parmer. El caudal de operación se determina de acuerdo a las dimensiones de las columnas, considerando una carga hidráulica $q=20 \text{ mm/d}$, valor comúnmente utilizado en la operación de humedales artificiales (Kadlec & Knight, 1996). En la parte inferior de las columnas se dispone de una malla para retener el material particulado con el fin de evitar el bloqueo de las mangueras que extraen el caudal.

El sistema operó de forma continua desde el día 23/05/14 hasta el 31/08/14. El estanque de alimentación fue rellenado con la solución ácida cada diez días, coincidente con el tiempo de retención de las columnas. El agua efluente de las seis mangueras fue recolectada en recipientes plásticos independientes, cada diez días se tomaron muestras de cada uno de estos y fueron enviadas a ANAM y/o al Laboratorio de Geoquímica de Fluidos de la Universidad de Chile para el análisis de As, B, Fe, Al, Ca, Mg, Si y sulfatos. El pH y la T° fueron medidos a la entrada y salida de las columnas durante todo el período de operación.

3.2.3. Humedales artificiales

Para este trabajo se construyeron humedales subsuperficiales de flujo horizontal. El montaje experimental consistió en la construcción de doce pequeños humedales artificiales, con una base de $15 \times 35 \text{ cm}^2$ y 12 cm de alto efectivo. De estos, seis fueron rellenos con zeolita y seis con piedra caliza como sustratos o medios de soporte, considerando un triplicado con plantas y otro sin plantas (celdas de control) para cada uno de los medios (ver Figura 3.5). El afluente es controlado por la misma bomba utilizada para las columnas.



Figura 3.5: Humedales artificiales. De izquierda a derecha: 3 humedales de zeolita sin plantas, 3 con plantas y luego lo mismo para piedra caliza.

Las plantas utilizadas corresponden a la especie *Phragmites Australis*, las que fueron plantadas directamente en el medio (Ver Figura 3.6). Luego, se mantuvieron los humedales con agua potable para acondicionar las plantas a su nuevo ambiente antes de comenzar el experimento con agua contaminada. Este tipo de planta se caracteriza por su alta capacidad de adaptación en ambientes extremadamente húmedos y secos, como también por su amplio rango de tolerancia a distintos pH (2-8, según Cooper *et al.*, 1997). Estas pueden ser encontradas fácilmente en humedales naturales de todas partes del mundo y son comúnmente utilizadas para la construcción de humedales artificiales. Por otra parte, presentan cualidades particulares que favorecen la remoción de metales y metaloides, proveen superficie para la captación directa de estos y las raíces son un ambiente ideal para la formación de óxidos de hierro que son altamente reactivos con otros metales y metaloides. Además, las plantas proveen de materia orgánica como fuente de carbono para bacterias, las que promueven la oxidación de metales y la reducción de sulfatos (Lizama, 2013).

Los humedales comenzaron a funcionar el día 27/09/14 y se mantuvieron operando hasta el día 9/12/14, las muestras se realizaron semanalmente durante todo este período. El caudal unitario utilizado es el doble de las columnas, es decir 40 mm/d , debido a que al disponer de una sola bomba, la alimentación no pudo ser constante y fue alternada semanalmente para una mitad de los humedales, y luego para la otra. Si bien no es la opción más óptima, fue la que se consideró más adecuada en este caso. Así, el caudal ingresado en cada humedal es de $0,35 \text{ ml/min}$. A diferencia de las columnas, esta vez la bomba controlaba el caudal de entrada y el de salida es por rebalse. Considerando esto último, la discontinuidad del flujo y largo tiempo de retención de los humedales (dos semanas aproximadamente), la evaporación es un factor fundamental a tener en cuenta en el análisis de resultados.



Figura 3.6: Humedales artificiales construidos con zeolita (izquierda) y piedra caliza (derecha).

3.2.4. Preparación agua sintética

La solución utilizada para cada uno de los experimentos fue preparada en el Laboratorio de Calidad de Aguas. Como base se preparan tres soluciones estándares de As, B y Fe con concentración 1 g/L de agua destilada, a partir de pentóxido de diarsénico (As_2O_5), ácido bórico (H_3BO_3) y sulfato ferroso heptahidrato ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), respectivamente.

Con estas soluciones estándares se preparó el agua representativa del río Azufre (Lizama *et al.*, 2012), utilizando agua destilada en el caso de las columnas y agua potable para los humedales. Las concentraciones finales fueron las siguientes:

- $[As]=3 \text{ mg/L}$
- $[B]=30 \text{ mg/L}$
- $[Fe]=100 \text{ mg/L}$
- $[H_2SO_4]=0,425 \text{ mg/L}$

La solución resultante es una solución ácida con un $pH \approx 2$. En los experimentos *batch* se utiliza la misma solución con agua destilada que en las columnas pero en algunos casos varía la concentración de Fe y/o As dependiendo del experimento.

Es importante mencionar que el reactivo de (As_2O_5) es utilizado ya que se desea trabajar con arseniato, especie de As que se encuentra en flujos superficiales como lo es en este caso el río Azufre.

Los instrumentos y equipos utilizados rutinariamente fueron:

- Micropipetas Brand de 100-1000 μl y 10-100 μl .
- Matraces aforados Pyrex de 500, 1000 y 2000 μl .
- Pipetas aforadas Corex N°7100-A de 1, 2, 3, 5, 10 y 25 μl .
- Probetas Pyrex de 10, 25 y 100 μl .
- Secadora de material Memmert, modelo typ UFB500, Alemania.

3.3. Muestreo y análisis

La metodología y frecuencia de muestreo varía dependiendo del tipo de experimento:

- **Batch:** cada uno de los reactores utilizados en cada set corresponde a una muestra de la cual se filtra la mitad del contenido y la otra se deja sin filtrar, esto incluye triplicados y blancos. Se agrega una gota de ácido nítrico por cada 20 ml para la preservación de las muestras, luego son refrigeradas ($\approx 5^\circ C$) hasta ser analizadas.
- **Columnas:** cada diez días se retira el envase plástico con todo el volumen acumulado durante esos días y se extrae la cantidad requerida para muestreo (200 ml aprox.), luego se filtra la mitad y se agrega ácido nítrico a todas las muestras antes de ser refrigeradas ($\approx 5^\circ C$).
- **Humedales:** todos los viernes de cada semana se montan envases plásticos de muestreo a la salida de seis de los doce humedales, se acumula el volumen requerido en dos o tres días. Los días lunes los envases son retirados y las mangueras cambiadas a los seis otros seis humedales. Se preservan, algunas se filtran y se refrigeran al igual que en los casos anteriores.

La primera parte del análisis de muestras se realiza in situ con los equipos disponibles en el laboratorio y luego las muestras son enviadas a ANAM o al Laboratorio de Geoquímica de Fluidos del Centro de Excelencia en Geotermia de Los Andes (CEGA), según presupuesto y disponibilidad de equipos. A continuación se detallan cada una de estas etapas.

Parámetros in situ

Instrumentación utilizada en el Laboratorio de Calidad del Agua del Departamento de Ingeniería Civil de la Universidad de Chile para la medición de los parámetros in situ:

- **pH, T° y potencial redox:** meter marca Hanna, modelo HI2550.
- **CE y T°:** conductivímetro marca Corning, modelo Check Mate 90, USA. Sonda catálogo N° 473621.
- **OD:** YSI, Ohio, modelo 57, serie 5421.

Metales, metaloides y sulfato

Instrumentación utilizada por el Laboratorio de Geoquímica de Fluidos para la medición de As, B, Fe, Ca, Mg, Al y Si:

- Espectrometría de masas cuadrupolo con fuente de plasma de acoplamiento inductivo y celda de colisión, Thermo Scientific ICP-MS Q.
- Espectrofotómetro portátil para medición de sílice Hanna Instruments HI 96705.

Instrumentación utilizada por ANAM para la medición de metales y metaloides:

- Metodología para análisis totales de B, Ca, Fe, Mg y Si:
 - Espectroscopia de Emisión de Plasma-Método de Plasma Acoplado Inductivamente con Detector Optico (OES).
- Metodología para análisis de As y Al:
 - Espectroscopia de Emisión de Plasma-Método de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP).

Metodología utilizada en el Laboratorio de Calidad del Agua del Departamento de Ingeniería Civil de la Universidad de Chile para medición de sulfato:

- Método 8051 SulfaVer 4 (1-70 mg/L), procedimiento equivalente a Método USEPA 375.4 para aguas residuales.

Ya que no se cuenta con la instrumentación necesaria para medir metales y metaloides directamente desde el remanente sólido, y en parte también porque este trabajo se enfoca en la calidad del agua tratada, se piensa en la alternativa de digerir algunas muestras sólidas para complementar el análisis. El procedimiento se llevó a cabo básicamente diluyendo el medio utilizando ácido fluorhídrico (*HF*), el cual debió ser evaporado posteriormente para que la muestra pudiera ser analizada. En otros casos se utilizaron ácidos menos fuertes, pero la zeolita es muy persistente y no se logró una disolución completa utilizando ácido sulfúrico (H_2SO_4) ni ácido clorhídrico (*HCl*).

En la Figura 3.7 se observan algunas muestras obtenidas de digestiones realizadas en el laboratorio utilizando los distintos ácidos, las más rojizas corresponden a muestras de piedra caliza y las más verdosas a muestras de zeolita. Estas últimas fueron tratadas con concentraciones mayores de ácido y durante periodos de tiempo más prolongados que la piedra caliza, ya que esta se disolvía más fácilmente.



Figura 3.7: Digestiones zeolita y piedra caliza.

La metodología fue desarrollada y mejorada durante el período de estudio pero sólo se obtuvo resultados acabados para la zeolita y la piedra caliza crudas, es decir, que no estuvieron en contacto con la solución ácida (Figura 3.3). No se logró concretar digestiones para ningún set de muestras completo correspondiente a alguno de los experimentos realizados, esto debido a la complejidad y tiempo requerido para encontrar la metodología adecuada. Sin embargo, el detalle de esta nueva metodología adaptada de McGee *et al.* (2013) se encuentra ahora disponible para estudios posteriores.

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1. Experimentos tipo batch

4.1.1. Remoción de As, Fe y B

Para el análisis de remoción de As en los experimentos *batch* se elaboran las isotermas de adsorción o equilibrio, las que determinan la capacidad de adsorción por unidad de masa de los medios. Además, se construyen gráficos para analizar el efecto en la capacidad de los medios para remover As y Fe cuando varía la cantidad de masa de medio, el tiempo de contacto y las concentraciones iniciales de Fe y As, donde cada punto representa el promedio de los triplicados de cada experimento *batch* independiente y las barras muestran los mínimos y máximos de cada uno de estos.

En cuanto al B, no se observa remoción o se considera mínima. Tampoco se observa relación alguna entre la cantidad de B remanente con ninguno de los parámetros variables, por lo que no se muestran los gráficos correspondientes.

Isotermas de adsorción

Para este trabajo la elaboración de las isotermas de adsorción se basa en el modelo de Langmuir, utilizado previamente por otros autores como Marambio (2006), Jeon *et al.* (2009) y von Arnswardt (2005). Es un modelo no lineal que supone una capacidad máxima de sorción del medio en el equilibrio (Ecuación 4.1).

$$X_e = \frac{a \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (4.1)$$

donde:

X_e : concentración de As sorbido [mg/g].

C_e : concentración de As disuelto [mg/L].

a : capacidad de sorción del medio [mg/g].

$1/K$: concentración de As disuelto para la cual se alcanza $a/2$ [mg/L].

Con los datos obtenidos de los reactores *batch* en que se modificaron las concentraciones iniciales de As, se obtienen las isotermas mostradas en la Figura 4.1. Los parámetros a y K fueron ajustados con el método de los mínimos cuadrados absolutos (Sáez & Rittman, 1992) y son válidos sólo para las condiciones específicas utilizadas en cada experimento, influyendo el pH, T° y composición química del agua (von Arnswaldt, 2005).

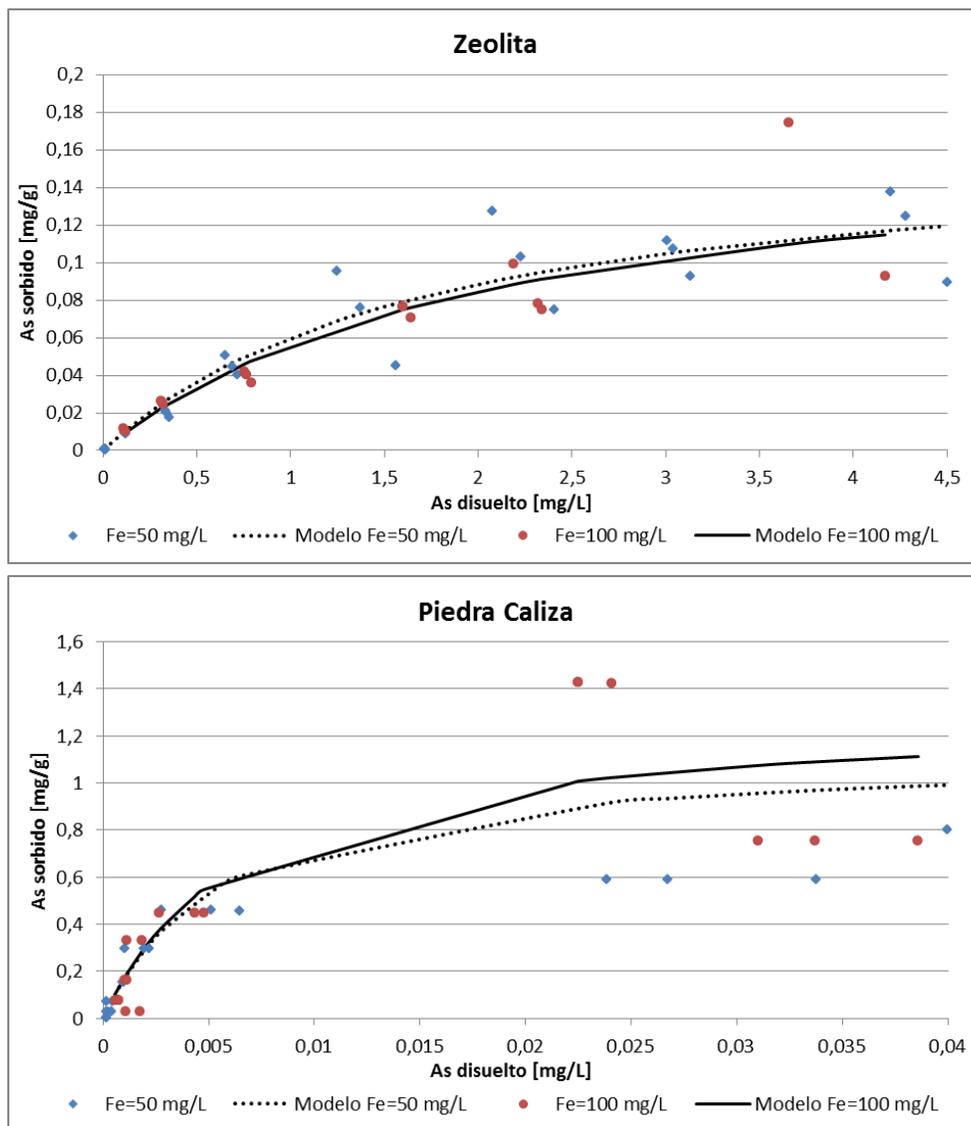


Figura 4.1: Superior: isoterma de adsorción zeolita para concentraciones de Fe=50 y 100 mg/L ($a = 0,17$ mg/g y $1/K = 1,76$ mg/L para Fe=50 mg/L; $a = 0,17$ mg/g y $K = 2,05$ mg/L para Fe=100 mg/L). Inferior: isoterma de adsorción piedra caliza para concentraciones de Fe=50 y 100 mg/L ($a = 1,13$ mg/g y $K = 0,006$ mg/L para Fe=50 mg/L; $a = 1,3$ mg/g y $K = 0,007$ mg/L para Fe=100 mg/L). Cada punto representa un reactor *batch* independiente utilizando $M = 1,5$ g y $T = 18$ h.

Las isotermas permiten determinar la cantidad de medio necesaria para obtener una cierta cantidad de As disuelto. En la Figura 4.1 se observa que las concentraciones de As disuelto son mucho mayores en el caso de la zeolita, con 2 ordenes de magnitud de diferencia, lo que podría significar preliminarmente que la capacidad de remoción de la piedra caliza es mucho mayor que la de la zeolita, sin embargo, es importante destacar que este modelo supone que se alcanza el equilibrio, es decir que el proceso de adsorción es suficientemente rápido para que las reacciones entre sólido y soluto alcancen el equilibrio químico, cuando esto no ocurre es necesario incorporar la cinética en el análisis (von Arnswaldt, 2005).

Además, de los gráficos de piedra caliza se puede decir que el As se encuentra principalmente en su fase particulada, lo que sin duda presenta una ventaja para su remoción, sin embargo, el modelo supone que el As que no está disuelto está sorbido por el medio, sin considerar que también este pudo haber precipitado, por lo que las isotermas por si solas no son suficientes para determinar los mecanismos de remoción que estarán actuando en cada caso.

Efecto de la cantidad de masa de medio

Uno de los temas estudiados es el efecto de la cantidad de masa de medio en la remoción de As, Fe y B, manteniendo constante el volumen de solución ácida con $C = 3 \text{ mg/L}$ y $[Fe] = 50 \text{ mg/L}$, utilizando $T = 18 \text{ h}$. En las Figuras 4.2 y 4.3 se pueden observar los datos obtenidos.

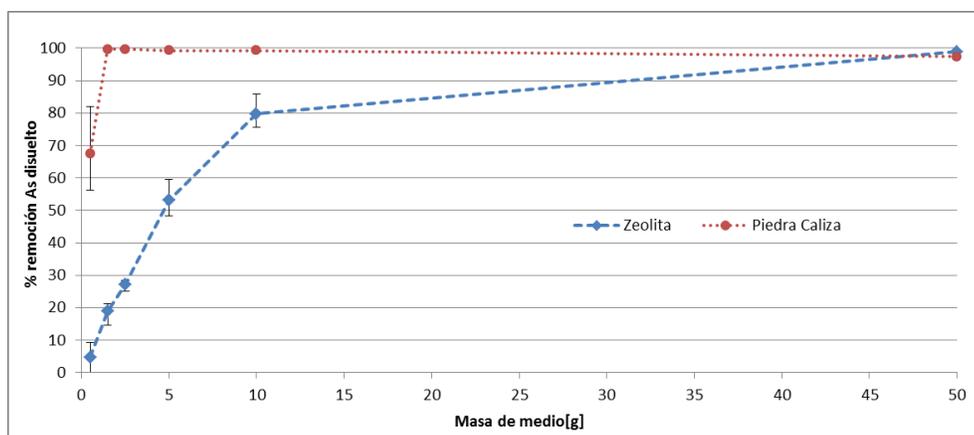


Figura 4.2: Capacidad de los medios para remover As disuelto en función de la cantidad de masa de medio con $C = 3 \text{ mg/L}$, $[Fe] = 50 \text{ mg/L}$ y $T = 18 \text{ h}$.

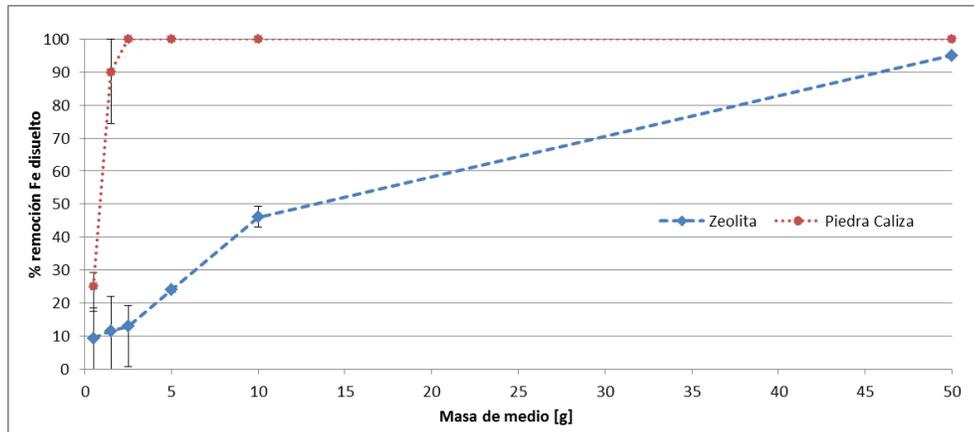


Figura 4.3: Capacidad de los medios para remover Fe disuelto en función de la cantidad de masa de medio con $C = 3 \text{ mg/L}$, $[Fe] = 50 \text{ mg/L}$ y $T = 18 \text{ h}$.

En ambos casos se observa que las curvas de piedra caliza alcanzan rápidamente la máxima eficiencia de remoción, con sólo 0,5 g de medio ya se obtienen eficiencias del 100% de remoción en el caso del As y por sobre el 90% de remoción en el caso del Fe. Sin embargo, en los reactores de zeolita la cantidad de masa se vuelve más relevante, ya que el proceso aumenta considerablemente su eficiencia cuando aumenta la concentración del medio, es necesario más de 10 g de zeolita para lograr remoción de más de un 80% en el caso del As y más de un 50% en el caso del Fe. Esto quiere decir que el mecanismo de remoción que da lugar en los reactores de zeolita dependen de la interacción con el medio, indicando de forma preliminar que el As es sorbido por la zeolita, en cambio en los reactores podrían ser la precipitación y/o co-precipitación los mecanismos dominantes.

Efecto del tiempo de contacto

En las Figuras 4.4 y 4.5 es posible apreciar la influencia del tiempo de contacto, o tiempo de agitación en los reactores, en la capacidad de remoción de As y Fe para cada uno de los medios, manteniendo constante el volumen de solución ácida con $C = 3 \text{ mg/L}$ utilizando $M = 1,5 \text{ g}$. Además, se consideran dos concentraciones distintas de Fe con el fin de analizar el efecto de la concentración de Fe inicial en la remoción de As. Las escalas de tiempo utilizadas para las distintas concentraciones de Fe son diferentes debido a que los tiempos máximos de agitación en cada caso fueron diferentes.

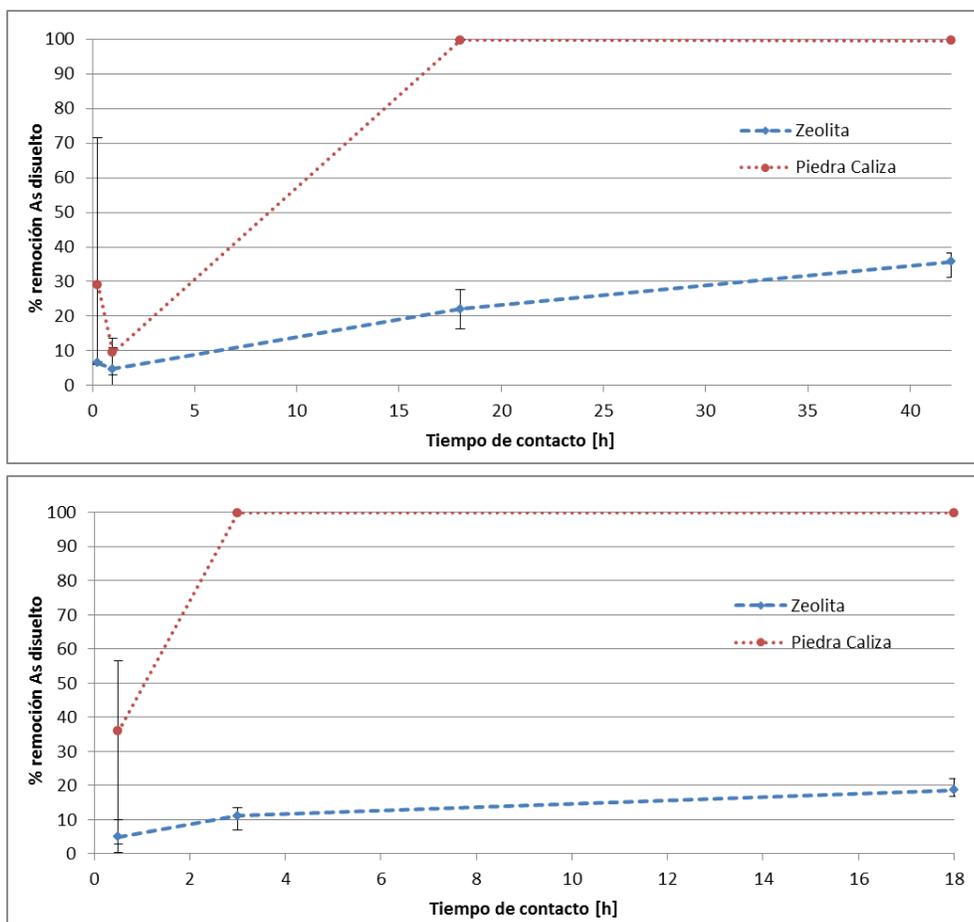


Figura 4.4: Capacidad de los medios para remover As disuelto en función del tiempo de contacto para $[Fe] = 50 \text{ mg/L}$ (arriba) y $[Fe] = 100 \text{ mg/L}$ (abajo), con $M = 1,5 \text{ g}$ y $C = 3 \text{ mg/L}$ en ambos casos.

En la Figura 4.4 se observa en ambos casos un aumento del porcentaje de remoción a medida que aumenta el tiempo de contacto, sin embargo, existe una notable diferencia en los porcentajes de remoción de As entre los distintos medios. Los mejores porcentajes logrados con zeolita no alcanzan el 40%, mientras que la piedra caliza alcanza rápidamente el 100% de remoción.

En experimentos *batch* previamente realizados por otros autores como Šiljeg *et al.* (2012) y Li *et al.* (2011) se han obtenido mejores resultados en otras variedades de zeolitas. Šiljeg *et al.* (2012) logran remociones de As(V) del orden del 75% en menos de 12 horas y Li *et al.* (2011) obtienen hasta 99% en *batch* de 48 horas, sin embargo, existe la posibilidad de que la zeolita Clinoptilolita-Mordenita utilizada en este estudio requiera más tiempo para alcanzar su máxima capacidad de remoción.

Por su parte la piedra caliza alcanza su máximo de remoción de As más rápido cuando la concentración inicial de Fe es mayor, lo que indicaría que el mecanismo de remoción en estos reactores es la sorción/co-precipitación del As debido a la formación de óxidos de hierro.

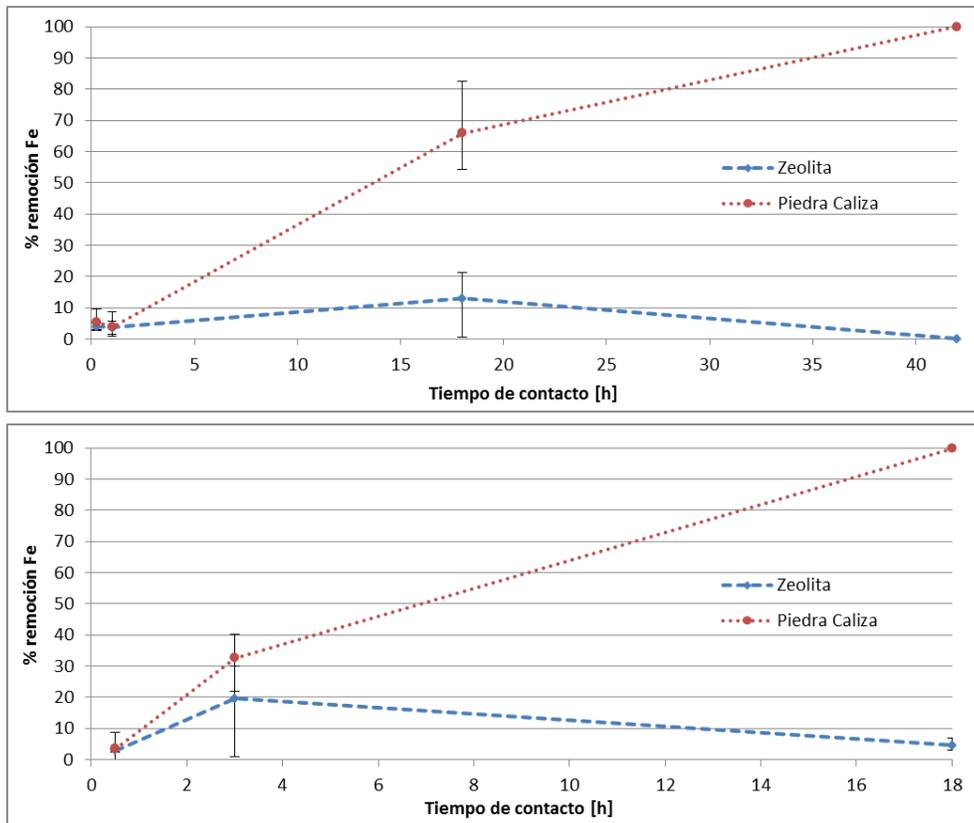


Figura 4.5: Capacidad de los medios para remover Fe disuelto en función del tiempo de contacto para $[Fe] = 50 \text{ mg/L}$ (arriba) y $[Fe] = 100 \text{ mg/L}$ (abajo), con $M = 1,5 \text{ g}$ y $C = 3 \text{ mg/L}$ en ambos casos.

En el caso de la piedra caliza, si se dedujo que la remoción puede deberse a la co-precipitación con los óxidos de hierro, significaría que la remoción de ambos elementos es simultánea, lo que se refleja en el aumento gradual de la eficiencia de remoción de Fe observado en la Figura 4.5. En estos mismos gráficos se observa que la zeolita alcanza un máximo que no pasa del 20% y que luego disminuye, el Fe pudo haber sido retenido y luego liberado nuevamente por algún cambio en la alcalinidad de la solución.

Efecto de la concentración inicial de As

Otro de los temas de interés en este estudio es analizar si existe alguna influencia en la capacidad de remoción del medio si se varía la concentración inicial de As en los reactores. En las Figuras 4.6 y 4.7 se muestran los porcentajes de remoción de As y Fe obtenidos para distintas concentraciones de As y Fe iniciales. Estos son los mismos datos utilizados para la determinación de las isoterms de adsorción pero mostrados de una forma diferente.

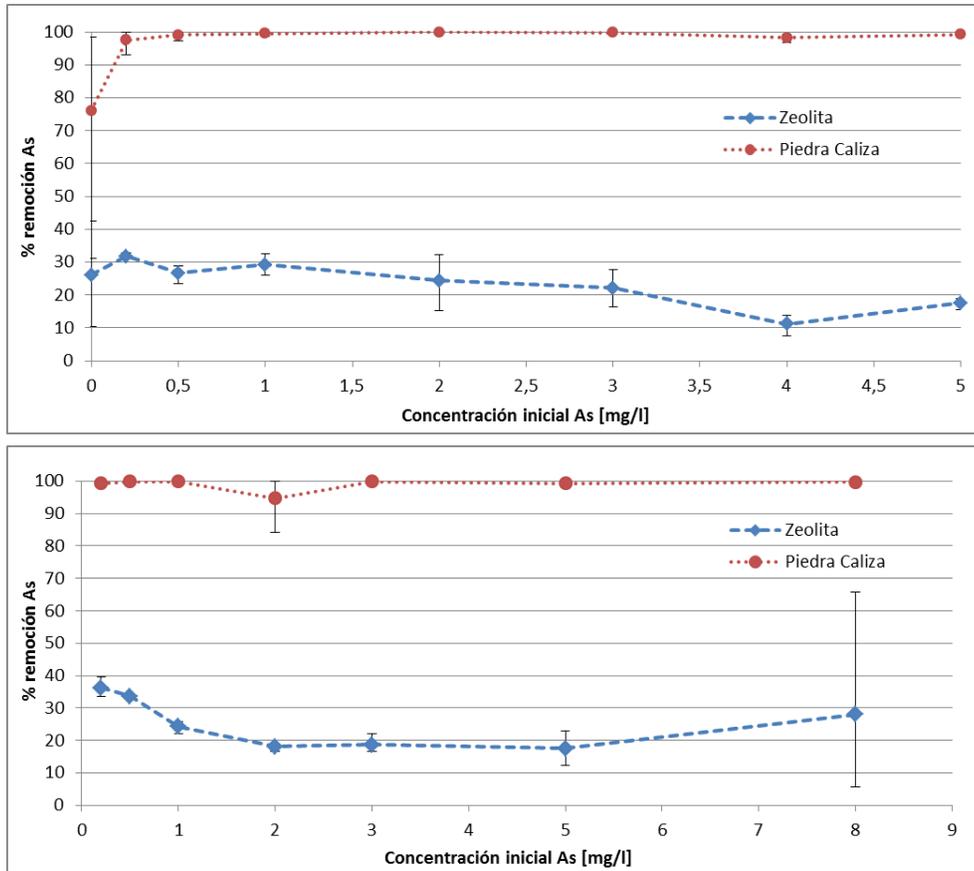


Figura 4.6: Capacidad de los medios para remover As disuelto en función de la concentración inicial de As para $[Fe] = 50\text{ mg/L}$ (arriba) y $[Fe] = 100\text{ mg/L}$ (abajo), con $T = 18\text{ h}$ y $M = 1,5\text{ g}$ en ambos casos.

Como se puede observar en la Figura 4.6, los porcentajes de remoción de la zeolita son mucho menores que los de la piedra caliza. Bajo el supuesto que se ha desarrollado en el análisis de los *batch* previos, el principal mecanismo de remoción en la zeolita debiera ser la sorción, sugiriendo que en este caso la cantidad de masa utilizada es insuficiente para sorber todo el As presente, por lo mismo cuando aumenta la concentración inicial de As la capacidad de remoción disminuye aún más, hasta en un 20% aproximadamente.

En la piedra caliza no es posible apreciar ninguna relación entre la capacidad de remoción y la concentración de As inicial, ya que los porcentajes de remoción son siempre cercanos al 100%, tampoco se observan tendencias de una posible influencia de la concentración de Fe inicial en la remoción.

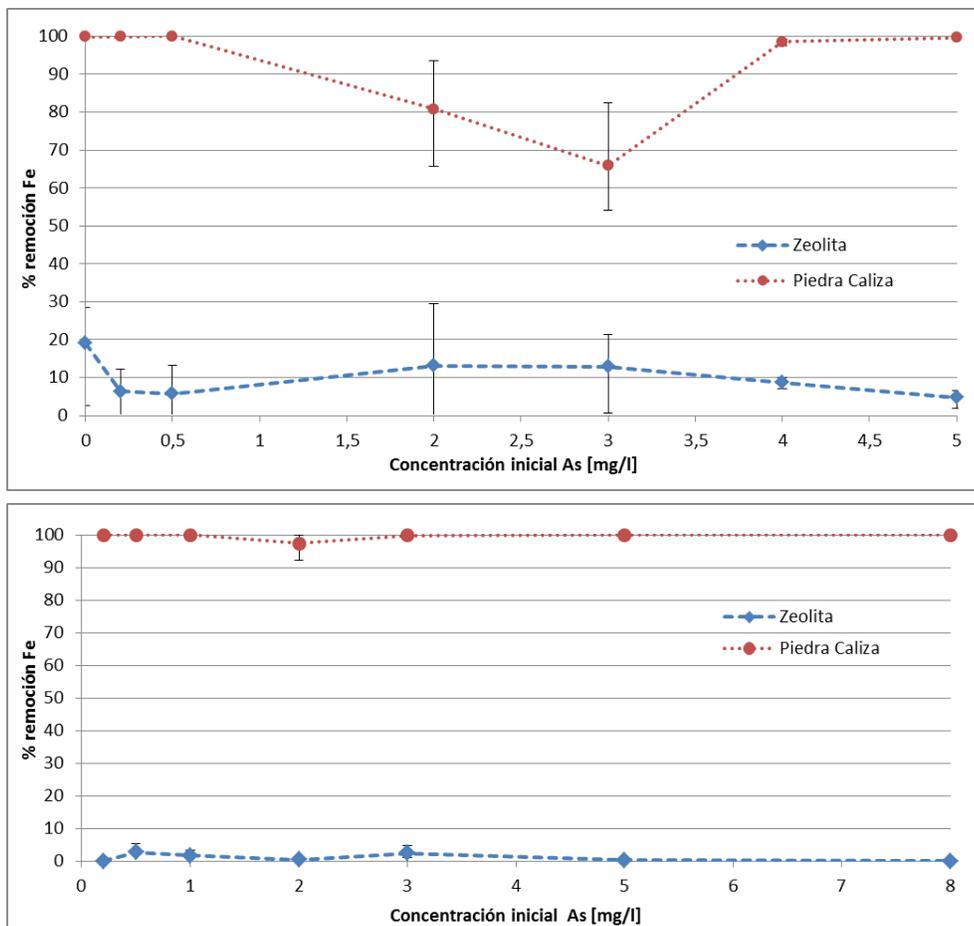


Figura 4.7: Capacidad de los medios para remover Fe disuelto en función de la concentración inicial de As para $[Fe] = 50 \text{ mg/L}$ (arriba) y $[Fe] = 100 \text{ mg/L}$ (abajo), con $T = 18 \text{ h}$ y $M = 1,5 \text{ g}$ en ambos casos.

En la Figura 4.7 se observa una marcada disminución en la capacidad de remoción de Fe de la piedra caliza (más de un 30%) entre las concentraciones 1 y 2 mg/L de As inicial cuando $[Fe] = 50 \text{ mg/L}$, y un leve aumento en la capacidad de remoción de la zeolita (10% aproximadamente) en el mismo rango de concentraciones de As inicial, sin embargo, la dispersión de los triplicados obtenida en estos casos indica que pudo deberse a errores experimentales. Además, no se observa ninguna tendencia clara de la influencia de la concentración inicial de Fe en su remoción.

4.1.2. Liberación de Al, Si, Ca y Mg

Otro aspecto importante en este estudio es el análisis de los elementos que se liberan del medio en el proceso, ya sea producto del contacto con el agua y/o debido a la acidez de la solución utilizada. Las composiciones químicas de ambos medios son diferentes, alteran el pH y las reacciones que ocurren dentro de los reactores.

Las Figuras 4.8, 4.10, 4.11 y 4.9 muestran las concentraciones de Al, Ca, Mg y Si en función del tiempo, respectivamente. Se considera que estos elementos son liberados por el medio ya que no son agregados a la solución sintética inicial. Al igual que en la Sección 4.1.1 cada punto representa el promedio de los triplicados de cada experimento *batch* independiente y las barras muestran los mínimos y máximos de cada uno de estos.

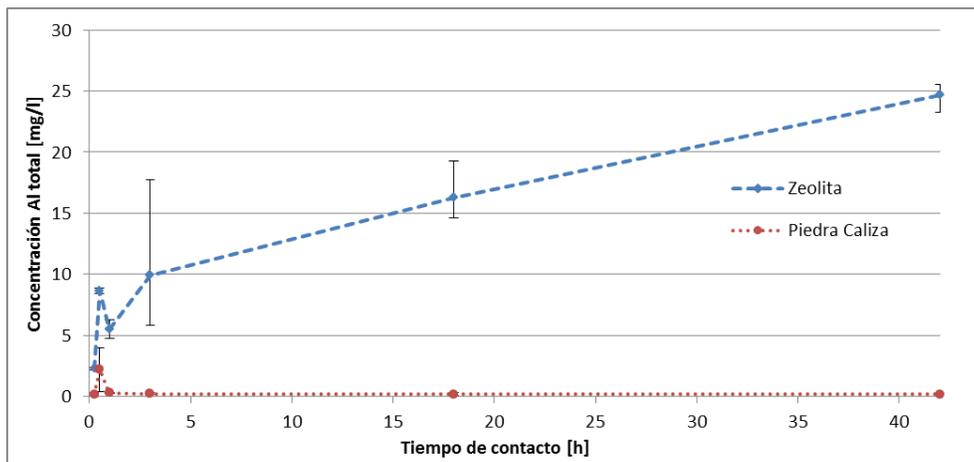


Figura 4.8: Concentración de Al total en función del tiempo para $[Fe] = 50 \text{ mg/L}$, con $M = 1,5 \text{ g}$ y $C = 3 \text{ mg/L}$.

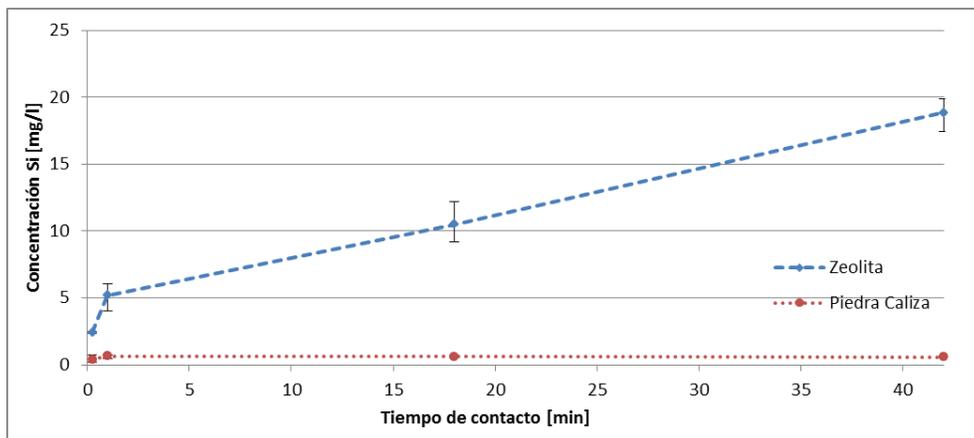


Figura 4.9: Concentración de Si total en función del tiempo para $[Fe] = 50 \text{ mg/L}$, con $M = 1,5 \text{ g}$ y $C = 3 \text{ mg/L}$.

Las Figuras 4.8 y 4.9 son consecuentes con las fichas técnicas presentadas en la Sección 3.1.1, donde se detalla la composición química de los medios. La zeolita se encuentra principalmente compuesta por dióxido de silicio ($SiO_2 \approx 64\%$), óxido de aluminio ($Al_2O_3 \approx 12\%$), óxido de calcio ($CaO \approx 3,4\%$) y óxido férrico ($Fe_2O_3 \approx 2,5\%$), lo cual explica las altas concentraciones de Si y Al obtenidas en los reactores luego de la agitación. La presencia de estos elementos puede favorecer la remoción de As, ya sea por la formación de óxidos de aluminio donde el As puede ser sorbido o por el intercambio del arseniato con los aniones de Si en la superficie del medio.

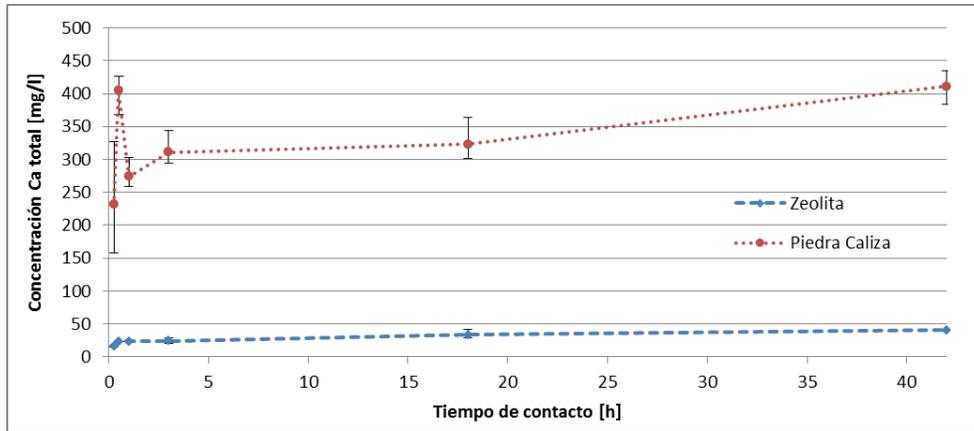


Figura 4.10: Concentración de Ca total en función del tiempo para $[Fe] = 50 \text{ mg/L}$, con $M = 1,5 \text{ g}$ y $C = 3 \text{ mg/L}$.

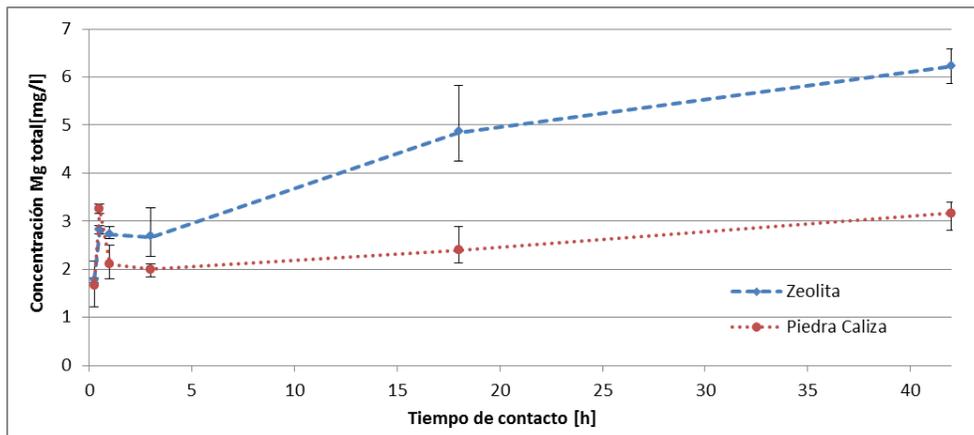


Figura 4.11: Concentración de Mg total en función del tiempo para $[Fe] = 50 \text{ mg/L}$, con $M = 1,5 \text{ g}$ y $C = 3 \text{ mg/L}$.

Por otra parte, la piedra caliza tiene una composición casi del 95% de carbonato de calcio ($CaCO_3$), seguido por solo un 2,5% de SiO_2 , lo que explica las grandes cantidades de Ca liberadas que oscilan entre los 150 y 450 mg/L . Si bien el Mg no se indica como un elemento relevante en la ficha técnica de la zeolita (0,66%) y ni siquiera es mencionado en la composición de la piedra caliza, en el efluente el Mg se encuentra siempre presente en pequeñas cantidades (bajo los 7 mg/L) y aumenta a medida que aumenta el tiempo de contacto, por lo que se infiere que es liberado lentamente. La interacción del Mg con el $CaCO_3$ es fundamental ya que reaccionan y forman carbonato de magnesio ($MgCO_3$), que aumenta el pH y favorece la formación de óxidos de hierro que pueden precipitar con el As o lo adsorberlo.

De los datos obtenidos por las digestiones (ver Tabla 3.3) se puede hacer un análisis simplificado sobre los niveles de disolución de cada uno de los medios si se considera que cada reactor contiene 1,5 g de material y 240 ml de solución. Los resultados que se muestran en la Tabla 4.1 son los porcentajes de disolución máxima obtenida considerando la concentración promedio en los reactores a las 18 h de agitación y la concentración promedio de cada elemento en las muestras digeridas 1 y 2.

% disolución	Aluminio	Silicio	Calcio	Magnesio
Zeolita	7,87	11,64	44,59	34,15
Piedra caliza	2,10	7,08	4,82	5,11

Tabla 4.1: % de disolución de Al, Si, Ca y Mg en reactores *batch* a las 18 h de tiempo de contacto.

En la Tabla 4.1 se observa que en todos los casos los porcentajes de disolución de la zeolita son mayores a los de la piedra caliza. Por ejemplo, la tasa de disolución de Ca es casi diez veces menor en los reactores de piedra caliza, a pesar de que las concentraciones de Ca son mucho mayores. Esto puede traer implicancias significativas en el tratamiento, ya que las capacidades de remoción de los medios dependen en distinta medida de la liberación de estos elementos. En el caso de la piedra caliza, la liberación de Ca y Mg regula la alcalinidad, principal cualidad de este material que permite la remoción de As, por lo tanto, saber la tasa de liberación de estos elementos permitiría conocer hasta que punto la piedra caliza puede aumentar el pH y facilitar la remoción.

Al comienzo de las Figuras 4.8, 4.10 y 4.11 se observa un rápido aumento de las concentraciones de Al, Ca y Mg en $T = 0,5 h$ que luego disminuye en $T = 1 h$. Esto podría deberse a que la tasa de liberación de estos elementos no es constante en el tiempo o a posibles problemas operacionales. Es importante considerar que el tiempo de preparación de las muestras previo a la agitación se encuentra entre los 30-50 min aproximadamente, es decir, la solución se encuentra en contacto con el medio antes de comenzar la agitación un tiempo comparable con los tiempos de agitación de 15, 30 y 60 minutos. Este mismo análisis podría explicar la disminución del porcentaje de remoción de As de la piedra caliza en la Figura 4.4 cuando $T = 1 h$ con $[Fe] = 50 mg/L$.

4.1.3. Cambios en parámetros in situ

El registro de los parámetros medidos al principio y al final de cada experimento (pH, T°, OD, potencial redox y CE) permite tener una primera aproximación a las reacciones que pueden estar ocurriendo dentro de los reactores. En las Figuras 4.12-4.16 se muestran los datos registrados en los experimentos *batch* donde la variable independiente es la concentración de As inicial, se pueden observar cambios importantes en los distintos parámetros.

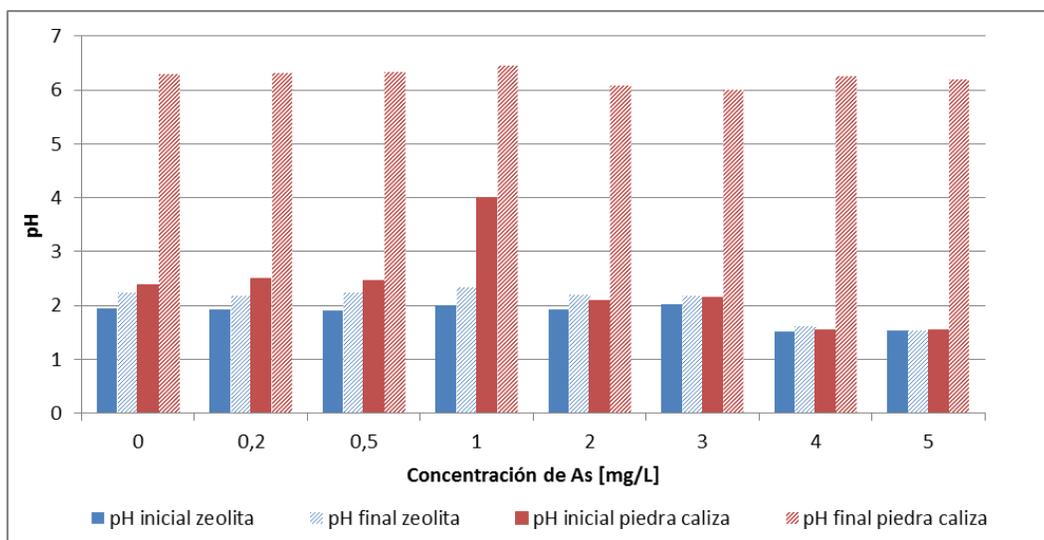


Figura 4.12: Variación de pH antes y después de cada experimento con $[Fe] = 50 \text{ mg/L}$, $M = 1,5 \text{ g}$ y $T = 18 \text{ h}$.

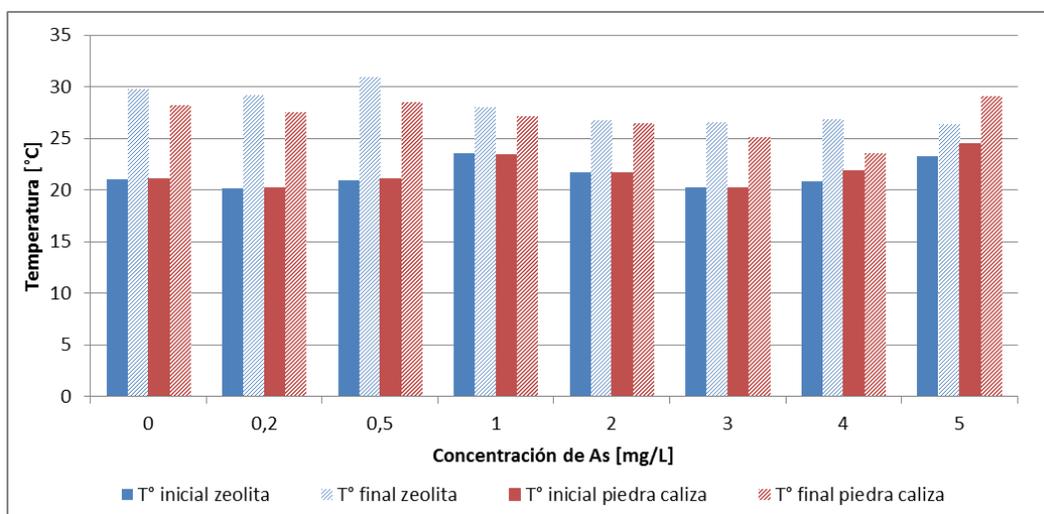


Figura 4.13: Variación de temperatura antes y después de cada experimento con $[Fe] = 50 \text{ mg/L}$, $M = 1,5 \text{ g}$ y $T = 18 \text{ h}$.

Se observa que el pH siempre aumenta después de la agitación, aunque en distinta medida para los distintos medios. El aumento de pH en la zeolita es muy sutil, mientras que la piedra caliza aumenta alrededor de 4 unidades de pH en casi todos los casos, lo que se asocia a los altos niveles de $CaCO_3$ que componen este medio. El aumento de pH es fundamental en este estudio por la formación de los óxidos de hierro, pero además se sabe que previene la resolubilización del As (Lizama *et al.*, 2011b).

La T° también es un parámetro que aumenta considerablemente, mostrando variaciones de 5-10°C debido a la agitación y al calor liberado por el agitador, ya que se trata de un equipo antiguo. La temperatura del laboratorio donde se realizan los experimentos se encuentra siempre controlada entre los 22-23°C. Se conoce que la temperatura afecta los procesos bioquímicos (Lizama *et al.*, 2011b), sin embargo, distintos estudios han obtenido distintos resultados respecto de la influencia de la variación de temperatura en la adsorción de metales y metaloides, sin poder determinar una tendencia clara y concluyente (Chutia *et al.*, 2009). Por otra parte, la temperatura es un parámetro difícil de controlar en sistemas naturales a escala real, eventualmente podría controlarse variando el nivel de agua (Lizama *et al.*, 2011b), pero el clima y las estaciones del año son los principales condicionantes.

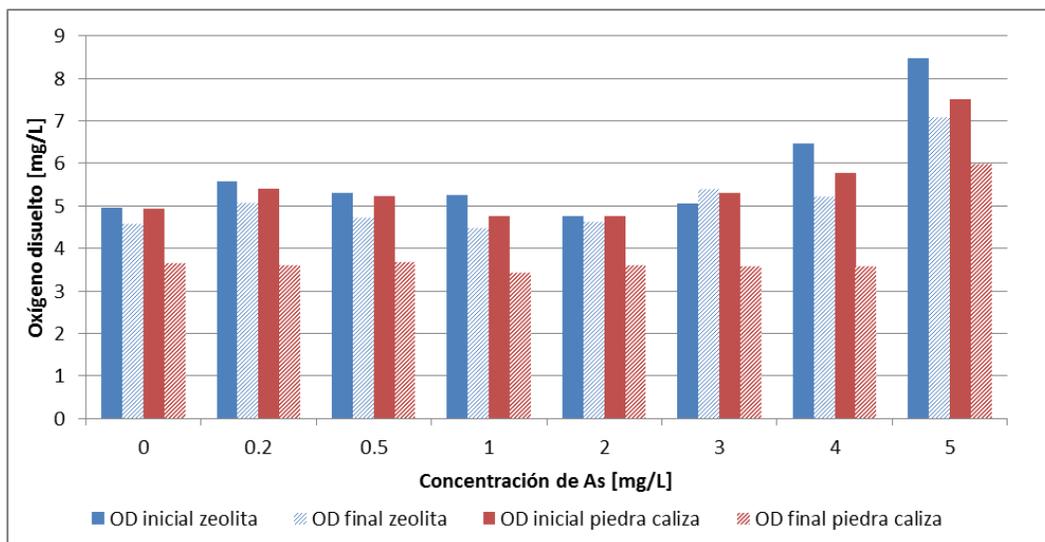


Figura 4.14: Variación de la concentración de oxígeno disuelto antes y después de cada experimento con $[Fe] = 50 \text{ mg/L}$, $M = 1,5 \text{ g}$ y $T = 18 \text{ h}$.

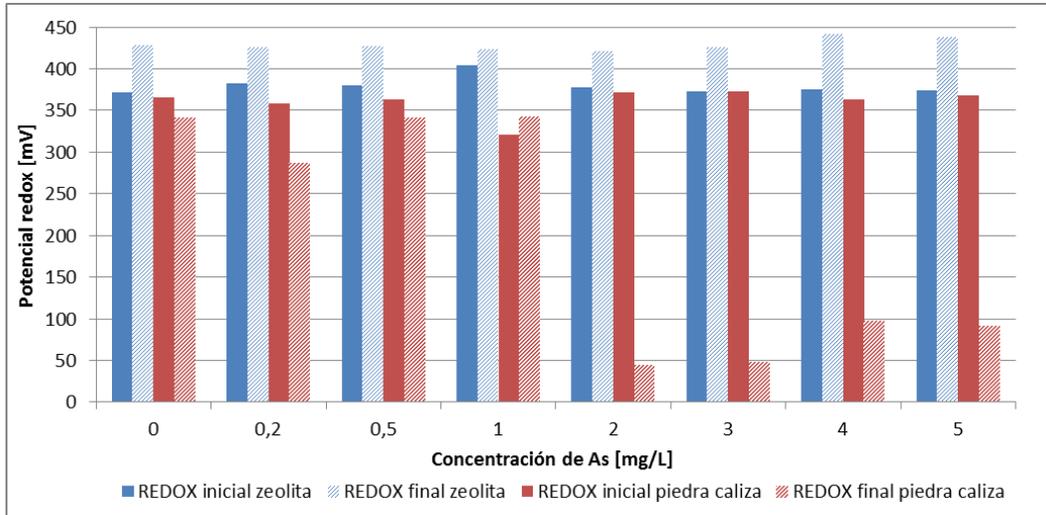


Figura 4.15: Variación del potencial redox antes y después de cada experimento con $[Fe] = 50 \text{ mg/L}$, $M = 1,5 \text{ g}$ y $T = 18 \text{ h}$.

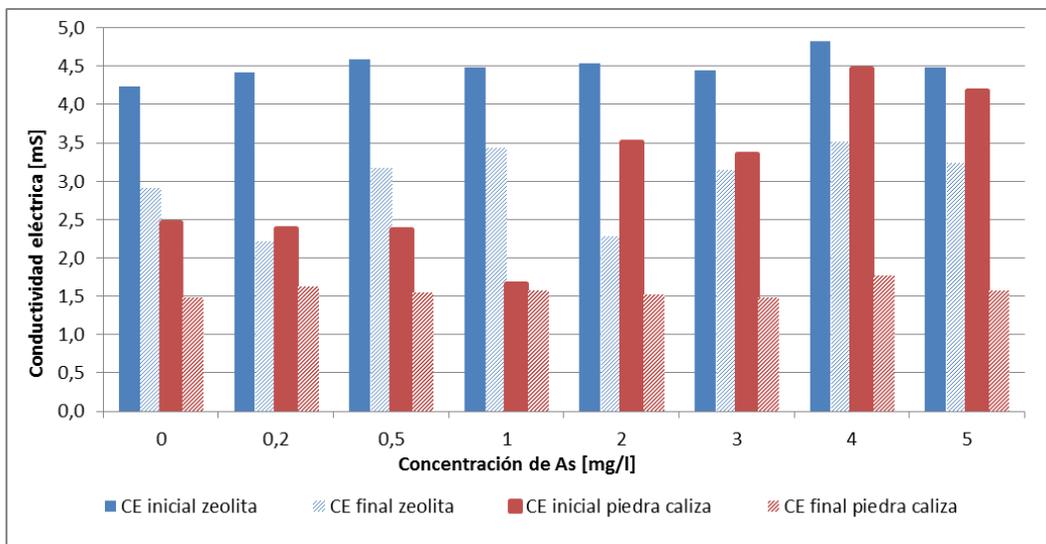


Figura 4.16: Variación de la conductividad antes y después de cada experimento con $[Fe] = 50 \text{ mg/L}$, $M = 1,5 \text{ g}$ y $T = 18 \text{ h}$.

El OD, el potencial redox y la CE disminuyen en la mayoría de los casos. La disminución de OD varía entre los $0,5\text{-}2 \text{ mg/L}$, siendo la piedra caliza la que presenta las mayores pérdidas, lo que puede ser explicado por el consumo de oxígeno que requiere la formación de óxidos de hierro. La disminución del potencial redox indica que las condiciones se vuelven más anóxicas, lo que no debería influir en el proceso de remoción, ya que el As ya se encuentra oxidado y el Fe se oxida fácilmente. En la piedra caliza se observa una marcada disminución cuando la concentración de As inicial es mayor a 2 mg/L , sin embargo el aumento de As no debería afectar, más bien parecen ser problemas operacionales debido a que las mediciones de los parámetros in situ toman un tiempo aproximado de 30-40 minutos, suficiente para que estos parámetros pudieran verse alterados.

4.1.4. Otros cambios observados

Existen cambios físicos que se observan directamente en los reactores una vez finalizada la experiencia. Por ejemplo, en la Figura 4.17 se observa que la zeolita conserva su integridad y color, mientras que la piedra caliza se disuelve más fácilmente y se pone rojiza debido a que el aumento de pH permite la formación de óxidos de hierro que le dan esta tonalidad. El último recipiente de cada fila sirve de referencia para notar este cambio, ya que corresponde al blanco de agua destilada, es decir, no tiene contacto con el agua ácida en ningún momento.



Figura 4.17: Medio remanente luego de la agitación, se tiene zeolita en la fila superior y piedra caliza en la inferior, con $C = 0,2 \text{ mg/L}$, $T = 18 \text{ h}$, $M = 1,5 \text{ g}$ y $[Fe] = 50 \text{ mg/L}$.

La disolución de la piedra caliza no debiera afectar en su eficiencia de remoción ya que el principal mecanismo de remoción no es la sorción, sino la co-precipitación con los óxidos de hierro que será posible mientras se disponga de Fe y no se pierda su capacidad alcalinizadora.

Otro parámetro medido en el análisis de calidad del agua fue la concentración de sulfato en la solución remanente. El sulfato en los reactores proviene del $[H_2SO_4]$ agregado en la solución para alcanzar el $pH = 2$ que caracteriza las aguas del río Azufre. Algunos autores como Jeon *et al.* (2009) y Šiljeg *et al.* (2012) han determinado que la presencia de sulfato perjudica la remoción de As, sin embargo en este estudio se analiza por ser un compuesto conservativo que no debiera variar bajo las condiciones de estos experimentos *batch*. Los resultados fueron los esperados por lo que no se considera necesario mostrar los gráficos obtenidos, sin embargo, uno de estos puede verse en la Figura A.1 a modo de ejemplo.

4.2. Columnas

4.2.1. Remoción de As, Fe y B

Para determinar la eficiencia de remoción de As y Fe en las columnas se toman muestras del estanque alimentador cada vez que es rellenado y de los efluentes cada diez días durante un periodo de 90 días, para luego ser sometidas a un análisis de calidad del agua.

En las Figuras 4.18 y 4.19 se muestran las concentraciones normalizadas de As y Fe en el tiempo. Cada punto representa el valor entregado por cada columna de forma independiente, sin embargo, debe considerarse que estas corresponden a triplicados de dos materiales diferentes sometidos a las mismas condiciones, es decir, cada diez días se tienen tres valores para zeolita y tres para piedra caliza. No se utilizan los promedios para poder observar la dispersión de los datos y ver que tan replicables pueden ser las condiciones.

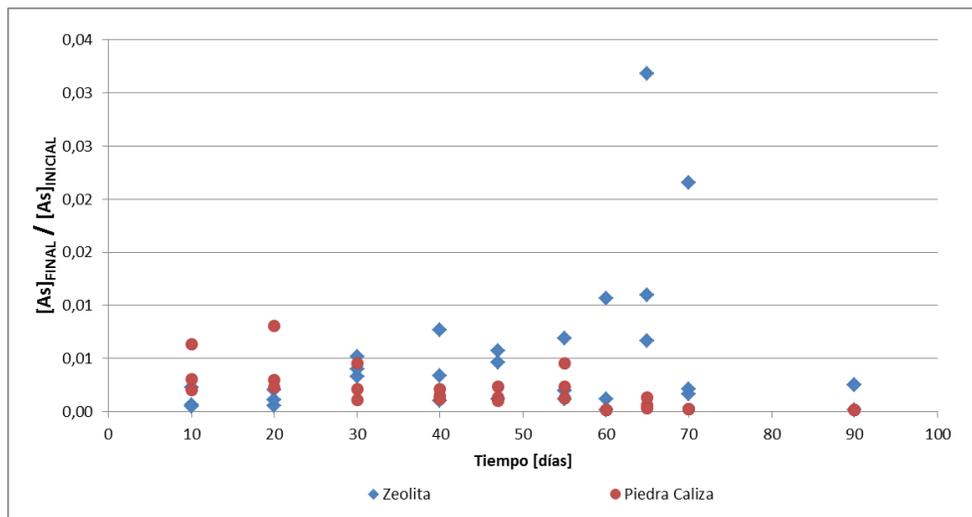


Figura 4.18: Concentración de As afluyente y efluente de columnas de zeolita y piedra caliza en función del tiempo.

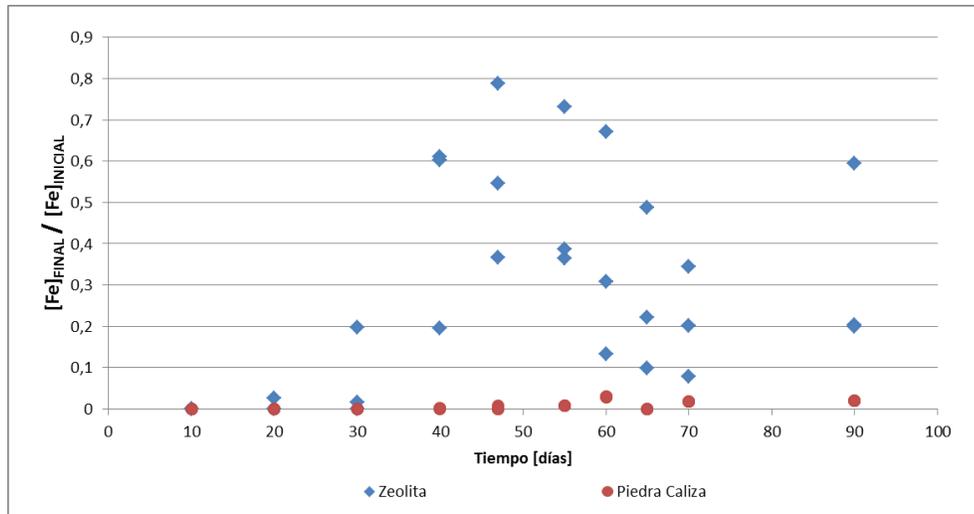


Figura 4.19: Concentración de Fe afluente y efluente de columnas de zeolita y piedra caliza en función del tiempo.

Las columnas de piedra caliza entregan concentraciones de As menores a $0,02 \text{ mg/L}$, lo que significa porcentajes de remoción de alrededor del 99%. La zeolita, por su parte, tiende a disminuir levemente su eficiencia en el tiempo, sin embargo, los porcentajes de remoción siguen siendo sobre el 96%.

Es importante mencionar que durante los primeros 60 días se utilizó una concentración de Fe de 50 mg/L y luego se aumentó al doble con el fin de analizar el efecto de la concentración, tal como se realizó en los experimentos anteriores. La eficiencia de remoción de Fe en las columnas de piedra caliza durante los primeros 50 días es de un 100% y luego oscila entre un 96-100% los últimos 40 días. En las columnas de zeolita no se aprecia ninguna tendencia clara pero siempre existe algún porcentaje de remoción, aunque mucho menor que la piedra caliza en la mayoría de los casos.

Las columnas, al igual que los experimentos *batch*, no muestran remoción significativa o medible de B en ninguno de los casos, es por esto que no se muestran los gráficos correspondientes.

4.2.2. Liberación de Al, Si, Ca y Mg

De las mismas muestras obtenidas para determinar la remoción de As y Fe se analizan las concentraciones de Al, Si, Ca y Mg que entregan los efluentes de las columnas. Al igual que en los experimentos *batch*, se considera importante la liberación de estos elementos ya que forman parte de la composición química de los medios. Las Figuras 4.20, 4.22, 4.23 y 4.21 muestran los resultados obtenidos.

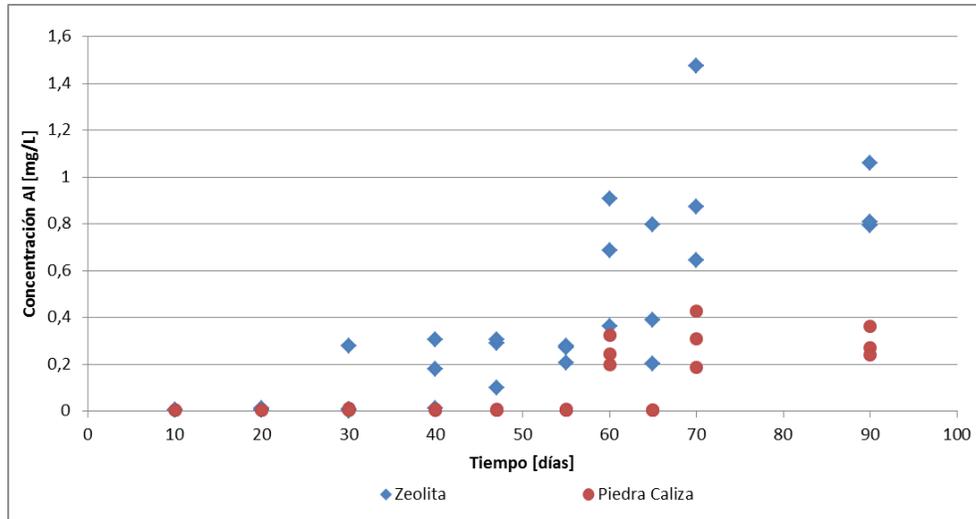


Figura 4.20: Concentración de Al effluente de columnas de zeolita y piedra caliza en función del tiempo.

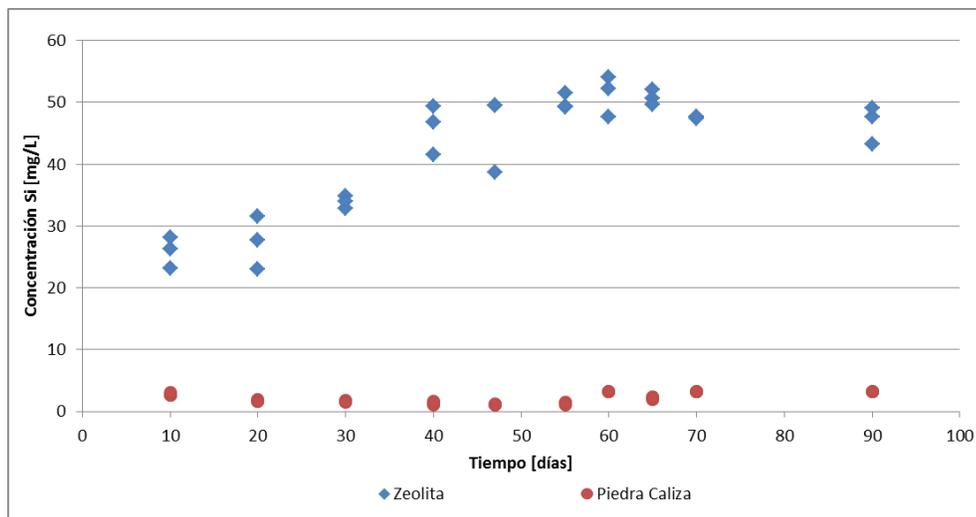


Figura 4.21: Concentración de Si effluente de columnas de zeolita y piedra caliza en función del tiempo.

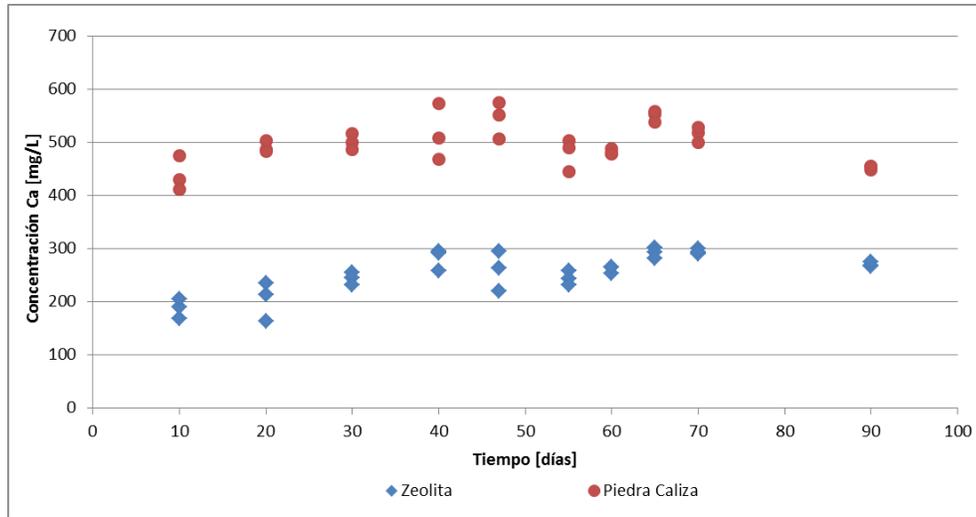


Figura 4.22: Concentración de Ca efuente de columnas de zeolita y piedra caliza en función del tiempo.

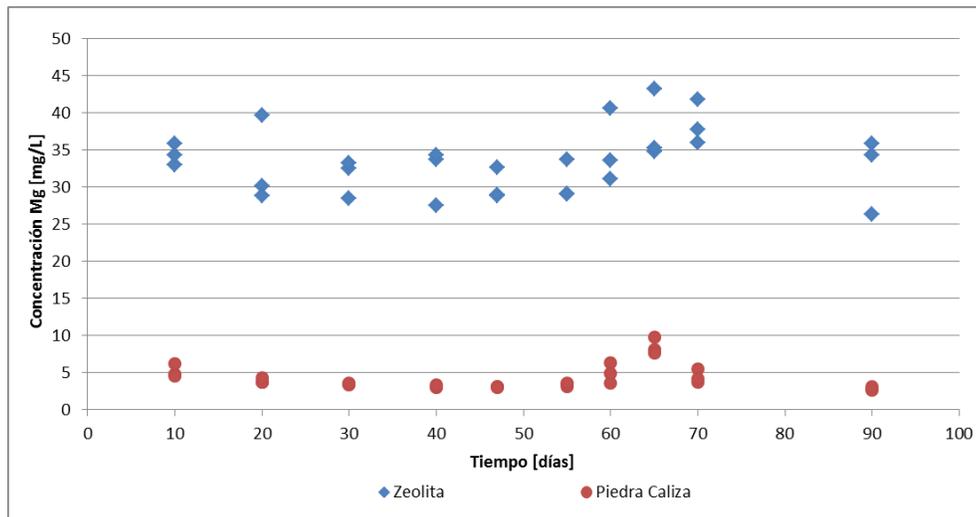


Figura 4.23: Concentración de Mg efuente de columnas de zeolita y piedra caliza en función del tiempo.

Al igual que en los experimentos *batch* es posible estimar el porcentaje de disolución de cada uno de estos elementos a partir de las digestiones realizadas (Tabla 3.3). La masa total correspondiente es de 498 g en las columnas de zeolita y 915 g en las de piedra caliza. En general, se observa que la tendencia es aumentar la liberación de Al, Si, Ca y Mg con el tiempo, por lo que para simplificar el análisis se consideran los promedios de las concentraciones obtenidas en el día 90. Los porcentajes obtenidos se muestran en la Tabla 4.2.

% disolución	Aluminio	Silicio	Calcio	Magnesio
Zeolita	0,001	0,087	0,888	0,532
Piedra caliza	0,005	0,050	0,007	0,006

Tabla 4.2: % de disolución de Al, Si, Ca y Mg en columnas a los 90 días de operación.

En las columnas las tasas de disolución son mucho más bajas que las obtenidas en los reactores *batch*. A pesar de que la piedra caliza tiene casi 100 veces más masa de Ca que la zeolita, la tasa de disolución de esta última es mas de 100 veces mayor, por lo que finalmente las concentraciones en el efluente no son tan distintas (ver Figura 4.22).

4.2.3. Cambios en parámetros in situ

El pH es considerado uno de los parámetros más importantes de monitorear, ya que como se pudo observar en los experimentos *batch*, presenta importantes variaciones que podrían condicionar la eficiencia y los tipos de mecanismos de remoción dentro de las columnas y humedales. En la Figura 4.24 se muestra cómo varía el pH en función del tiempo. Cada punto representa al efluente de cada columna por separado.

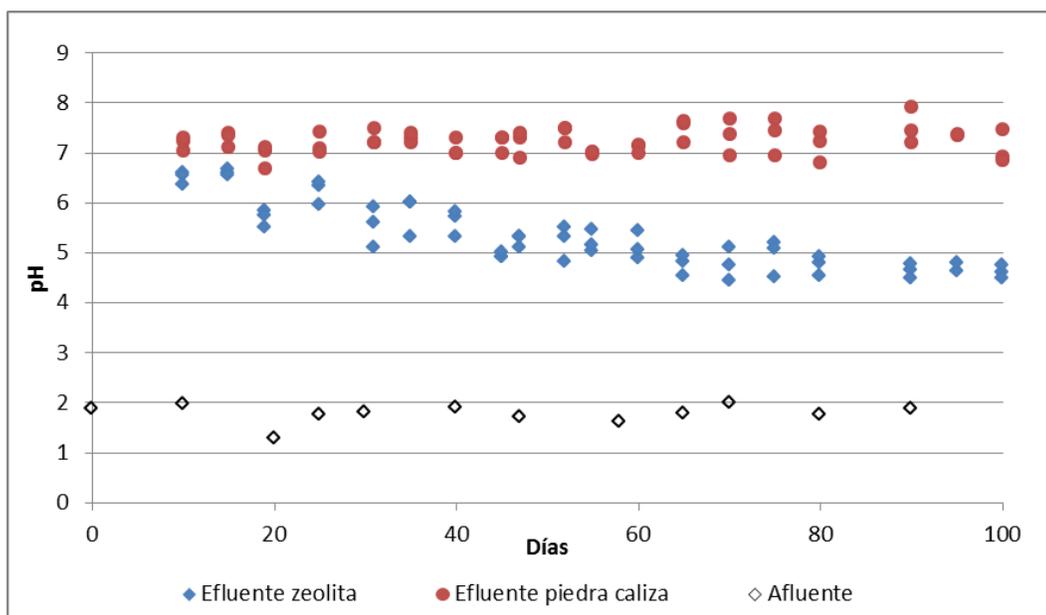


Figura 4.24: Variación de pH en el efluente de las columnas de zeolita y piedra caliza en función del tiempo.

Ambos medios elevan el pH considerablemente, en el caso de la piedra caliza se mantiene alrededor de las 7 unidades, mientras que la zeolita aumenta en un principio llegando casi a las 7 unidades y luego va disminuyendo paulatinamente hasta los 4,8 aproximadamente. Las propiedades alcalinizadoras de la piedra caliza ya fueron observadas y analizadas previamente, sin embargo, en la Figura 4.24 la zeolita también muestra tener esta capacidad que en las 18 h de los experimentos *batch* no se vio reflejada. La adsorción de protones haría que aumente el pH pero luego se pierde esta capacidad.

Si bien el pH no fue una variable de diseño, su monitoreo permitió observar alteraciones importantes en los efluentes, por lo que se analizaron algunas relaciones que pretenden encontrar alguna posible influencia de estos cambios de pH en el afluente sobre las concentraciones de As, Fe, Al y Si finales. En las Figuras 4.25, 4.26 y 4.7 se muestran algunas de estas relaciones analizadas. En las Figuras A.4, A.5 y A.6 se pueden encontrar estas mismas relaciones pero con B, Ca y Mg respectivamente.

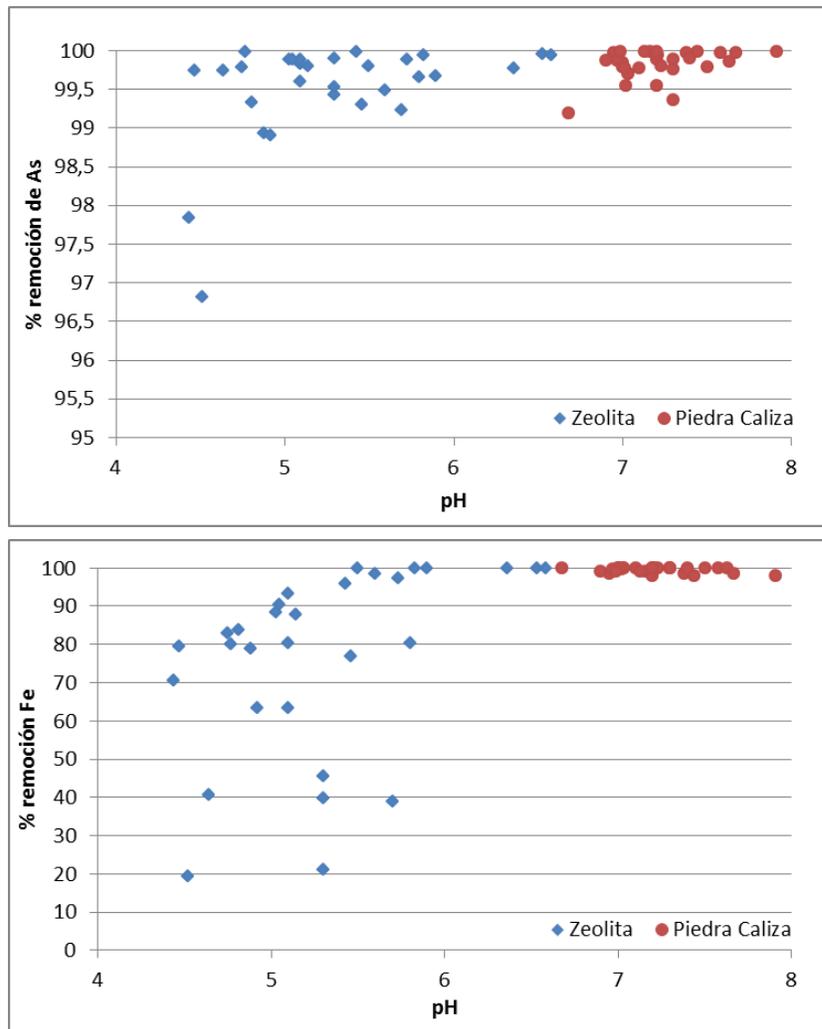


Figura 4.25: Capacidad de remoción de As (arriba) y Fe (abajo) en columnas de zeolita y piedra caliza en función del pH.

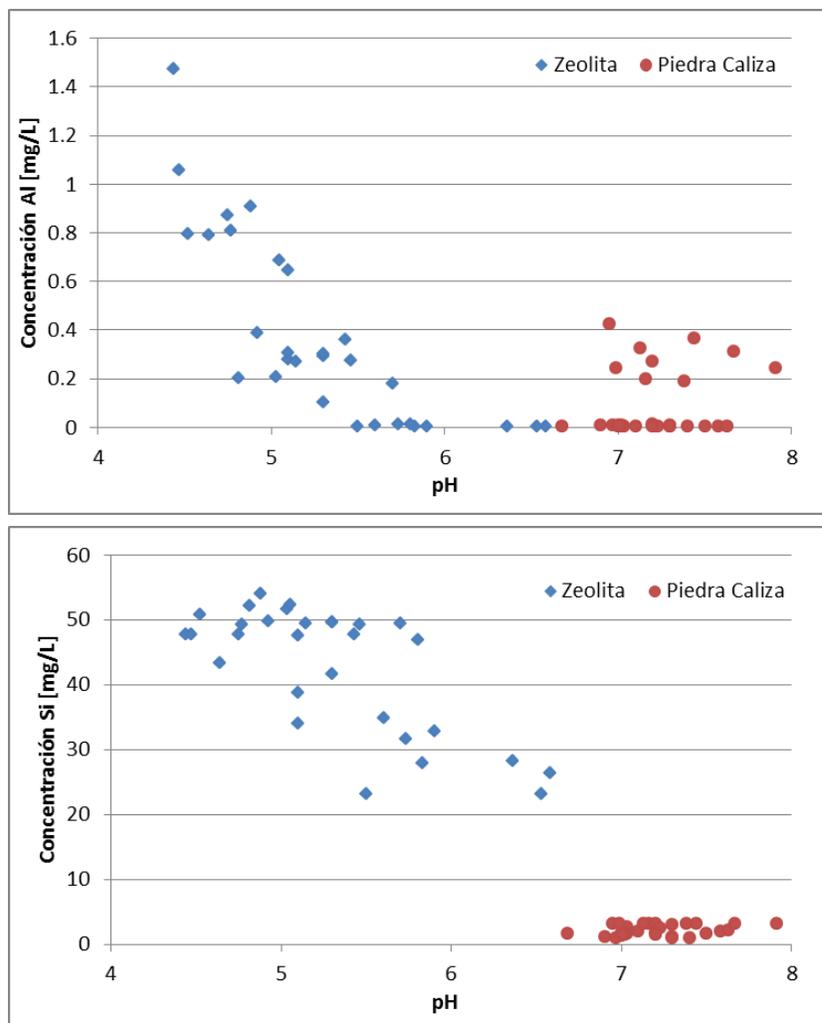


Figura 4.26: Concentración de Al (arriba) y Si (abajo) en columnas de zeolita y piedra caliza en función del pH.

La remoción de As no parece tener relación con las variaciones de pH en el efluente, al menos no existe una tendencia clara. En la zeolita la remoción de Fe muestra una sutil tendencia a ser mayor cuando el pH es mayor, pero aún así no es determinante. En cambio la relación es mas clara en el caso del Al y el Si en las columnas de zeolita (Figura 4.26), donde se observa que la liberación de estos elementos se ve favorecida a medida que disminuye el pH, lo que es esperable debido a que un medio más ácido propicia la liberación de cationes que se solubilizan en el agua como el Al y Si.

4.2.4. Otros cambios observados

Una de las singularidades observadas durante la operación de las columnas es la acumulación de finos en el fondo debido a la acidez del medio y a la formación de partículas por la precipitación de As y Fe (ver Figura 4.27). Esto puede obstaculizar el flujo y perjudicar la continuidad del tratamiento.



Figura 4.27: Transporte de finos hacia el fondo de las columnas de zeolita (izquierda) y piedra caliza (derecha).

Particularmente en las columnas de piedra caliza es posible observar los óxidos de hierro formados en la superficie (ver Figura 4.28). Como se ha mencionado anteriormente, las propiedades alcalinizadoras de la piedra caliza favorecen la formación de estos óxidos que remueven el arsénico a través de la co-precipitación.

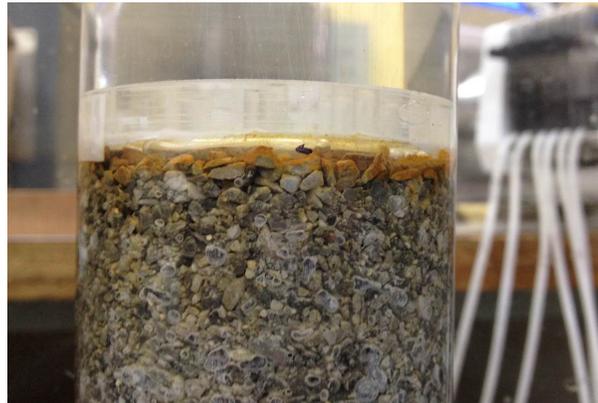


Figura 4.28: Generación de óxidos de hierro en parte superior de columnas de piedra caliza.

Al igual que en los experimentos *batch*, el registro de las concentraciones de sulfato pueden encontrarse en Anexos, Figura A.2.

4.3. Humedales artificiales

4.3.1. Remoción de As, Fe y B

En las Figuras 4.29, 4.30 y 4.31 se observa cómo varían las concentraciones normalizadas de As, Fe y B en los efluentes de los humedales en el tiempo, según el medio de soporte utilizado y considerando las celdas de control (sin vegetación).

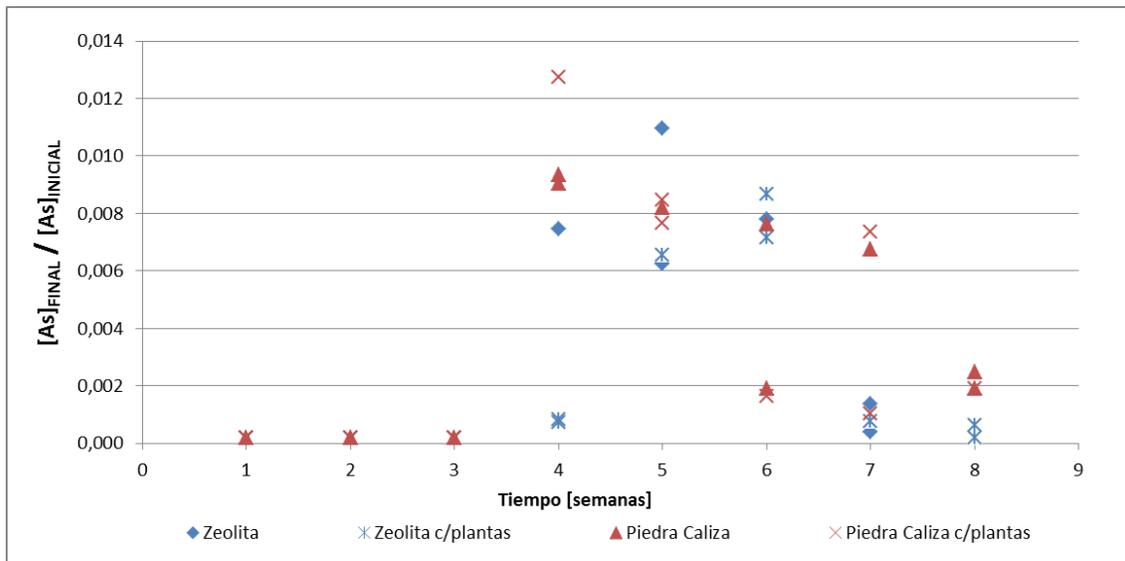


Figura 4.29: Concentración de As en el afluente y efluente de los humedales de zeolita y piedra caliza, y celdas de control (sin vegetación)

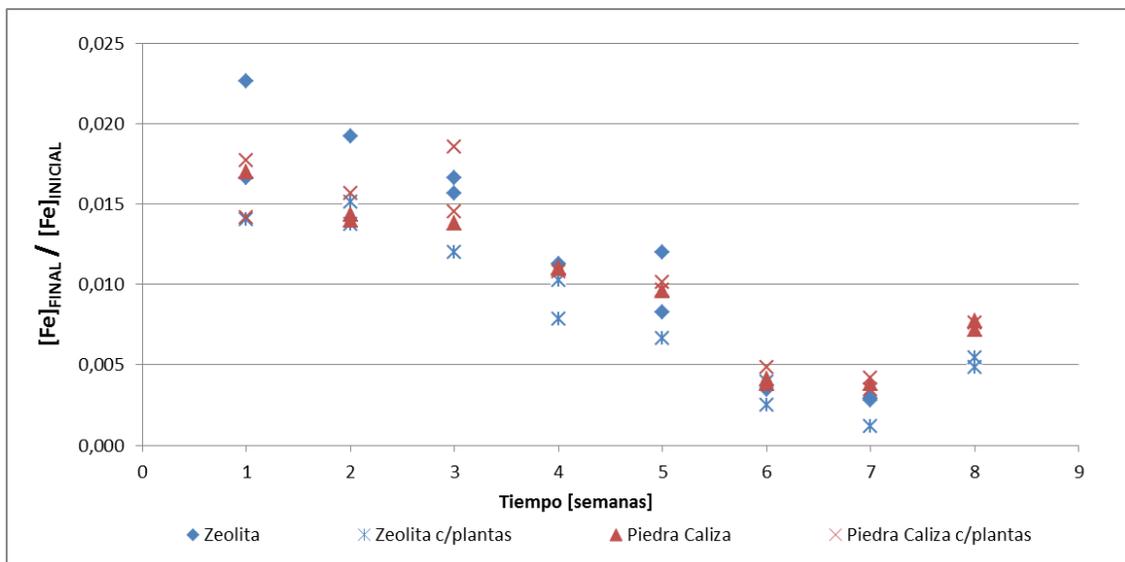


Figura 4.30: Concentración de Fe en el afluente y efluente de los humedales de zeolita y piedra caliza, y celdas de control (sin vegetación)

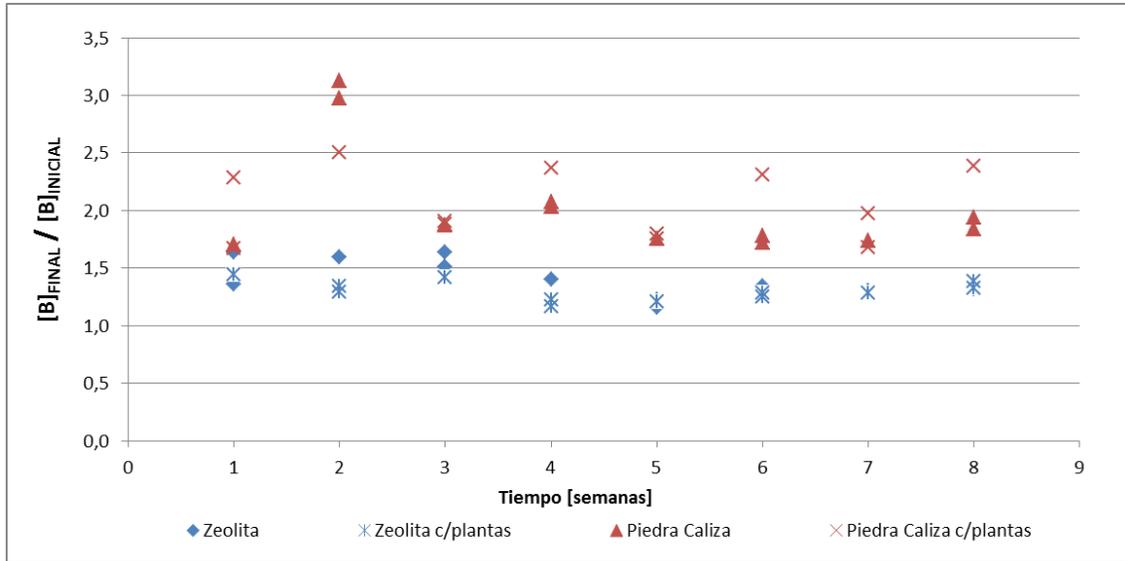


Figura 4.31: Concentración de B en el afluente y efluente de los humedales de zeolita y piedra caliza, y celdas de control (sin vegetación)

En la Figura 4.29 se observa que el As no es detectado sino hasta la cuarta semana, donde se ve un pequeño aumento en ambos medios para luego comenzar a disminuir nuevamente. Estas concentraciones varían entre los 0-0,04 mg/L, muy por debajo de la concentración inicial ($\approx 2,8 \text{ mg/L}$). No se aprecia claramente el aporte de las plantas en la remoción de As, al menos para los primeros dos meses.

En la Figura 4.30 se observa que el Fe se detecta desde un principio en concentraciones muy por debajo de la concentración inicial ($\approx 104,6 \text{ mg/L}$) y luego disminuye aún más en ambos medios. En particular, en los humedales de zeolita se observa que las plantas favorecen la remoción de Fe las primeras cuatro semanas pero luego presentan concentraciones mayores a las celdas de control, podría explicarse como una captura y posterior liberación del Fe por parte de las plantas.

En la Figura 4.31 se observa que el B permanece más bien constante en el tiempo y con concentraciones mayores a la inicial. Esto puede deberse a que la evapotranspiración contrarresta el proceso de depuración aumentando la concentración en el efluente (Morari *et al.*, 2015) y/o a que un pH bajo y la generación de óxidos de fierro puede inhibir la remoción de B (Lizama *et al.*, 2012). No es posible hablar de remoción en este caso.

4.3.2. Liberación de Al, Si, Ca y Mg

Al igual que para los experimentos anteriores, se miden las concentraciones de Ca, Al, Mg y Si liberadas por los medios. En los efluentes de los humedales el Al se presenta en concentraciones mínimas o no se detecta durante todo el periodo de operación, por lo que no se incluye el gráfico correspondiente. El agua potable utilizada en la preparación de la solución ácida que alimenta los humedales registra concentraciones de $Si \approx 5,05 \text{ mg/L}$, $Mg \approx 13,5 \text{ mg/L}$ y $Ca \approx 223,32 \text{ mg/L}$, las que fueron restadas del efluente con el fin de analizar solo la liberación desde el medio. En las

Figuras 4.32, 4.33 y 4.34 se muestran los resultados obtenidos.

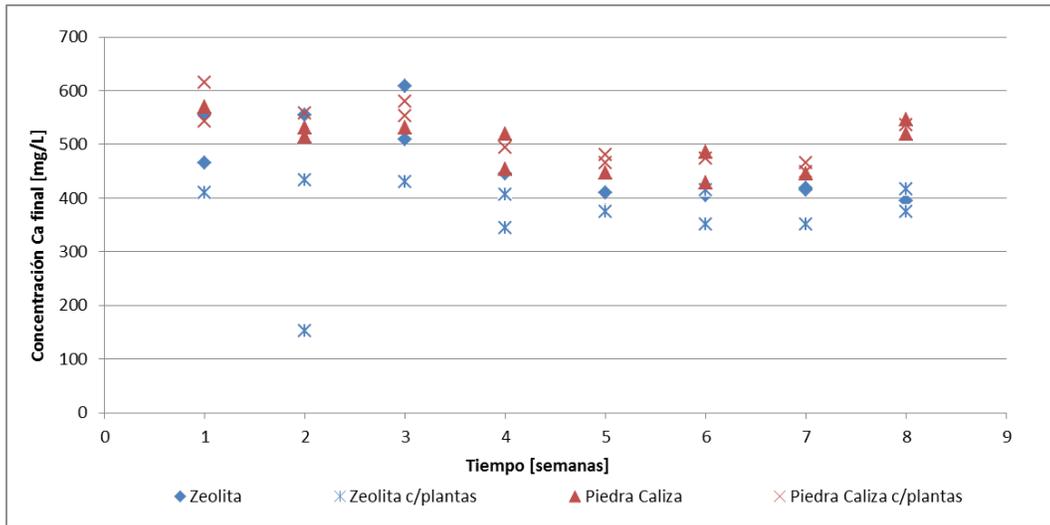


Figura 4.32: Concentración de Ca en el afluente y efluente de los humedales de zeolita y piedra caliza, y celdas de control (sin vegetación)

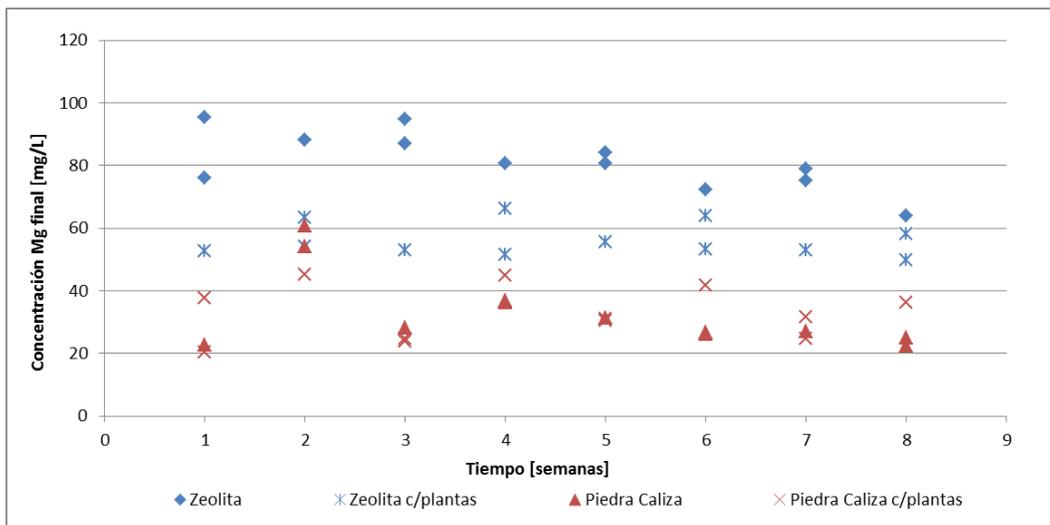


Figura 4.33: Concentración de Mg en el afluente y efluente de los humedales de zeolita y piedra caliza, y celdas de control (sin vegetación)

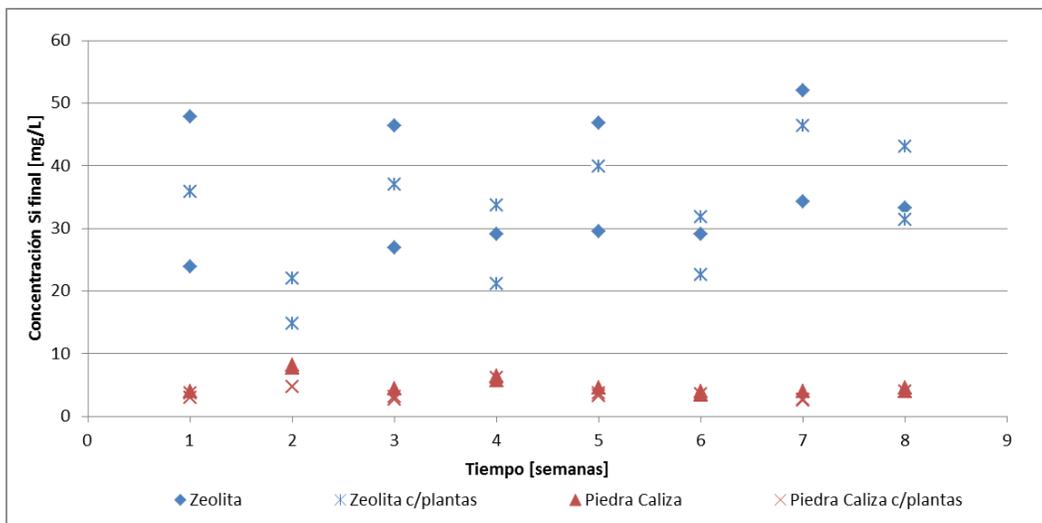


Figura 4.34: Concentración de Si en el afluente y efluente de los humedales de zeolita y piedra caliza, y celdas de control (sin vegetación)

Al igual que en los experimentos *batch* y columnas, es posible estimar el porcentaje de disolución de cada uno de estos elementos a partir de las digestiones realizadas (Tabla 3.3). La masa total se estima de 5,5 kg en los humedales de zeolita y de 9,9 kg en los de piedra caliza. En general, se observa que la liberación de Si, Ca y Mg se mantiene relativamente constante el tiempo, por lo que para simplificar el análisis se consideran los promedios de las concentraciones obtenidas en la octava semana. Los porcentajes obtenidos se muestran en la Tabla 4.3.

% disolución	Aluminio	Silicio	Calcio	Magnesio
Zeolita	0	0,127	3,363	1,923
Piedra caliza	0,003	0,297	0,025	0,180

Tabla 4.3: % de disolución de Al, Si, Ca y Mg en humedales a las 8 semanas de operación.

El Ca se libera en grandes cantidades. A pesar de que la zeolita esta compuesta por sólo 14,7 mg Ca/g respecto a los 1365,3 mg Ca/g que componen la piedra caliza, la tasa de liberación de la zeolita es 130 veces mayor a la de la piedra caliza aproximadamente, por lo que las concentraciones finales no resultan muy distintas, oscilando entre los 340-600 mg/L en la zeolita y entre los 430-615 mg/L en la piedra caliza. Se observa que las plantas podrían estar reteniendo una parte del Ca en los humedales de zeolita.

El Mg liberado fluctúa entre los 50-95 mg/L en la zeolita y entre los 20-60 mg/L en la piedra caliza. A pesar de que la zeolita tiene una concentración menor de Mg en su composición, lo anterior se explica debido a que la tasa de liberación de la zeolita es 10 veces mayor que la de la piedra caliza. Se observa que las plantas también podrían estar reteniendo Mg en los humedales de zeolita.

El contenido de Si en el efluente varía entre los 15-52 mg/L en los humedales de zeolita y entre los 2,5-7,6 mg/L en los de piedra caliza, sin percibir una tendencia clara del efecto de las plantas.

Al igual que en los experimentos *batch* y columnas, el registro de las concentraciones de sulfato pueden encontrarse en Anexos, Figura A.3. Los humedales horizontales son sistemas más anaeróbicos que las columnas, por lo que podría esperarse que la concentración de sulfato disminuyera por estar siendo reducido a sulfuro, pero esto no ocurre.

4.3.3. Cambios observados in situ

Es importante mencionar algunos cambios de operación que se realizaron durante la etapa de prueba u operación de los humedales que pueden de alguna manera afectar o condicionar los resultados, por lo que se deben tener en cuenta al momento del análisis. El primero es el cambio que se realizó en el punto de alimentación de los humedales, que en principio se encontraba ubicado bajo el nivel de saturación, en la dirección del flujo, y luego se instala de forma vertical por sobre la superficie. Esto debido a que el flujo es muy bajo ($0,35 \text{ ml/min}$) y las mangueras muy pequeñas, acumulando finos que bloqueaban el paso del flujo. El segundo cambio efectuado debido a que la bomba disponible fue insuficiente para alimentar los 12 humedales, por lo que se optó por operar con un caudal discontinuo explicado detalladamente en la sección 3.2.3.

Al igual que en las columnas, se tiene evidente formación de óxidos de hierro en la superficie de los humedales de piedra caliza (ver Figura 4.35).

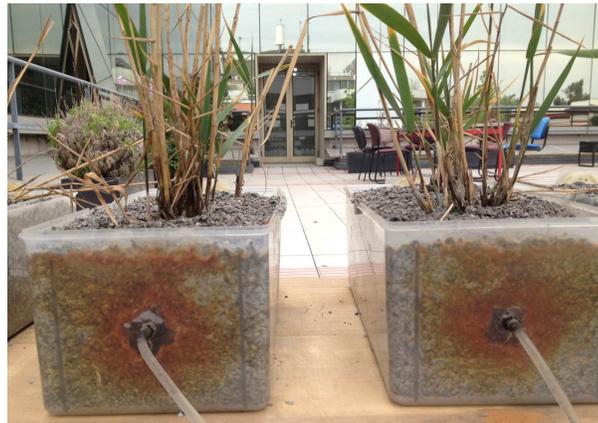


Figura 4.35: Formación de óxidos de hierro en humedales de piedra caliza.

Capítulo 5

Conclusiones y perspectivas

Es necesario estudiar en detalle los distintos factores que determinan la eficiencia de remoción en los humedales. Por una parte se tienen los distintos medios, con distinta composición y capacidades de remoción que interactúan de manera diferente con la presencia de distintos contaminantes, y por otra parte, se consideran los parámetros físico-químicos, que pueden ser en cierta medida controlados para obtener condiciones óptimas de remoción dependiendo de cada caso.

5.1. Medios de soporte

Las isotermas de adsorción indican que la piedra caliza tiene una mayor capacidad de adsorción de As por unidad de masa (Figura 4.1), lo que se corrobora con el resto de los experimentos *batch*, que siempre muestran una eficiencia superior en los reactores de piedra caliza, en la mayoría de los casos cercana al 100%, tanto para la remoción de As como Fe. Sin embargo, en las columnas esta diferencia ya no es tan evidente (Figura 4.18) y en los humedales ya no se observa (Figura 4.29). Lo anterior indica que la zeolita no alcanzó el equilibrio o su capacidad máxima de remoción en el tiempo para el cual fueron determinadas las isotermas.

Se generan distintos mecanismos de remoción de As y Fe en los distintos materiales. El remanente de las columnas de piedra caliza presenta una parte importante de material particulado que infiere que los mecanismos de remoción predominantes en este caso podrían ser adsorción, precipitación y coprecipitación con los óxidos de hierro formados, este material podría ser removido agregando una segunda etapa de filtrado. En las columnas de zeolita el remanente está disuelto, no se forman partículas, por lo que se descarta la precipitación y coprecipitación como mecanismos principales de remoción; de todas formas la remoción es menos efectiva que la piedra caliza en *batch* y columnas. Lo anterior indica que la isoterma puede no ser representativa de la piedra caliza, ya que esta supone que lo que no está disuelto está sorbido y no considera la remoción por otros mecanismos.

Por otra parte, al momento de evaluar el medio para la implementación de una planta de tratamiento de humedales a gran escala y a largo plazo es importante considerar la disponibilidad del material, los costos y su traslado. Además, debe ser considerado un sistema de solidifica-

ción/estabilización apropiado para el momento de cierre de la planta (Nakwanit *et al.*, 2011). Sin embargo, comparativamente con los métodos convencionales, los humedales son un método de remoción con costos de construcción y operación mucho menores, que pueden ser implementados en zonas alejadas de la urbanización, utilizando energía natural y sin producir grandes impactos ambientales.

5.2. Capacidad de remoción en distintos experimentos

En general, la remoción de As aumenta con una mayor concentración de masa de medio y con un mayor tiempo de contacto en ambos materiales, y tiende a disminuir cuando aumenta su concentración inicial. En particular, la piedra caliza obtuvo buenos resultados en *batch*, columnas y humedales. La zeolita mejoró notablemente su eficiencia en columnas y humedales respecto de los experimentos *batch*, lo que significa que su capacidad máxima de remoción no se alcanza en 18 h.

Como se pudo ver en los experimentos *batch*, la zeolita no aumenta su capacidad de remoción de Fe con el tiempo como en el caso de la piedra caliza, pero sí aumenta su eficiencia con una concentración de masa mayor. Esto sugiere que el principal mecanismo de remoción de la zeolita es la sorción.

En cuanto a la remoción de B, no se detectó ningún grado en *batch*, columnas ni humedales, al contrario, algunas veces las concentraciones aumentaron considerablemente. Morari *et al.* (2015) postula que esto puede ser consecuencia de que la evapotranspiración contrarresta el proceso de depuración aumentando la concentración en el efluente, por lo que las altas temperaturas son un factor importante a considerar, no solo en el caso del B. Las metodologías de preparación del agua sintética y las metodologías de análisis de calidad del agua realizadas por los laboratorios fueron revisadas repetidamente para detectar posibles errores de medición de B pero estos fueron descartados. Por otra parte, Lizama *et al.* (2012) hace referencia a que un pH bajo y la generación de óxidos de hierro puede inhibir la remoción de B, lo que es consecuente con los resultados obtenidos, sin embargo, también señala que la presencia de materia orgánica podría mejorar los niveles de remoción, por lo que podría esperarse algún cambio en los humedales a más largo plazo.

Además de los parámetros de diseño de los experimentos *batch* y de la evapotranspiración, el pH es otro de los parámetros físico-químicos relevantes, ya que determina la formación de óxidos de hierro, la especiación del As y la liberación de algunos elementos como Al, Ca y Si. Se observa un importante aumento de pH en *batch* y columnas, principalmente en los que se utilizó piedra caliza, lo que generó la formación de los óxidos de hierro, principales agentes de remoción que permitieron eficiencias de casi el 100 % en la mayoría de los escenarios.

5.3. Efecto de las plantas

En un periodo de dos meses no fue posible apreciar la influencia de las plantas en las concentraciones de As y Fe, probablemente porque se requiere más tiempo para que estas se adapten y generen el ambiente y las condiciones características de un humedal. Sin embargo, su influencia es más clara si se analizan las concentraciones de Ca y Mg debido probablemente a que las plantas estuvieron en contacto con el suelo desde antes que comenzara la operación con agua ácida.

Se concluye que para las condiciones dadas, las plantas juegan un rol mucho menos importante que el suelo por sí mismo, sin embargo, si este mismo estudio se proyecta a largo plazo, se espera que se generen otras condiciones que harán que las plantas cumplan un rol fundamental y aumenten la capacidad de remoción de los humedales artificiales como se ha demostrado en estudios anteriores (Arroyo *et al.*, 2013; Marchand *et al.*, 2010).

5.4. Recomendaciones y trabajo futuro

Uno de los aportes más valiosos de esta trabajo es la experiencia lograda con el trabajo de laboratorio, que contribuye a que esta investigación se siga desarrollando por otros estudiantes que puedan mejorar algunos aspectos y continuar potenciando el uso de este sistema de tratamiento en Chile.

En primer lugar, los datos obtenidos con los experimentos batch pueden ser complementados utilizando el mismo procedimiento de laboratorio y realizando otras combinaciones de parámetros contar con un set más completo de datos, ya que cada punto representa un reactor independiente. Se puede proponer también la variación de otros parámetros como T°, pH o sulfato, con el fin de encontrar las condiciones óptimas de remoción para cada tipo de medio.

Por otra parte, la acumulación de finos en el fondo de las columnas debido a la acidez de la solución y a la formación de partículas podría evitarse implementando mejoras en el diseño o incluyendo mantención durante la operación de las columnas. Algunas propuestas son:

- Lavar bien el material antes de preparar las columnas.
- Disponer de una capa filtrante adicional de otro material como grava.
- Realizar algún tipo de lavado a las columnas periódicamente.
- Utilizar mangueras de mayor diámetro.

No obstante lo anterior, las columnas funcionaron sin mayores inconvenientes durante los 90 días en que fueron utilizadas. La estructura sigue operativa y sería ideal poder operarla durante un tiempo mucho mayor hasta observar pérdidas de eficiencia o llegar a la saturación de los medios, lo que entregaría información fundamental para determinar el tiempo de vida útil del medio. También podría obtenerse este análisis aumentando la concentración de As hasta lograr la saturación.

Análogo es el caso de los humedales, que por límite de tiempo sólo operaron durante dos meses. Este primer estudio demuestra que los medios tienen un excelente potencial de remoción de contaminantes, pero es necesario un análisis más prolongado que permita representar las condiciones naturales reales que existen en los humedales, con distintas condiciones climáticas a lo largo del año; y además permitirle a las plantas su desarrollo y crecimiento, considerando que algunos procesos biológicos son lentos y más complejos.

Esta investigación pretende entregar un punto de partida para la implementación de humedales artificiales como una alternativa viable de tratamiento de As en Chile. Es fundamental desarrollar la investigación a largo plazo y en lo posible a una mayor escala para poder llevar a la práctica los avances obtenidos hasta hoy a escala de laboratorio. Es importante plantearse cuáles son las interrogantes que surgen a partir del estudio realizado y cuál es el trabajo a realizar en estudios futuros que permitan complementar y finalmente concluir de forma concreta cuál es la vida útil de un humedal construido para las condiciones requeridas y con los recursos disponibles, cuáles son los costos económicos y el impacto ambiental que éste genera, cuánto caudal es capaz de tratar y cuánto tarda el proceso de remoción. Al ser contestadas estas interrogantes será posible determinar la aplicabilidad de los humedales artificiales como una alternativa factible y rentable.

Bibliografía

- Arroyo, P., Ansola, G., & de Miera, L. E. S. 2013. Effects of substrate, vegetation and flow on arsenic and zinc removal efficiency and microbial diversity in constructed wetlands. *Ecological Engineering*, **51**, 95–103.
- ATSDR, Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades, División de Toxicología y Medicina Ambiental. 2007. Resumen de Salud Pública: Arsénico CAS#: 7440-38-2.
- Bocanegra, O. C., Bocanegra, E. M., & Alvarez, A. A. 2002. Arsénico en aguas subterráneas: su impacto en la Salud. *Pages 21–27 of: XXXII IAH and VI ALHSUD CONGRESS “Aguas Subterráneas y Desarrollo Humano”*. Mar del Plata.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, **60**(2), 309–319.
- Chutia, P., Kato, S., Kojima, T., & Satokawa, S. 2009. Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, **162**(1), 440–447.
- Cooper, P. F., Job, M. B., & Shutes, R. B. E. 1997. Reed beds and constructed wetlands for wastewater treatment. *European Water Pollution Control*, **6**(7), 49.
- Daus, B., Wennrich, R., & Weiss, H. 2004. Sorption materials for arsenic removal from water:: a comparative study. *Water Research*, **38**(12), 2948–2954.
- Eguía, G. 1998. Uso de arcillas en la eliminación de iones metálicos por filtración. *Tesis como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias con especialidad en Ingeniería Cerámica, Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, División de Estudios Superiores, Monterrey*.
- Elizalde-González, M. P., Mattusch, J., Einicke, W. D., & Wennrich, R. 2001. Sorption on natural solids for arsenic removal. *Chemical Engineering Journal*, **81**(1), 187–195.
- Elizondo, A. G., & Herrera, E. N. 2012. Evaluación de medios filtrantes para la reducción de sulfuro de hidrógeno en el mejoramiento de la calidad del biogás. *Proyecto especial de graduación presentado como requisito parcial para optar al título de Ingenieros en Desarrollo Socioeconómico y Ambiente en el Grado Académico de Licenciatura, Departamento de Ambiente y Desarrollo, Honduras*.
- Jeon, C. S., Baek, K., Park, J. K., Oh, Y. K., & Lee, S. D. 2009. Adsorption characteristics of As (V) on iron-coated zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, **163**(2), 804–808.

- Kadlec, R., & Knight, R. 1996. Treatment Wetlands, 1st Edition. *Boca Raton, CRC Press.*
- Kadlec, R., & Wallace, S. 2009. Treatment Wetlands, 2nd Edition. *Boca Raton, CRC Press.*
- Leiva, E. D., dP Rámila, C., Vargas, I. T., Escauriaza, C. R., Bonilla, C. A., Pizarro, G. E., & Pasten, P. A. 2014. Natural attenuation process via microbial oxidation of arsenic in a high Andean watershed. *Science of the Total Environment*, **466**, 490–502.
- Li, Z., Jean, J. S., Jiang, W. T., Chang, P. H., Chen, C. J., & Liao, L. 2011. Removal of arsenic from water using Fe-exchanged natural zeolite. *Journal of hazardous materials*, **187**(1), 318–323.
- Litter, M. I., Alarcón-Herrera, M. T., Arenas, M. J., Armienta, M. A., Avilés, M., Cáceres, R. E., ..., & Pérez-Carrera, A. 2012. Small-scale and household methods to remove arsenic from water for drinking purposes in Latin America. *Science of the Total Environment*, **429**, 107–122.
- Lizama, K. 2013. Subsurface flow constructed wetlands for the removal of arsenic and metals from contaminated water. *Thesis submitted in total fulfillment of the requirements of the degree of Doctor of Philosophy, Department of Civil Engineering, Monash University.*
- Lizama, K., Fletcher, T. D., & Sun, G. 2011a. Enhancing the removal of arsenic, boron and heavy metals in subsurface flow constructed wetlands using different supporting media. *Water Science & Technology*, **63**(11), 2612–2618.
- Lizama, K., Fletcher, T. D., & Sun, G. 2011b. Removal processes for arsenic in constructed wetlands. *Chemosphere*, **84**(8), 1032–1043.
- Lizama, K., Fletcher, T. D., & Sun, G. 2012. The effect of substrate media on the removal of arsenic, boron and iron from an acidic wastewater in planted column reactors. *Chemical Engineering Journal*, **179**, 119–130.
- Lizama, K., McCarthy, D. T., & Fletcher, T. D. 2014. The influence of media type on removal of arsenic, iron and boron from acidic wastewater in horizontal flow wetland microcosms planted with *Phragmites australis*. *Chemical Engineering Journal*, **246**, 217–228.
- Llorens, E., Obradors, J., Alarcón-Herrera, M. T., & Poch, M. 2013. Modelling of arsenic retention in constructed wetlands. *Bioresource technology*, **147**, 221–227.
- Marambio, C. S. 2006. Remoción de As y cationes usando óxidos de manganeso abióticos y biogénicos bajo diferentes condiciones de pH y fuerza iónica: potencial aplicación en el tratamiento del agua potable. *Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería, Escuela de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Chile.*
- Marchand, L., Mench, M., Jacob, D. L., & Otte, M. L. 2010. Metal and metalloid removal in constructed wetlands, with emphasis on the importance of plants and standardized measurements: a review. *Environmental pollution*, **158**(12), 3447–3461.
- McGee, L., Smith, I., Millet, M., Handley, H., & Lindsay, J. 2013. Asthenospheric control of melting processes in a monogenetic basaltic system: a case study of the Auckland Volcanic Field, New Zealand. *Journal of Petrology*, egt043.

- Morari, F., Dal Ferro, N., & Cocco, E. 2015. Municipal Wastewater Treatment with *Phragmites australis* L. and *Typha latifolia* L. for Irrigation Reuse. Boron and Heavy Metals. *Water, Air, & Soil Pollution*, **226**(3), 1–14.
- Nakwanit, S., Visoottiviseth, P., Khokiattiwong, S., & Sangchoom, W. 2011. Management of arsenic-accumulated waste from constructed wetland treatment of mountain tap-water. *Journal of hazardous materials*, **185**(2), 1081–1085.
- Postawa, A., & Hayes, C. 2013. *Best practice guide on the control of Iron and Manganese in water supply*. IWA Publishing.
- Sáez, P. B., & Rittman, B. E. 1992. Model-parameter estimation using least squares. *Water Research*, **26**(6), 789–796.
- Šiljeg, M., Foglar, L., & Gudelj, I. 2012. The removal of arsenic from water with natural and modified clinoptilolite. *Chemistry and Ecology*, **28**(1), 75–87.
- von Arnswaldt, B. V. J. 2005. *Caracterización de medios de filtración cubiertos de óxidos de manganeso para la remoción de arsénico*. Ph.D. thesis, Pontificia Universidad Católica de Chile.
- WHO. 1996. Guidelines for drinking water quality, 2nd edn, vol 2: health criteria and other supporting information, 1996 (pp 940–949) and Addendum to vol 2. 1998 (pp 281–283). *World Health Organization, Geneva*.
- WHO. 2001. Environmental health criteria 224: arsenic and arsenic compounds. *World Health Organization, Geneva*, 1–108.
- Ye, Z. H., Lin, Z. Q., Whiting, S. N., De Souza, M. P., & Terry, N. 2003. Possible use of constructed wetland to remove selenocyanate, arsenic, and boron from electric utility wastewater. *Chemosphere*, **52**(9), 1571–1579.
- Yeh, T. Y. 2008. Removal of metals in constructed wetlands: review. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, **12**(2), 96–101.
- Zurita, F., Del Toro-Sánchez, C. L., Gutierrez-Lomelí, M., Rodriguez-Sahagún, A., Castellanos-Hernandez, O. A., Ramírez-Martínez, G., & White, J. R. 2012. Preliminary study on the potential of arsenic removal by subsurface flow constructed mesocosms. *Ecological Engineering*, **47**, 101–104.

Anexos

Apéndice A

Otros resultados

A.1. Sulfato

En las Figuras A.1, A.2 y A.3 se muestra el sulfato, compuesto conservativo, que fue controlado en *batch*, columnas y humedales.

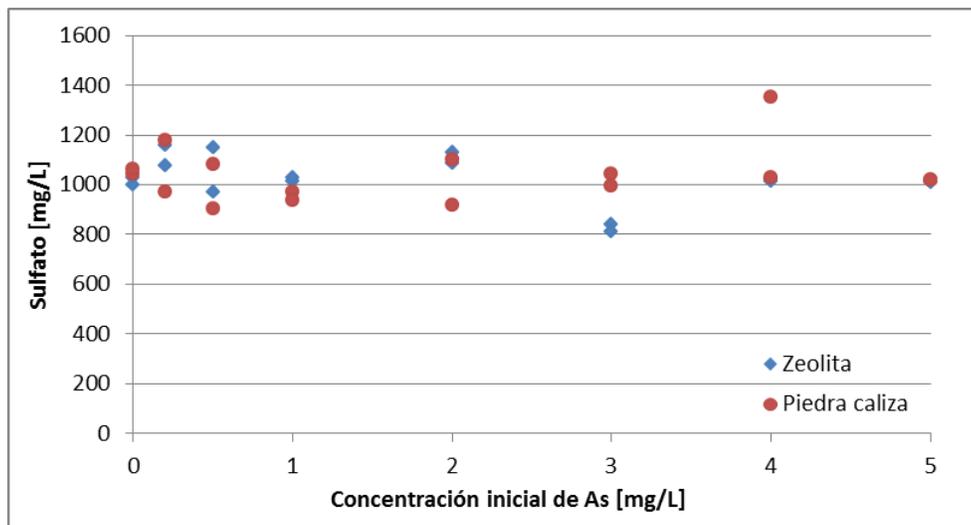


Figura A.1: Concentración de sulfato en función de la concentración inicial de As.

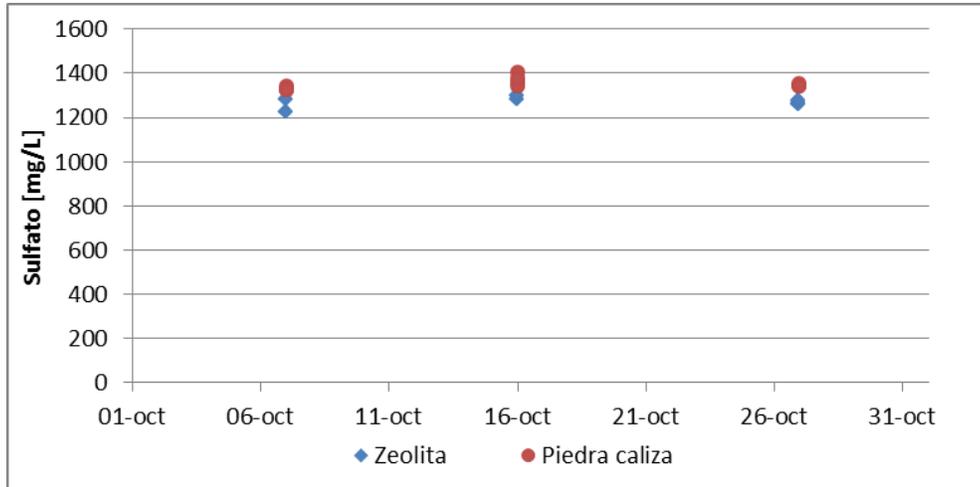


Figura A.2: Concentración de sulfato en función del tiempo en columnas.

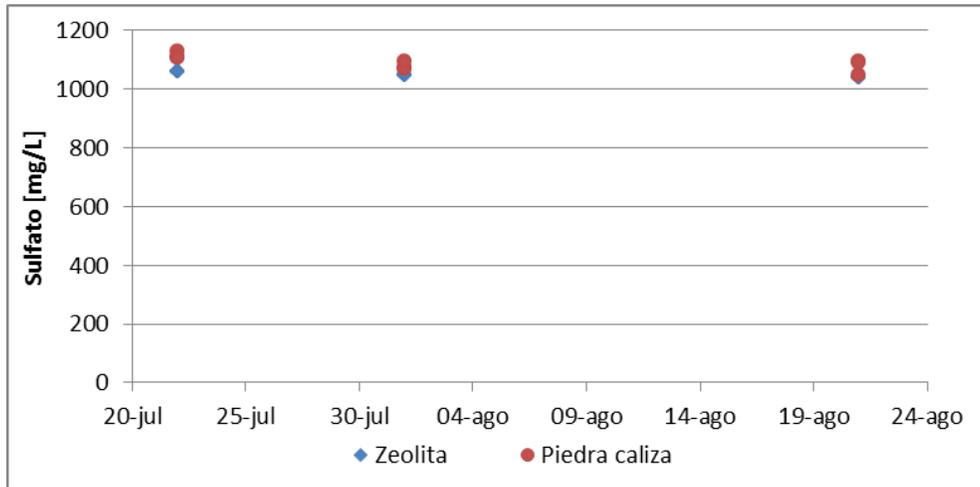


Figura A.3: Concentración de sulfato en función del tiempo en humedales.

A.2. pH en columnas

En las Figuras A.4, A.5 y A.6 se muestran las relaciones entre el pH y las concentraciones de B, Ca y Mg en los efluentes de las columnas de zeolita y piedra caliza.

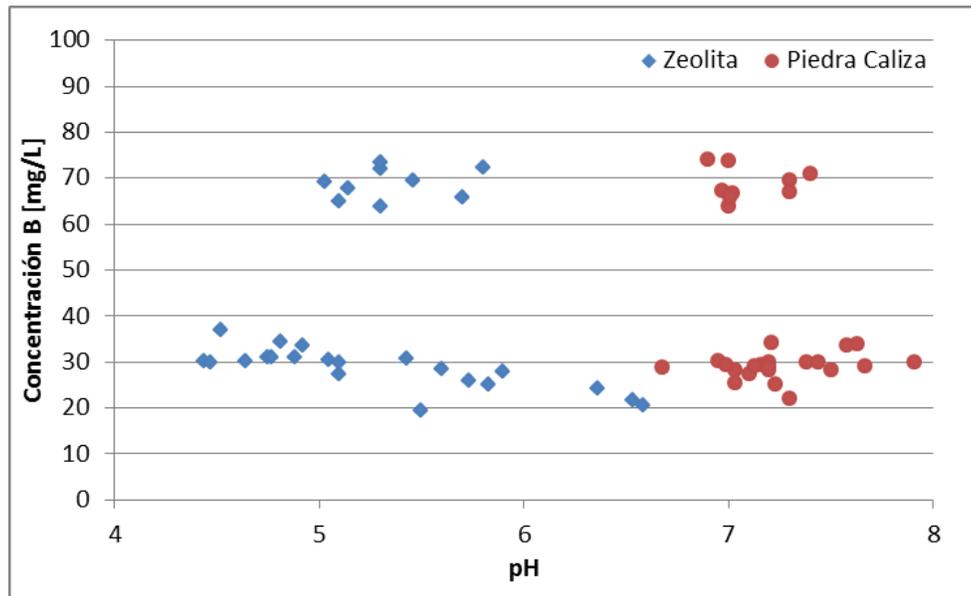


Figura A.4: Concentración de B en los efluentes de las columnas de zeolita y piedra caliza en función del pH.

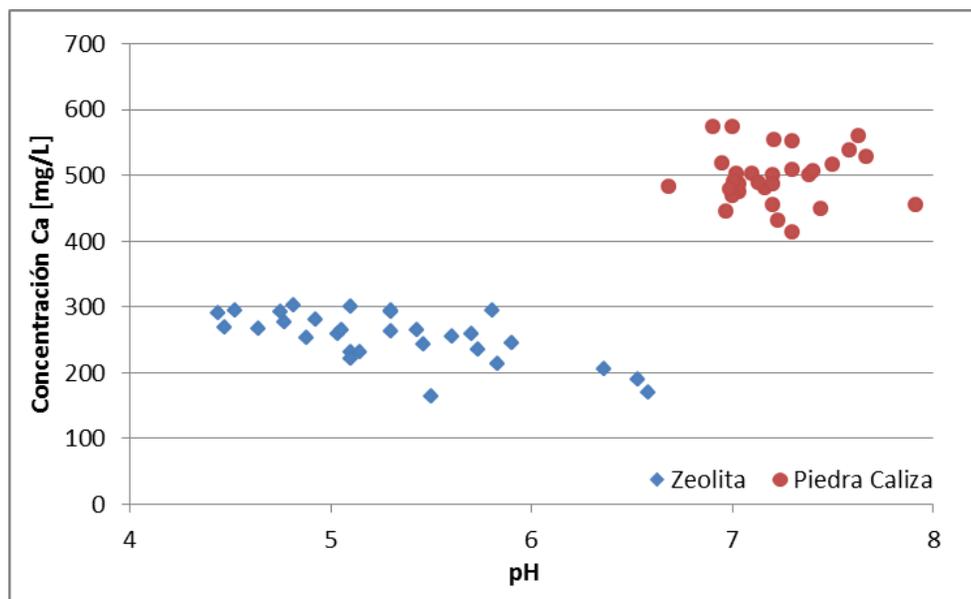


Figura A.5: Concentración de Ca en los efluentes de las en columnas de zeolita y piedra caliza en función del pH.

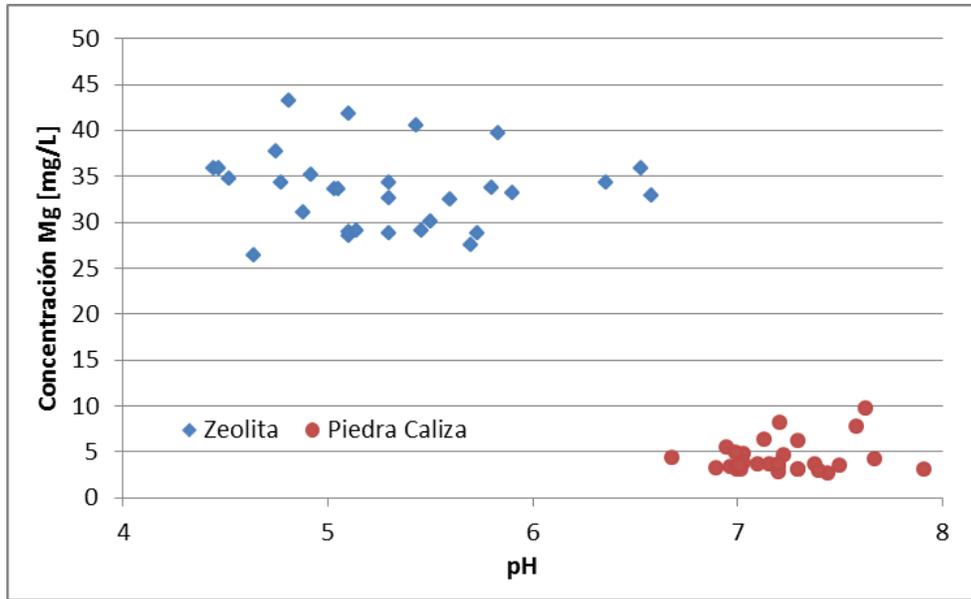


Figura A.6: Concentración de Mg en los efluentes de las en columnas de zeolita y piedra caliza en función del pH.