



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

OPTIMIZACIÓN DE LA REMOCIÓN DE BORO USANDO HUMEDALES CONSTRUIDOS
DE FLUJO SUBSUPERFICIAL: CASO DEL RÍO AZUFRE, NORTE DE CHILE

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL

CAMILA PAZ SAN MIGUEL ESPINOSA

PROFESOR GUÍA

KATHERINE LIZAMA ALLENDE

MIEMBROS DE LA COMISIÓN

CONSUELO RÁMILA GARRIDO

MARCELO OLIVARES ALVEAL

SANTIAGO CHILE

2017

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA
OPTAR AL TÍTULO DE: Ingeniera Civil.
POR: Camila Paz San Miguel Espinosa
FECHA: 04 de enero 2017
PROFESOR GUÍA: Katherine Lizama Allende

OPTIMIZACIÓN DE LA REMOCIÓN DE BORO USANDO HUMEDALES CONSTRUIDOS DE FLUJO SUBSUPERFICIAL: CASO DEL RÍO AZUFRE, NORTE DE CHILE

La contaminación de agua por boro es un problema que afecta diversas cuencas en países como Italia, China, Turquía y Chile (Türker, et al., 2016 a). En este último, existen al menos dos cuencas que presentan este problema, la del río Lluta y la del río Loa (Torres & Acevedo, 2008; Romero, et al., 2003). El principal problema, además de impedir su uso para agua potable, es que se limita su uso para riego. En esta memoria se tomará como caso de estudio el agua de uno de los afluentes al río Lluta, el río Azufre el cual contiene concentraciones promedio de 30 [mg/L] de boro.

Existen diversos métodos para remover boro del agua, sin embargo, estos son o muy costosos o no están lo suficientemente optimizados, como es el caso de los humedales construidos. A pesar de la existencia de diversos estudios sobre el uso de humedales para el tratamiento de agua contaminada con boro (Türker, et al., 2014 a; Türker, et al., 2013; Türker, et al., 2016 b; Lizama, et al., 2014), aún no se cuenta con suficiente información como para plantear un sistema efectivo.

En el presente estudio se realizan experimentos *Batch* para determinar un sustrato adecuado para la construcción de humedales para el tratamiento de agua contaminada con boro a una concentración de 30 [mg/L]. Posteriormente, se implementa un sistema de humedales construidos con sustrato de cáscara de arroz, flujo de entre 1,2 y 1,8 [mL/min], periodo de retención de 4-5 días y una concentración de boro de entrada promedio de 24 [mg/L]. Para analizar la influencia de la vegetación se construyeron tres celdas de control sin vegetación, tres plantadas con *Typha angustifolia* y tres con *Puccinellia frigida*. El objetivo de este documento es recoger la información disponible sobre el boro y el tratamiento de agua contaminadas con él. Además, resume la metodología empleada para realizar los experimentos mencionados anteriormente, para luego presentar los resultados obtenidos y permitir su análisis.

Los resultados indican que, en promedio, la remoción de boro de los humedales es de un 39,5% para los plantados con *T. angustifolia*, 35,7% para los con *P. frigida* y 40,8% para las celdas de control, esto último se atribuye a que al no existir raíces se tiene un mayor contacto con el sustrato. Los resultados en los humedales sin vegetación sugieren que el rol de las plantas en la remoción de boro es mucho menor que la del sustrato, *T. angustifolia* remueve en promedio un 1,15% del total de boro removido y *P. frigida* un 0,35%. Se concluye que el sistema es efectivo para remover boro y que el principal responsable de la remediación es el sustrato. Por otro lado, se observa una alta remoción de sulfato sobre todo en las celdas de control donde alcanza, en promedio, un 68%.

Algunas proyecciones de este trabajo son la implementación de columnas de infiltración compuestas por zeolita o piedra caliza y cáscara de arroz, para ver su potencial en la remoción de sulfato. Además, se plantea realizar un experimento parecido al aquí expuesto, pero con una densidad mayor y un tiempo de retención más elevado.

Agradecimientos

Primero que todo, quiero agradecer a mi profesora guía, Katherine Lizama, por creer en la idea, en mí y en mi trabajo, y por darme la oportunidad de hacer algo distinto. Al proyecto UInicia VID 2014 UChile por el financiamiento. A Consuelo Rámila por todo el apoyo y por siempre estar disponible para solucionar mis dudas. A Viviana Lorca, muchas gracias por toda la ayuda brindada tanto en lo referente a mi trabajo como en lo relacionado con la vida, sin tu apoyo esto hubiese sido mucho más difícil.

Agradezco a mis padres quienes siempre han creído en mí y han incentivado mi desarrollo científico desde que era una niña. A mis hermanos, quienes me han apoyado y ayudado cada vez que lo he necesitado, son una de mis razones para seguir insistiendo y terminar lo que empiezo. A mi tía Pachy y mi primo Ignacio, los quiero muchísimo y agradezco que sean parte de mi vida. A Isaías, gracias por todo, por contenerme y aguantarme, sin ti no estaría completando esta etapa, has sido parte fundamental de mi vida estos últimos años y espero lo sigas siendo.

A mis amigas, Sole, Silvia, Pazy, Di, Danu, Mari, Caro y Cami, quienes han estado a mi lado a pesar de todo y contra todo pronóstico desde que éramos unas adolescentes pernas. Estos casi 15 años de amistad han significado mucho para mí, se han convertido en mi familia, espero sigamos juntas aun cuando nuestros caminos se separen. Gracias también a los aperrados, al Gato y al Lucas por tantas alegrías y tantos años compartidos.

A mis amigos de la U, Sewa, Emilio, Vale, Huaso y Yerko, por haber estado ahí en momentos trascendentales y seguir ahí aun cuando yo me alejaba. La vida nos ha llevado por caminos separados, pero tengo fe en que nos volveremos a juntar. Agradezco también al Pancho, gracias por acompañarme, consolarme, escucharme, por compartir y crecer juntos. A la 339, por ser tan motivados y alegrar los días más estresantes. A los Cibilis, Coni, Sol y Feña, gracias por compartir este tiempo conmigo, por conocernos y adoptarme como parte de su generación.

A personas que por un u otra razón han dejado una huella en mi vida y me han hecho ser quien soy: Consuelo C., Perla L, Danilo Q, al Alfredo, a la Tuti, a la profe Adriana, a la profe Ana Rubio y al profe Moisés.

Finalmente agradezco a todas esas personas que han pasado por mi vida y la han hecho más bella, a Jacqueline, a la tía Isabel, a los guardias de civil, a la tía de bienestar, a Hugo del gimnasio, Cristián, Otu, Max, las chicas de voley, a Lilly, Pablo y Débora.

Tabla de contenido

Capítulo 1 Introducción	1
1.1 Motivación.....	1
1.2 Objetivos.....	2
1.2.1 General	2
1.2.2 Específicos	2
1.3 Estructura.....	2
Capítulo 2 . Revisión Bibliográfica	3
2.1 Boro en el agua y su toxicidad	3
2.2 Ocurrencia en Chile	5
2.2.1 Caso de estudio: río Azufre.....	5
2.3 Tecnologías de remoción de boro.....	7
2.3.1 Tecnologías convencionales.....	7
2.3.2 Tecnologías naturales: Humedales Construidos	8
2.4 Humedales Construidos para la remoción de boro.....	10
2.4.1 Tipo de flujo.....	11
2.4.2 Mecanismos de remoción de boro en humedales.....	11
2.4.3 Sustrato.....	11
2.4.4 Vegetación.....	13
2.4.5 Operación	13
2.5 Relación entre experimentos <i>Batch</i> y Remoción en humedales.....	16
2.6 Suelos con deficiencia de Boro	16
2.7 Conclusiones.....	17
Capítulo 3 Materiales y métodos	18
3.1 Caracterización de los sustratos a utilizar.....	18
3.1.1 Cáscara de arroz	18
3.1.2 Turba	19
3.2 Formulación y preparación del agua sintética	20
3.2.1 Fórmula	20
3.2.2 Preparación.....	21
3.3 Experimentos tipo <i>Batch</i>	22
3.3.1 Cinética.....	23
3.3.2 Isotermas de Adsorción.....	24
3.4 Experimento de porosidad	25
3.5 Construcción y operación de humedales	26

3.5.1	Vegetación.....	26
3.5.2	Construcción de humedales.....	29
3.5.3	Instalación experimental	30
3.5.4	Agua Sintética	31
3.5.5	Operación	34
3.6	Muestreo y análisis	35
3.6.1	Experimentos <i>Batch</i>	35
3.6.2	Humedales.....	36
Capítulo 4 Resultados y discusión.....		37
4.1	Experimentos <i>Batch</i>	37
4.1.1	Cinética.....	37
4.1.2	Isoterma de Adsorción	40
4.2	Humedales	43
4.2.1	Experimentos de porosidad	43
4.2.2	Evapotranspiración.....	43
4.2.3	Remoción de boro	47
4.2.4	Remoción de Sulfato	53
4.2.5	Cambios de parámetros in-situ.....	58
4.2.6	Condiciones finales y observaciones.....	61
Capítulo 5 Conclusiones y Proyecciones.....		64
5.1	Conclusiones.....	64
5.2	Proyecciones.....	66
Bibliografía.....		68
Anexo A.....		73
Anexo B.....		74
Anexo C.....		76
Anexo D.		79
Anexo E.		82
Anexo F.		84
Anexo G.		85

Índice de Tablas

Tabla 1. Concentraciones límite de boro en el agua potable en distintos países.....	4
Tabla 2. Concentraciones límite de boro en el agua para el riego.....	5
Tabla 3. Concentraciones de boro en el agua de riego, valle del Lluta (Torres & Acevedo, 2008).	5
Tabla 4. Concentraciones promedio de los elementos presentes en el agua del río Azufre.....	6
Tabla 5. Tecnologías convencionales para la remoción de Boro Adaptado de (Xu & Jiang, 2008; Wolska & Bryjak, 2012; Wang, et al., 2014).....	7
Tabla 6. Capacidad de adsorción de distintos sustratos analizados en ensayos Batch.....	12
Tabla 7. Factores de translocación y bioconcentración en experimentos conducidos con distintas especies.....	13
Tabla 8. Resumen de humedales construidos para la remoción de boro, su diseño, dosis de boro y porcentaje de remoción.....	15
Tabla 9. Concentraciones de elementos inorgánicos en el exudado de la cáscara de arroz. (Chockalingam & Subramanian, 2006).....	18
Tabla 10. Concentraciones teóricas del exudado de arroz en el A. sintética de este experimento.	19
Tabla 11. Componentes inorgánicos de la turba (Sonneveld & Voogt, 2009).....	19
Tabla 12. Concentraciones de contaminantes en el agua sintética a utilizar.....	20
Tabla 13. Reactivos utilizados para preparar 1 [L] de agua sintética.....	21
Tabla 14. Configuraciones experimento de cinética. θ = tiempo de retención.....	23
Tabla 15. Condiciones iniciales de los humedales.....	27
Tabla 16. Concentraciones de elementos en el agua potable relevantes a este estudio.....	32
Tabla 17. Concentraciones de elementos a agregar para alcanzar las concentraciones objetivo de la Tabla 12.....	33
Tabla 18. Reactivos y soluciones utilizadas para preparar el agua sintética.....	33
Tabla 19. Resumen volúmenes para cada celda entre muestreos.....	44
Tabla 20. Fechas de muestreos.....	45
Tabla 21. Masas de entrada y salida totales de boro y remoción por celda.....	48
Tabla 22. Concentraciones naturales de boro en el tejido seco de las plantas.....	50
Tabla 23. Masa de boro absorbida por las plantas en cada humedal al término de este estudio...	51
Tabla 24. Concentraciones de Oxígeno Disuelto promedio de los últimos 2 muestreos. Datos fueron tomados luego de la re-oxigenación del efluente.....	56

Tabla 25. Porcentajes de remoción de boro según cada mecanismo.....	65
Tabla 26. Porcentaje de remoción de sulfato según mecanismo.	65
Tabla 27. Series de caudales para cada humedal.....	74
Tabla 28. Evapotranspiración potencial para cada periodo de muestreo	81
Tabla 29. Mediciones para cada celda en cada muestreo	82
Tabla 30. Promedios de remoción en cada celda y desviación estándar.	84
Tabla 31. Masa de boro absorbida por las plantas en distintas secciones, separados en las raíces y hojas.....	85

Índice de Figuras

Figura 1. Especiación del ácido bórico entre pH 7 y 11	3
Figura 2. Ubicación geográfica del Río Azufre. Fuente: Google Earth.	6
Figura 3. Humedal construido de flujo superficial (Kadlec & Wallace, 2009).....	9
Figura 4. Humedal construido de flujo vertical (Kadlec & Wallace, 2009).....	9
Figura 5. Humedal construido de flujo horizontal sub-superficial (Kadlec & Wallace, 2009).....	10
Figura 6. Mecanismos de remoción de boro en humedales.....	11
Figura 7. Derecha: Envase sedimentador. Izquierda: Receptáculo para la fase líquida.	22
Figura 8. Set conformado por 7 envases. 3 con turba, 3 con cáscara de arroz y 1 blanco	24
Figura 9. Diseño de un invernadero para resguardar <i>P. frigida</i> del frío.	27
Figura 10. De izquierda a derecha la condición inicial del humedal <i>Puccinellia</i> 1 (P1), <i>Puccinellia</i> 2 (P2) y <i>Puccinellia</i> 3 (P3). Dentro de los círculos hay plantas que por la escala no se aprecian.	28
Figura 11. De izquierda a derecha la condición inicial de los humedales <i>Typha</i> 1 (T1), <i>Typha</i> 2 (T2), <i>Typha</i> 3 (T3).....	28
Figura 12. Caja del humedal construido.....	29
Figura 13. Distribuidor de caudal. Cuenta con 2 entradas y 9 salidas, 1 para cada humedal.....	30
Figura 14. Instalación experimental. 1.- Bomba. 2.- Estanque acumulador. 3.- Distribuidor. 4.- Estanque sedimentador	31
Figura 15. Concentración de boro final para distintos tiempos de contacto en reactores Batch (concentración inicial de boro = 30 [mg/L]). Cada punto representa un reactor independiente con una concentración de medio de 5 g/L, T= 30° C.....	37
Figura 16. Concentración de sulfato para distintos tiempos de contacto Cada punto representa un reactor independiente con una concentración de medio de 5 g/L, T= 30° C.....	38
Figura 17. pH para distintos tiempos de contacto. Se mantienen condiciones anteriores.....	39
Figura 18. CE promedio para distintos tiempos de contacto. Se mantienen condiciones anteriores.	40
Figura 19. Remoción de boro por gramo de cáscara de arroz en el tiempo. [B] = 30 [mg/L]	41
Figura 20. Isotherma de adsorción. Los puntos representan a cada reactor, mientras que la recta es el ajuste de la Isotherma ($R^2=0,755$). Experimentos realizados con 5 [g/L] de medio, a 30 [°C] y 200 [rpm].	42
Figura 21. Evapotranspiración promedio y desviación diaria medida en el sistema de humedales.	45

Figura 22. Evapotranspiración observada promedio (humedales) y evaporación teórica (FAO) .	46
Figura 23. Remoción de boro promedio y desviación por celda para todas las mediciones n=7. Datos detallados en Anexo 6.	48
Figura 24. Masa de entrada de boro y remoción para cada set de humedales en cada periodo. ...	49
Figura 25. Efecto de la concentración de boro en la remoción	50
Figura 26. Relación entre la remoción de boro y sulfato para cada celda en cada muestreo. Se presentan los valores de R ² de la regresión lineal de los datos.....	51
Figura 27. Concentración equivalente de sulfato para cada humedal en cada muestreo y para el agua de entrada.	53
Figura 28. Remoción mínima, máxima y promedio de sulfato para cada tipo de celda y para todos los muestreos.	54
Figura 29. Concentración de calcio necesaria para la precipitación de sulfato en los humedales. Cada punto corresponde a una medición en una celda y en un muestreo particular. La línea roja representa el calcio afluente (138 [mg/L])	54
Figura 30. Potencial Redox promedio a la entrada y a la salida de las celdas. Valores tomados luego de la re-oxigenación del efluente, por lo que es solo un indicador.	55
Figura 31. Líneas de flujo a la salida de un humedal (en azul) y zona que se sugiere tiene un flujo casi nulo.....	57
Figura 32. CE equivalente de las celdas	59
Figura 33. pH del efluente de los humedales plantados y del control. Parte a) celdas con <i>P. frigida</i> , b) celdas de control y c) humedales plantados con <i>T. angustifolia</i>	60
Figura 34. Celdas plantadas con <i>Puccinellia frigida</i> al término del experimento.	61
Figura 35. Celdas plantadas con <i>Typha angustifolia</i> al término del experimento.....	62
Figura 36. Grava y cáscara de arroz con precipitado blanco. La figura de la izquierda se presenta en todos los humedales, mientras que la segunda pertenece a una celda de control.	63
Figura 37. Precipitado negro adherido a la cáscara de arroz. Esto se observó en todas las celdas.	63
Figura 38. Análisis agua de toma experimento realizado por ANAM el 17.12.2014	73
Figura 39. Volúmenes de entrada y salida celdas plantadas con <i>Puccinellia frigida</i> y caudales correspondientes.	76
Figura 40. Volúmenes de entrada y salida celdas de control y caudales correspondientes.....	77

Figura 41. Volúmenes de entrada y salida celdas con <i>Typha angustifolia</i> y caudales correspondientes.	78
Figura 42. Evapotranspiración para cada tipo de celda en cada muestreo más evapotranspiración calculada. (a) <i>Puccinellia frigida</i> ; b) Control; c) <i>Typha angustifolia</i>).....	80
Figura 43. Concentraciones de boro equivalente para cada celda y cada muestreo.	84

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1 MOTIVACIÓN

Los humedales construidos son una tecnología costo-efectiva y amigable con el medio ambiente, utilizada en el tratamiento de aguas contaminadas con diversas especies, ya sean efluentes de minas, desechos orgánicos o aguas que naturalmente contienen elevados porcentajes de elementos peligrosos para la salud humana, animal y/o vegetal. Hoy en día, dicha tecnología ha sido implementada a nivel mundial y se estima que hay más de 100.000 humedales construidos en funcionamiento alrededor del mundo (Zhi & Ji, 2012).

Los humedales construidos han sido ampliamente estudiados debido a su versatilidad y capacidad para remover una variedad de contaminantes. Esto se atribuye a la posibilidad de modificar los parámetros de diseño y/u operación del sistema, como el sustrato, la vegetación, el tiempo de retención hidráulico y el tipo de flujo. Según éste último criterio se clasifican en: flujo libre superficial, horizontal sub-superficial y vertical (Kadlec & Wallace, 2009).

A pesar de la gran cantidad de estudios en humedales construidos para el tratamiento de aguas contaminadas con diversos metales y metaloides tales como arsénico y fierro, la remoción de boro sigue siendo un desafío (Lizama, et al., 2014). Este contaminante es de interés debido a que altas concentraciones en el agua de riego pueden significar la muerte de las especies, concentraciones mayores a 3 [mg/L] se consideran mortales (FAO, 1988). No se ha determinado su toxicidad en humanos, sin embargo, organismos internacionales recomiendan límites iguales a 0,5 [mg/L] (EPA, 2004) y 2,4 [mg/L] (OMS, 2009), para el agua de consumo humano.

Se han hecho algunas revisiones sobre la remoción de boro en humedales, las que concluyen que aún no hay suficiente información sobre los mecanismos de remoción del metaloide (Türker, et al., 2014). Sin embargo, se sabe que los principales son la adsorción en un medio orgánico (Jalali, et al., 2015) y la retención en la vegetación (Türker, et al., 2013). Por otra parte, recientemente se ha descubierto que existe en Chile una planta hiperacumuladora de boro, *P. frigida* (Rámila, et al., 2015), lo que abre nuevas opciones en el tratamiento de aguas contaminadas con boro.

En el norte de Chile, este tipo de tecnologías podría permitir la diversificación de la agricultura con la recuperación de las aguas para riego de una mayor variedad de especies. Por ejemplo, podría ser aplicable al río Lluta en la XV Región de Arica y Parinacota, al cual son afluentes el río Azufre y el río Colpitas, que contienen concentraciones del orden de 3,5 [mg/L] de arsénico y 30 [mg/L] boro (Torres & Acevedo, 2008).

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 GENERAL

Esta memoria tiene como objetivo optimizar la remoción de boro (B) en humedales construidos de flujo sub-superficial horizontal, de un agua sintética afluyente similar a la del río Azufre, previamente tratada para cumplir con la norma chilena para agua de riego (NCh1.333).

1.2.2 ESPECÍFICOS

El trabajo tiene cuatro objetivos específicos que se irán desarrollando en el siguiente orden:

- OE1. Identificar el sustrato más apropiado para la remoción de boro en humedales construidos.
- OE2. Cuantificar la remoción máxima en el sustrato escogido de manera aislada en reactores *Batch*.
- OE3. Identificar los mecanismos de remoción presentes en los humedales y ponderar la importancia de cada uno.
- OE4. Cuantificación de la eficiencia del sistema y concluir sobre sus características.

1.3 ESTRUCTURA

La memoria consta de cinco capítulos, el segundo corresponde a la revisión bibliográfica cuyo objetivo es recoger toda la información disponible sobre el boro, sus métodos de remoción y el uso de humedales construidos en el tratamiento de aguas contaminadas con este metaloide. En el tercer capítulo se presenta la metodología a utilizar en el trabajo experimental, describiendo cada uno de los experimentos realizados. En el cuarto capítulo se presentan, analizan y discuten los resultados de ambos experimentos: *Batch* y humedales construidos. Finalmente, en el capítulo 5 se presentan las conclusiones del trabajo y se sugieren algunas recomendaciones para futuros estudios.

Capítulo 2 .

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En la presente sección se detallan las principales características del boro y su toxicidad. Además, se reportan los métodos de remoción existentes, tanto convencionales como naturales para finalmente enfocar el estudio en los humedales construidos. Se describe dicha tecnología y el sistema de humedales a investigar en esta memoria, para lo cual se analizaron los sustratos y vegetación utilizados en investigaciones anteriores, con el fin de identificar los que potencialmente maximizarían la remoción de boro.

2.1 BORO EN EL AGUA Y SU TOXICIDAD

El boro es un metaloide de número atómico 5 y perteneciente al grupo IIIA de la tabla periódica. En la naturaleza es encontrado en forma de ácido bórico, borato o en minerales del tipo borosilicatos. En el agua, se encuentra como ácido bórico, y se comporta como un ácido débil, aceptando un ion hidroxilo de acuerdo a la siguiente reacción:

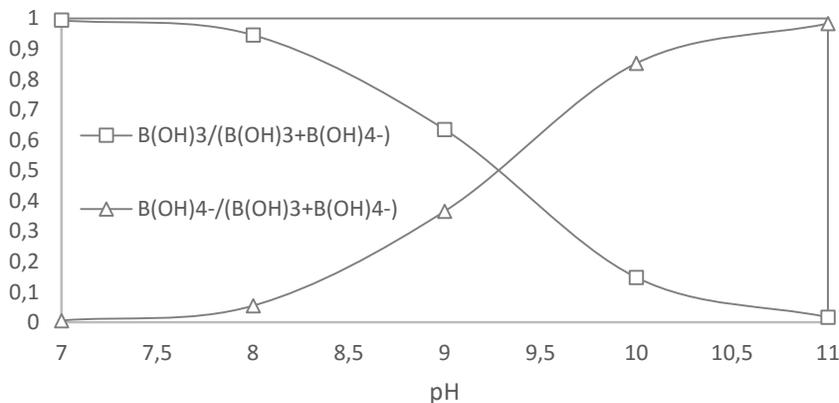
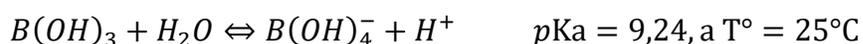


Figura 1. Especiación del ácido bórico entre pH 7 y 11

La disociación del ácido bórico en función del pH se observa en la Figura 1: sobre 9,24 predomina el anión $B(OH)_4^-$, mientras que bajo dicho valor predomina la forma neutra $B(OH)_3$ (Parks & Edwards, 2005). Lo anterior es de especial importancia cuando se habla sobre los mecanismos de remoción de boro en el agua.

El boro es un micronutriente esencial para la flora y la fauna. Sin embargo, existe poca sensibilidad entre los niveles tolerables y los tóxicos, por lo que variaciones pequeñas de su concentración en el agua pueden resultar en problemas para los cultivos y seres vivos (Kot, 2009).

En el caso de la vegetación, la concentración de boro tolerable es muy variable entre una y otra especie. Mientras algunas perecen a bajas concentraciones, otras son capaces de sobrevivir en suelos saturados de este elemento. Según la FAO (1988), Organización de las Naciones Unidas para la alimentación y la agricultura, concentraciones sobre 3 [mg/L] en el agua de riego se consideran tóxicas para la vegetación. La intoxicación por este metaloide comienza con la pérdida progresiva del color de las hojas, la muerte del tejido viene seguida de la caída de los lóbulos y la pérdida de la capacidad fotosintética, derivando eventualmente en la muerte de la planta (Lovatt & Dugger, 1984).

En el caso de los animales, existe evidencia experimental con ratas que sugiere que altas concentraciones de boro ingeridas por vía oral, podrían producir daños en el aparato reproductivo masculino disminuyendo la fertilidad (Field, et al., 1989). Además, se reportaron efectos sobre el desarrollo embrionario que incluyen: mortalidad prenatal, reducción en el peso del feto y problemas en el desarrollo del sistema nervioso y cardiovascular (Price, et al., 1996).

La exposición al boro también se ha asociado a riesgos para la salud humana, sin embargo, no se dispone de evidencia de genotoxicidad o de carcinogenicidad (DGA, 2008). De manera preventiva la EPA, agencia de protección ambiental de Estados Unidos, recomienda un límite de 0,5 [mg/L] para el agua de consumo humano (EPA, 2004), mientras que la Organización Mundial de la Salud propone un límite de 2,4 [mg/L] teniendo en cuenta lo poco efectivo de los métodos convencionales de tratamiento en la remoción de boro (OMS, 2009). En la Tabla 1, se muestran los límites para agua potable para distintos países, en Chile –según NCh409-, no existe una regulación sobre dicho parámetro.

Tabla 1. Concentraciones límite de boro en el agua potable en distintos países

País	Boro [mg/L]	Fuente
Canadá	5,0	(Parks & Edwards, 2005)
Unión Europea	1,0	(Parks & Edwards, 2005)
Nueva Zelanda	1,4	(Parks & Edwards, 2005)
Chile	-	Nch 409
Uruguay	0,5	(OSE, 2006)

Por otro lado, existen también valores máximos de boro para el agua destinada al riego, uso para el cual sí se impone un límite en la normativa chilena (NCh1333). En la Tabla 2 se muestran los valores máximos permitidos tanto en Chile como en otros países. Por su parte la EPA propone un límite de 0,75 [mg/L] (EPA, 2012).

Tabla 2. Concentraciones límite de boro en el agua para el riego

País	Boro [mg/L]	Fuente
Chile	0,75	NCh1333
Australia	0,5	(Australia and NZ, 2000)
Uruguay	0,5	(MVOTMA, 2012)
Unión Europea	1	(Weinthal, et al., 2005)

2.2 OCURRENCIA EN CHILE

El río Lluta, ubicado en la XV Región de Arica y Parinacota, contiene altas concentraciones de arsénico, hierro y boro de forma natural. Lo anterior afecta de forma directa la disponibilidad hídrica de la región y limita la diversificación de los sistemas productivos agrícolas. En la Tabla 3 se presentan las concentraciones promedio del agua de riego proveniente del río Lluta en tres partes distintas del valle. De acuerdo a Torres & Acevedo, (2008) “se considera parte alta desde el inicio de la zona de riego, sector Tocontasi, hasta Molinos, parte media entre Molinos y Rosario y parte baja, desde Rosario a Desembocadura”.

Tabla 3. Concentraciones de boro en el agua de riego, valle del Lluta (Torres & Acevedo, 2008).

Parámetro	Parte alta	Parte media	Parte baja
pH	7,89	7,79	8,16
CE* [mS/cm]	2,2	3,22	5,5
Boro [ppm]	12,43	13,46	16

* CE= CE

Las concentraciones de boro en el río Lluta provienen de sus afluentes, principalmente del río Azufre que contiene elevadas concentraciones de arsénico, fierro y boro entre otros (Lizama, et al., 2014); y del río Colpitas, que representa la mayor fuente de boro y una importante fuente de arsénico (Rámila, et al., 2015).

Por otro lado, el río Loa, contiene altas concentraciones de arsénico y boro, en torno a 1,4 y 21 [mg/L] respectivamente. Dicho curso de agua representa la fuente hídrica principal de la región de Antofagasta (Romero, et al., 2003).

2.2.1 CASO DE ESTUDIO: RÍO AZUFRE

El río Azufre es un afluente al río Lluta, su principal característica son sus altos niveles de arsénico, fierro y boro, entre otros, que son fuente importante de las altas concentraciones de los mismos en el agua de riego en el valle del Lluta. En la Figura 2, se puede observar la ubicación geográfica del río.



Figura 2. Ubicación geográfica del Río Azufre. Fuente: Google Earth.

En la Tabla 4 se presentan las concentraciones de los constituyentes del agua del río. Estos valores se obtuvieron a partir de información histórica de mediciones en el río Azufre (DGA, 2008; Leiva, et al., 2014). Cabe destacar que, en promedio, el pH del agua es igual a 1,6 y la CE es de 17 [mS/cm].

Tabla 4. Concentraciones promedio de los elementos presentes en el agua del río Azufre

Parámetro	[mg/L]
Aluminio (Al)	60
Arsénico (As)	3,5
Boro total (B)	30
Calcio (Ca)	265
Cloruro (Cl ⁻)	1200
Hierro total (Fe)	100
Magnesio total (Mg)	125
Manganeso total (Mn)	12
Plomo total (Pb)	1,5
Potasio (K)	70
Sodio (Na)	350
Sulfato (SO ₄ ²⁻)	4000
Zinc total (Zn)	13

2.3 TECNOLOGÍAS DE REMOCIÓN DE BORO

Existen distintos sistemas para remover boro de las aguas que poseen altas concentraciones de éste, las que se pueden clasificar como convencionales o naturales. Los primeros son, por lo general, más costosos, pero poseen una alta eficiencia; mientras que los segundos son más costo-efectivos, pero aún no han sido suficientemente investigados.

2.3.1 TECNOLOGÍAS CONVENCIONALES

En la Tabla 5 se resumen los principales métodos convencionales para la remoción de boro de las aguas, además se incluyen los principales ventajas y desventajas de cada uno.

Tabla 5. Tecnologías convencionales para la remoción de Boro Adaptado de (Xu & Jiang, 2008; Wolska & Bryjak, 2012; Wang, et al., 2014)

Tecnología		Características
Precipitación química	Cal Sales metálicas Alúmina-Cal Alcohol de polivinilo Ác. hidrocarboxílico Dioxima orgánica	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Alta dependencia del pH del agua. ▪ Se necesitan altas dosis de químicos para la remoción eficiente. ▪ Se generan grandes cantidades de lodos. ▪ Puede conllevar importantes costos operativos.
Tecnología		Características
Adsorción con carbón activado	Sin impregnar Impregnado con ác. tartárico Impregnado con ác. cítrico Impregnado con manitol	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Posee baja eficiencia de remoción si se utiliza solo. ▪ Se debe limpiar una vez saturado. ▪ Por lo anterior es una tecnología costosa.
Extracción líquido-líquido	Compuesto polihidroxilado	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Remoción por complexación. Se debe usar otro método para separar el boro complexado del agua.
Resina de complexación	Amberlita IRA-743 BSR1 Purolite S-108 Diaion CRB 03 Materiales naturales	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Disminuye su eficiencia si aumenta el flujo de agua. ▪ Se debe tratar antes de reusar ▪ Hasta 93%-98% de remoción
Resinas de soporte de polímero		<ul style="list-style-type: none"> ▪ Algunas deben ser impregnadas de otros elementos para mejorar su eficiencia. ▪ Los costos son bastante altos.
Osmosis inversa	Membrana de manitol Membrana de fructosa Membrana de ácido tartárico Membrana de catecol Membrana de algodón soluble	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Baja eficiencia energética ▪ Debe usarse en múltiples etapas, a veces con pH distinto para cada una. ▪ Por lo general, proceso debe partir con pH 10 o 11 ▪ Se desecha mucha agua en el proceso. ▪ Más costoso que intercambio iónico.

Tecnología		Características
Electrodialisis	Membrana heterogénea Membrana homogénea Membrana iónica	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Para grandes concentraciones debe usarse un condicionante.
Electrocoagulación	Electrodos Fe, Al, Zn	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Más económico que la coagulación simple. ▪ Puede remover boro a bajo pH. ▪ Uso de varias sustancias químicas.
Hidróxidos de doble capa Mg/Al	Hidrocalcitas	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Se debe mantener un pH alto ≈ 10 ▪ Deben regenerarse para aumentar su vida útil.
	Hidrocalumitas	
Adsorción a arcillas		<ul style="list-style-type: none"> ▪ Baja remoción
Hidróxidos metálicos		<ul style="list-style-type: none"> ▪ Baja resistencia mecánica, por lo que no pueden usarse a gran escala.
Método PEUF	Complexación en polímeros solubles seguido de ultrafiltración	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Alta eficiencia y cinética rápida. ▪ Alto costo ▪ Degradación de la membrana ▪ Problemas con la regeneración de los polímeros.
Método AMF	Sorbentes microesféricos combinados con membranas de microfiltración.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Costo depende del tamaño de las partículas. ▪ Partículas podrían dañar la membrana. ▪ Inestabilidad en la sorción en los ciclos posteriores al primero.
Otros	Diálisis de Donan Deionización capacitiva Destilación de contacto directo de membrana Microondas hidrotermales	

2.3.2 TECNOLOGÍAS NATURALES: HUMEDALES CONSTRUIDOS

Las tecnologías naturales se distinguen de las convencionales principalmente debido a su fuente de energía. En las tecnologías convencionales se debe aplicar energía externa al sistema, mientras que en las naturales la fuente de energía es intrínseca al mismo. Un ejemplo de estas últimas son los humedales construidos.

Los humedales son áreas que debido a su ubicación geográfica pasan gran parte del año inundadas, permitiendo el desarrollo de una flora particular capaz de crecer en suelos saturados y con poca disponibilidad de algunos elementos esenciales, como el oxígeno. Lo anterior los transforma en ecosistemas altamente productivos, cuya combinación particular de suelo, agua, microorganismos y vegetación, les otorga la capacidad de remover una gran parte de los contaminantes presentes en el agua (Kadlec & Wallace, 2009).

Los humedales construidos replican los procesos presentes en la naturaleza con el propósito de remover algún contaminante objetivo, lo que se logra mediante un diseño que considera tres parámetros fundamentales: tipo de flujo, sustrato y vegetación. Se debe tener en cuenta que una de las grandes limitantes de los sistemas naturales en general es la pérdida de agua por evapotranspiración y el mayor espacio que requieren para efectuar la remoción (Kadlec & Wallace, 2009)

Los humedales se clasifican según tipo de flujo en:

- Superficial (FWS, Figura 3), donde el agua escurre libremente sobre la superficie y dentro del sustrato.
- Flujo vertical (VF, Figura 4), en el cual el flujo va desde la superficie del humedal hasta su base.
- Horizontal sub-superficial (HSSF, Figura 5), el que consiste en un flujo bajo la superficie del sustrato de forma horizontal.

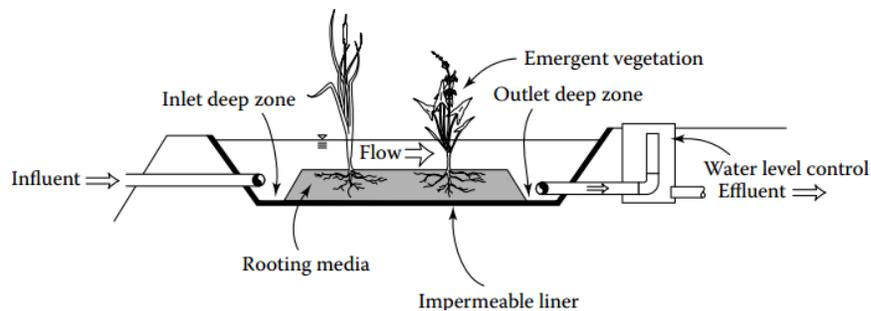


Figura 3. Humedal construido de flujo superficial (Kadlec & Wallace, 2009).

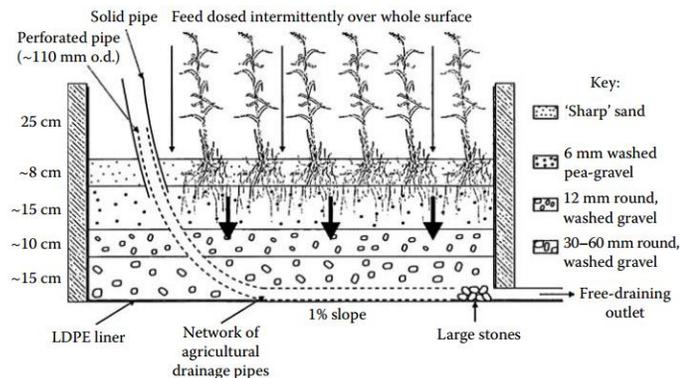


Figura 4. Humedal construido de flujo vertical (Kadlec & Wallace, 2009).

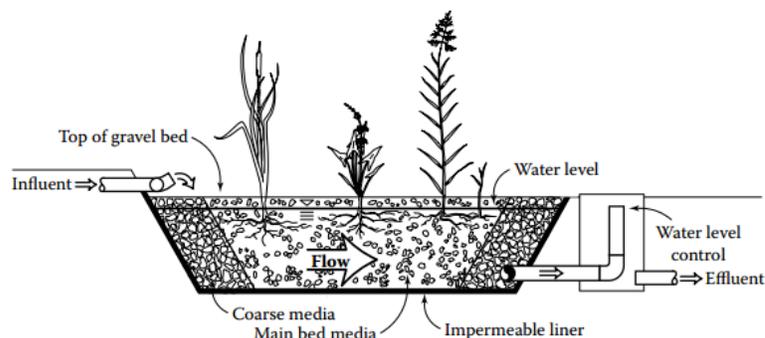


Figura 5. Humedal construido de flujo horizontal sub-superficial (Kadlec & Wallace, 2009).

El sustrato es el medio de soporte del humedal, es decir es donde está plantada la vegetación. Éste juega un rol fundamental en la remoción de algunos contaminantes pudiendo ser más útil, dependiendo del contaminante, utilizar un medio orgánico o uno inorgánico. Los más utilizados son la grava y la arena, independiente del contaminante a remover.

Para elegir la especie de planta a utilizar en un humedal se deben tener en cuenta diversos factores tales como: la composición y pH del agua a tratar, el clima y ubicación del lugar donde se implementará el sistema y la adaptabilidad de la planta. Por ejemplo, *Phragmites australis* que es una de las especies más utilizadas en humedales construidos, está presente en casi todo el mundo, puede sobrevivir en suelos saturados y es bastante resistente a la sequía (Reed, et al., 1995).

Los humedales permiten el desarrollo de una diversidad de microorganismos distintos, entre ellos bacterias y hongos. Las primeras son responsables de la remoción de contaminantes del agua en los sistemas de tratamiento, tanto convencionales como no convencionales y son de especial importancia en la remoción de metales y sulfato. Mientras que los hongos son importantes porque reciclan una parte importante del carbono y otros nutrientes, que luego serán utilizados por la vegetación o las bacterias (Kadlec & Knight, 1996).

2.4 HUMEDALES CONSTRUIDOS PARA LA REMOCIÓN DE BORO

Hasta ahora, muchos autores han documentado la remoción efectiva de varios contaminantes en humedales construidos, incluyendo metales y metaloides. Sin embargo, los procesos de remoción de boro en los humedales aún no han sido comprendidos, principalmente debido a que la química de este metaloide difiere bastante de la de otros elementos (Türker, et al., 2014 a). A continuación, se resumen las características de los humedales construidos para la remoción de boro y otros sistemas relevantes para la definición de los parámetros de diseño de los humedales.

2.4.1 MECANISMOS DE REMOCIÓN DE BORO EN HUMEDALES

A continuación, se plantea un modelo conceptual de los mecanismos de remoción presentes en humedales construidos para remoción de boro. Lo que sigue es una adaptación de lo expuesto por Lizama (2013).

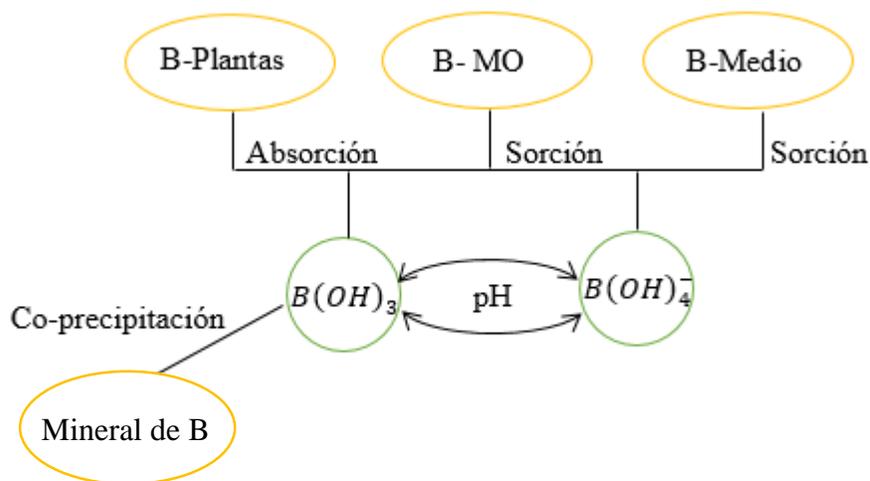


Figura 6. Mecanismos de remoción de boro en humedales

2.4.2 TIPO DE FLUJO

De acuerdo a Türker (2014), quien recopiló la información disponible a la fecha sobre la remoción de boro en humedales construidos, la mayoría de los estudios son en humedales de flujo sub-superficial horizontal, mientras que aún no se ha probado la eficiencia de los sistemas con flujo superficial, vertical o híbridos.

2.4.3 SUSTRATO

A la fecha, se han llevado a cabo numerosos experimentos de tipo *Batch* para determinar la eficiencia de remoción de distintos tipos de sustrato. En particular, se han probado sustratos orgánicos como turba, compost, residuos de arroz, residuos del fruto de la nuez y residuos de trigo; y sustratos inorgánicos como zeolita, piedra caliza y caolinita (Sartaj & Fernandes, 2000; Jalali, et al., 2015; Che Man, et al., 2012). Los autores citados anteriormente concluyeron, en base a isotermas de adsorción, que en todos los casos la capacidad de remoción de los sustratos orgánicos es bastante mayor que la de los inorgánicos, debido a la alta afinidad del borato con los grupos carboxilos presentes en la materia orgánica.

Con respecto a los mecanismos de sorción de boro en la materia orgánica, se tiene que el ácido bórico y el borato forman complejos distintos con grupos funcionales (Kozlecki & Polowczyk, 2015), éste último también es removido mediante el intercambio iónico con los grupos OH^- (Jalali, et al., 2015). Es decir, ambas especies interactúan con la materia orgánica.

Otro método, que ha sido investigado por diversos autores, es el uso de columnas de filtración con medios orgánicos, encontrándose altos niveles de remoción mediante éstos a pH cercanos a 9 (Sartaj & Fernandes, 2000).

El mejor desempeño de los medios orgánicos también se comprueba en la implementación de humedales construidos. Sochacki et al. (2015), realizaron un estudio experimental con humedales de flujo sub-superficial y dos tipos diferentes de sustrato, arena y compost, concluyendo que la remoción de boro resultaba más efectiva en el sistema con suelo orgánico (46,8% vs 2% de remoción).

Por otro lado, Lizama et al. (2014), concluyó que de los tres sustratos usados en humedales de flujo sub-superficial, piedra caliza, zeolita y turba de coco, éste último es el que presenta la mayor remoción de boro (17%). En el presente año, Türker, et al. (2016), realizó experimentos con un sustrato compuesto por grava y turba, obteniendo mejores resultados que en experiencias anteriores con un 47,5% de retención en el medio, del total de boro removido (64,8%). Lo anterior sugiere que el mejor sustrato para los humedales es uno orgánico, como turba, cáscara de arroz o compost.

Tabla 6. Capacidad de adsorción de distintos sustratos analizados en ensayos Batch.

Sustrato	Capacidad de absorción [mg/g]	pH óptimo	Fuente
Cáscara de arroz	4,23	5	Che Man, et al., 2012
Residuos de arroz	9,26	7	Jalali, et al., 2015
Residuos de nuez	7,04	7	
Residuos de trigo	5,59	8	
Zeolita	0,53	9	
Piedra Caliza	1,05	9	
Caolinita	0,6	9	
Turba	Sin información	9	Sartaj & Fernandes, 2000
Compost		8	

2.4.4 VEGETACIÓN

Diversos estudios investigaron la influencia del tipo de vegetación en la remoción de boro. Para ese fin se realizaron experimentos en humedales construidos con sustrato de arena y grava, y distintas especies, principalmente *Phragmites australis*, *Typha latifolia* y *Typha angustifolia* (Türker, et al., 2013; Türker, et al., 2014 b; Sochacki, et al., 2015 a; Morari, et al., 2015; Türker, et al., 2016 c; Türker, et al., 2016 b). Dichos estudios concluyen que el mecanismo de remoción predominante es la incorporación de boro por parte de la vegetación, mediante la fitoextracción, y que la especie que incorpora más masa de boro por unidad de masa de planta es *T. latifolia* o en su defecto, *T. angustifolia*. La tesis anterior puede estar limitada por que la grava y arena son inertes con respecto al boro.

Por otro lado, recientemente se descubrió en las inmediaciones de piscinas hidrotermales en la cuenca del río Colpitas (XV Región de Chile), una planta hiperacumuladora de boro, es decir que incorpora a sus hojas una cantidad superior a la presente en el suelo y en sus raíces, llamada *Puccinellia frigida* (Rámila, et al., 2015). Posteriormente se hicieron estudios sobre su respuesta a aguas altamente contaminadas con el metaloide, encontrándose que efectivamente tiene una alta tolerancia e hiperacumula boro (Rámila, et al., 2016), lo que la hace elegible para usarse en fitorremediación.

En estudios recientes demostraron que existe translocación de boro a las hojas (Rámila, et al., 2015; Türker, et al., 2016 b; Rámila, et al., 2016). En la Tabla 7 se muestra el factor de bioconcentración (FB), corresponde al cociente entre la concentración del metaloide en la planta y la concentración de boro en el afluente; y el factor de translocación (FT), cociente entre la concentración de boro en las hojas y de las raíces. Se puede notar que ambos valores son mayores a 1, por lo que podría esperarse una mayor concentración en las hojas, haciendo posible la poda y reaprovechamiento de ellas, tema a discutir más adelante.

Tabla 7. Factores de translocación y bioconcentración en experimentos conducidos con distintas especies

Especie	FT	FB	Fuente
<i>Typha angustifolia</i>	2,2	2,15	(Türker, et al., 2016 b)
<i>Juncus gerardi</i>	2,7	2,8	
<i>Phragmites australis</i>	2,7	1,1	
<i>Puccinellia frigida</i>	2,1	1,7	(Rámila, et al., 2015)

2.4.5 OPERACIÓN

Para la operación de los humedales se debe definir un periodo de retención (θ [s]), una carga hidráulica (HRL [cm/d]) y se debe conocer la porosidad del material a utilizar.

Según Kadlec & Wallace (2009), El caudal de un humedal está dado por

$$Q = \frac{V \cdot \varepsilon}{\theta}$$

Donde,

Q : Caudal afluente [m^3/s]

V : Volumen del humedal [m^3]

ε : Porosidad

θ : Tiempo de retención [s]

Además, la carga hidráulica (HRL) se calcula dividiendo el caudal obtenido gracias a la porosidad (Q [m^3/s]) por el área superficial del humedal A_e .

$$HLR = \frac{Q}{A_e}$$

En la Tabla 8 se presentan los tipos de humedales utilizados para la remoción de boro presentes en la bibliografía estudiada. Además, se presentan los periodos de retención, la carga hidráulica, la dosis de boro y la remoción alcanzada.

Tabla 8. Resumen de humedales construidos para la remoción de boro, su diseño, dosis de boro y porcentaje de remoción.

Tipo de flujo	Sustrato	Vegetación	θ [d]	Tipo	HLR [cm/d]	[B] afluente [mg/L]	Remoción [%]	Fuente
Sub-superficial	Zeolita	<i>P. australis</i>	11	Flujo	3	30.08	12	(Lizama, et al., 2014)
	P. caliza+ turba de coco						17	
	Compost	<i>P. australis</i>	14	Batch	SI	4.03 - 5.43	46.8 - 37.7	(Sochacki, et al., 2015 a)
	Arena						-1.90 - 1.4	
	Capas: - Grava	<i>P. australis</i>	15	Batch	0.3	10.2-2019	27.2	(Türker, et al., 2014 b)
	- Grava-arena	<i>T. latifolia</i>					40.7	
	- Arena	<i>P. australis</i> y <i>T. latifolia</i>	15	Batch	0.3	165 - 227	35	(Türker, et al., 2013)
	Mezcla: 20% Grava 40% Arena 40% Turba	<i>T. angustifolia</i>	14	Batch	SI	6 - 40	Sin información	(Türker, et al., 2016 b)
		<i>J. gerardi</i>						
		<i>P. australis</i>						
<i>T. latifolia</i>		14	Batch	SI	6 - 40	(Türker, et al., 2016 c)		
<i>T. angustifolia</i>								
<i>P. australis</i>								
<i>J. gerardi</i>								
Capas: - Grava - Arena	<i>P. australis</i>	2 - 3 semanas	Batch	SI	0,18- - 0,25	No hubo	(Morari, et al., 2015)	
	<i>T. latifolia</i>							

SI: Sin información

2.5 RELACIÓN ENTRE EXPERIMENTOS *BATCH* Y REMOCIÓN EN HUMEDALES

Los experimentos *Batch* han sido utilizados para cuantificar la remoción mínima a esperarse en los sistemas de humedales, eg. Henry, (2015). En este caso se tendrán distintos sustratos como posibles medios de soporte en los humedales y, para poder elegir el más adecuado, se hizo experimentos en reactores cerrados con el fin de evaluar el desempeño de ambos y luego probar sólo uno en los humedales.

Por otro lado, los experimentos de cinética indican cómo varía la capacidad de remoción en el tiempo y, por lo tanto, se puede relacionar con el tiempo de retención requerido para lograr una cierta remoción. Hasta el momento los experimentos de cinética han llegado solo hasta las 48 horas (Jalali, et al., 2015).

2.6 SUELOS CON DEFICIENCIA DE BORO

De forma que el sistema de tratamiento propuesto sea sustentable y su vida útil aumente, se considera la cosecha de las plantas del humedal. Las hojas que se recolecten debiesen tener una alta concentración de boro por lo que no pueden ser dispuestas en cualquier lugar. Una forma en que se pueden reusar y crear valor es utilizarlas como fertilizante en un suelo con deficiencia de boro.

Existen en el mundo diversas zonas que presentan deficiencia de boro para el cultivo de algunas especies, en particular en la zona central de Chile el suelo presenta bajas concentraciones del metaloide dificultando el cultivo de especies como el pino radiata, la remolacha y la uva (Shorrocks, 1997). El suelo en ese sector está conformado por andosoles de cenizas basálticas y andesíticas, el que típicamente presenta una deficiencia de boro (Shorrocks, 1997).

En Chile, la zona comprendida entre la V y la IX región poseen los suelos con mayor deficiencia de boro en el país (Schlatter & Gerding, 1984 a). Si bien en su mayoría la deficiencia del metaloide no resulta en la muerte del cultivo, para el pino radiata podría serlo. En general, como consecuencia de la insuficiencia del metaloide se tiene desde un retardo en el desarrollo del árbol hasta malformaciones que afectan la calidad de la madera (Schlatter & Gerding, 1984 b).

Si bien hoy en día el tema está controlado con el uso de ácido bórico, bórax o fertilizantes industriales, la posibilidad de utilizar un material de desecho sin costo puede ser una oportunidad para algún agricultor interesado. Siempre y cuando se tenga certeza de que la planta no acumuló otros elementos potencialmente peligrosos para los cultivos.

Se debe tener en cuenta que eventualmente el sustrato de los humedales también puede ser dispuesto como fertilizante, sin embargo, es necesario primero hacer un análisis sobre los componentes de dicho medio y analizar su toxicidad.

2.7 CONCLUSIONES

La remediación de las aguas contaminadas con boro es un tema de vital importancia en algunas cuencas del país, ya que permitiría la diversificación de la agricultura del sector. Actualmente se utilizan diversas técnicas convencionales para la remoción del boro del agua, osmosis inversa e intercambio iónico son algunas de ellas, si bien son efectivas, el costo de su implementación y operación es muy alto, es por ello que se hace necesario investigar otras opciones de remediación.

Los humedales construidos representan una buena opción para el tratamiento de agua contaminada con este metaloide. Se ha observado que los principales mecanismos de remoción de boro en sistemas de tratamiento naturales son la absorción por medio de la vegetación y la sorción en medios orgánicos. Esto sugiere la implementación de un sistema que considere el uso de ambos. Por lo anterior, en este estudio se utilizarán humedales construidos cuyo objetivo será maximizar la remoción de boro considerando estos dos aspectos.

El diseño debe ser de tipo flujo horizontal sub-superficial, el más utilizado en la remoción de este elemento (Türker, et al., 2014 a), ya que se busca maximizar la superficie de contacto entre el suelo y el agua a tratar. Al mismo tiempo que se busca potenciar la capacidad de absorción por parte de la vegetación. Por otro lado, los medios más adecuados son la turba y la cáscara de arroz dada su alta capacidad de sorción de boro, los que en conjunto con plantas hiperacumuladoras como *T. angustifolia*, especie típicamente encontrada en las regiones frías, y *P. frigida*, podrían conformar un sistema eficiente en la remoción del metaloide.

Capítulo 3

MATERIALES Y MÉTODOS

A continuación, se detallan las metodologías empleadas para realizar cada uno de los experimentos involucrados en este trabajo.

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS SUSTRATOS A UTILIZAR

3.1.1 CÁSCARA DE ARROZ

La cáscara de arroz está principalmente formada por lignina, posee en su superficie grupos hidroxilos, carboxilos y carbonilos. Su composición elemental es de un 45,5% de carbono, 7,3% de hidrógeno, 1,1% de nitrógeno, 0,9% de azufre y 44,2% de oxígeno (Chockalingam & Subramanian, 2006). En la Tabla 9 se muestran los principales componentes inorgánicos del exudado de la cáscara en agua destilada en relación sólido/líquido=100 [g/L]. Esta solución también presenta grupos hidroxilos y carbonilos en su composición.

Tabla 9. Concentraciones de elementos inorgánicos en el exudado de la cáscara de arroz. (Chockalingam & Subramanian, 2006)

Elemento	Concentración [mg/L]
Potasio	481
Magnesio	101
Sodio	25
Calcio	12
Manganeso	0,74
Fierro	0,32
Boro	0,19
Cobre	0,15
Zinc	0,14
Fosfato	217
Cloruro	55
Sulfato	24
Nitrato	20

Por otro lado, los compuestos de carbono que componen la cáscara se pueden clasificar en: material lignoceluloso - 66%, mezcla de xilosa y arabinosa - 24% y galactosa - 10%.

La información anterior es muy valiosa a la hora de analizar el efecto de la disolución de los elementos anteriores en el agua de análisis. Donde se tendrán las siguientes concentraciones teóricas.

Tabla 10. Concentraciones teóricas del exudado de arroz en el A. sintética de este experimento.

Elemento	Concentración [mg/L]
Potasio	24,05
Magnesio	5,05
Sodio	1,25
Calcio	0,6
Manganeso	0,037
Fierro	0,016
Boro	0,0095
Cobre	0,0075
Zinc	0,007
Fosfato	10,85
Cloruro	2,75
Sulfato	1,2
Nitrato	1

3.1.2 TURBA

La turba en su estructura posee grupos carboxilos e hidroxilos. Está formado por un 51,5% de carbono y un 1,39% de nitrógeno. (Chapman, et al., 2001). En la Tabla 11 se ilustran los componentes inorgánicos del medio.

Tabla 11. Componentes inorgánicos de la turba (Sonneveld & Voogt, 2009)

Elemento	Referencia [mg/L]	A. Sintética [mg/L]
Potasio	2,43	0,1215
Magnesio	13,79	0,6895
Sodio	4,01	0,2005
Calcio	0,03	0,0015
Manganeso	0,06	0,003
Fierro	0,03	0,0015
Boro	0,01	0,0005
Cobre	0,02	0,001
Zinc	14,18	0,709
Fosfato	9,61	0,4805
Cloruro	18,60	0,93
Sulfato	9,6	0,48
Nitrato	18,6	0,93

Se puede notar que en este caso las concentraciones de elementos disueltos en el agua sintética será de menos importancia que la del caso del arroz.

3.2 FORMULACIÓN Y PREPARACIÓN DEL AGUA SINTÉTICA

3.2.1 FÓRMULA

Para realizar los experimentos se decidió preparar un agua sintética contaminada con boro, que tenga los mismos contaminantes que se encuentran en el agua del río Azufre, considerando un pretratamiento que logre disminuir sus concentraciones hasta los límites establecidos por la norma de calidad de agua para otros usos (NCh 1333 - sección riego).

Dado que se requiere cumplir con la norma para todos los elementos listados en la Tabla 5, menos para el boro (0,75 [mg/L] – NCh 1333), con el fin de trabajar con un agua representativa de un caso real y no sólo con una preparación de boro, ésta tendrá las concentraciones indicadas en Tabla 12 y un pH igual a 8,8, que está dentro del rango de la norma de riego ($pH \in [6,9]$).

Tabla 12. Concentraciones de contaminantes en el agua sintética a utilizar.

Parámetro	[mg/L]
Aluminio(Al)	5
Arsénico (As)	0,1
Boro Total (B)	30
Calcio (Ca)	80
Cloruro (Cl⁻)	200
Hierro total (Fe)	5
Magnesio total (Mg)	50
Manganeso total (Mn)	0,2
Plomo total (Pb)	1,5
Potasio (K)	60
Sodio (Na)	90
Sulfato (SO₄⁻²)	250
Zinc total (Zn)	2

Para obtener la fórmula del agua a preparar se utilizó el software PHREEQC Interactive versión 3.3.5 10806 (USGS, 2016), programa de modelación geoquímica de licencia libre. El software tiene la capacidad de encontrar la combinación de reactivos que permite lograr la calidad del agua objetivo (pH y concentraciones de metales y metaloides). De acuerdo a esto, el agua se preparó con los reactivos de la Tabla 13.

De esta manera se cumplen las concentraciones requeridas en el agua (Tabla 4) y un pH dentro del rango permitido para el uso en riego. Dado que en la preparación del agua decantan algunos sólidos, lo cuales no entran a los reactores (*Batch* y humedales), probablemente las concentraciones de los elementos de la Tabla 4 serán menores a las requeridas, sin embargo, cumplirán los límites para el riego.

Tabla 13. Reactivos utilizados para preparar 1 [L] de agua sintética

Reactivos	[mg]	Marca	Código
B (sol 1[g/L])	30 mL	Merck	100765
As (sol 1[g/L])	0,1 mL	Merck	109939
FeCl₃	14,5	Wrinkler	HI-0865
MgCl₂	195,9	Merck	105833
Al₂(SO₄)₃	31,7	Fisher	A-613
CaSO₄	186,1	Merck	102161
MnSO₄	0,6	Wrinkler	MA-0980
PbSO₄	2,2	Wrinkler	PL-1202
ZnSO₄	4,9	Merck	108883
KOH	86,2	JT Baker	3116-01
CaCl₂	69,9	Merck	102382
NaOH	83,3	Merck	106495
Na₂SO₄	130,3	Merck	106649

3.2.2 PREPARACIÓN

El agua sintética a utilizar se preparó en el Laboratorio de Calidad de Agua, Departamento de Ingeniería Civil de la Universidad de Chile. Se utilizaron los reactivos disponibles en el laboratorio además de soluciones estándares para el B y el As de concentración 1 [g/L], preparadas con los reactivos H₃BO₃ y As₂O₅ respectivamente.

El agua resultante tiene pH≈8,8 y las concentraciones esperadas del agua sintética. Cabe destacar que se eligió el pH mencionado dado que cumple con la norma de riego y porque de la revisión de la literatura se tiene que el pH óptimo de remoción es 7 para la cáscara y 9 para la turba. Esa agua se utilizó en los experimentos *Batch* y se usaron distintas concentraciones de boro.

Para la preparación del agua sintética se usó agua destilada y los reactivos que permitan lograr las concentraciones de elemento esperado. Además, se usó:

- Sedimentador y bidón: El primero es un bidón de 5 [L] modificado con válvula a 3 [cm] del fondo, lo que sirve para separar las fases líquidas y sólidas de una solución. El segundo, un bidón de 5 [L] que guardará el agua del sedimentador (Ver Figura 7)



Figura 7. Derecha: Envase sedimentador. Izquierda: Receptáculo para la fase líquida.

Para la preparación, se pesaron todos los reactivos según las cantidades presentadas en la Tabla 13, luego se agregan al agua destilada. Posteriormente se agregan las soluciones de boro, arsénico y hierro (FeCl_3 en concentración 605 [g/L]), y se afora hasta lograr el volumen deseado. Finalmente se mide el pH.

Antes de utilizar esta agua se deben dejar decantar las partículas que se forman debido al alto pH y a los metales que la constituyen, esto se hace en un recipiente que posee una válvula en su parte inferior a 3 [cm]. Luego se 1 o 2 horas, se procede a vaciar el contenido a través de la llave de paso del receptáculo, el agua recogida será la utilizada en los experimentos, además se toma una muestra para su posterior análisis.

3.3 EXPERIMENTOS TIPO *BATCH*

Con el fin de comparar la eficiencia de cada medio en la remoción de boro se realizaron experimentos de tipo *Batch*. Primero se confeccionó una curva de cinética, para determinar el tiempo que maximice la remoción, y posteriormente se realizó isotermas de sorción que relacionan la concentración de contaminante en el agua y la remoción por el medio, con un periodo de retención adoptado de la cinética.

Las configuraciones de cada set de experimentos para ambos medios, considerando la bibliografía disponible (Sartaj & Fernandes, 2000; Jalali, et al., 2015; Che Man, et al., 2012; Henry, 2015) se detallan a continuación.

Para todos los experimentos *Batch*, se mantuvieron constantes:

- Masa de medio = 1[g]
- $T^{\circ} = 30$ [°C]
- Velocidad de agitación= 200 [rpm]
- Volumen en el reactor = 200 [mL]

Los experimentos *Batch* se realizaron usando reactores de PVC de 200 [mL]. Para armar cada reactor se requirió:

- Cáscara de arroz y turba
- Balanza analítica: Para pesar la cantidad de medio a utilizar en el experimento. (Marca Sartorius, modelo analytic)
- Agitador: Para mantener los reactores en agitación continua y a temperatura constante durante el tiempo que dure el experimento. El equipo disponible es un Agitador-incubadora Zhicheng serie ZHWY-200.

Se usaron triplicados y un blanco para cada set de experimentos. Un blanco es un reactor con agua y sin medio cuyo objetivo es detectar posibles efectos en la remoción de boro que son independientes del medio.

3.3.1 CINÉTICA

Los experimentos para cada medio se ilustran en la Tabla 14.

Tabla 14. Configuraciones experimento de cinética. θ = tiempo de retención.

θ [días]	B [mg/L]
2,5	30
5	30
7	30
10	30

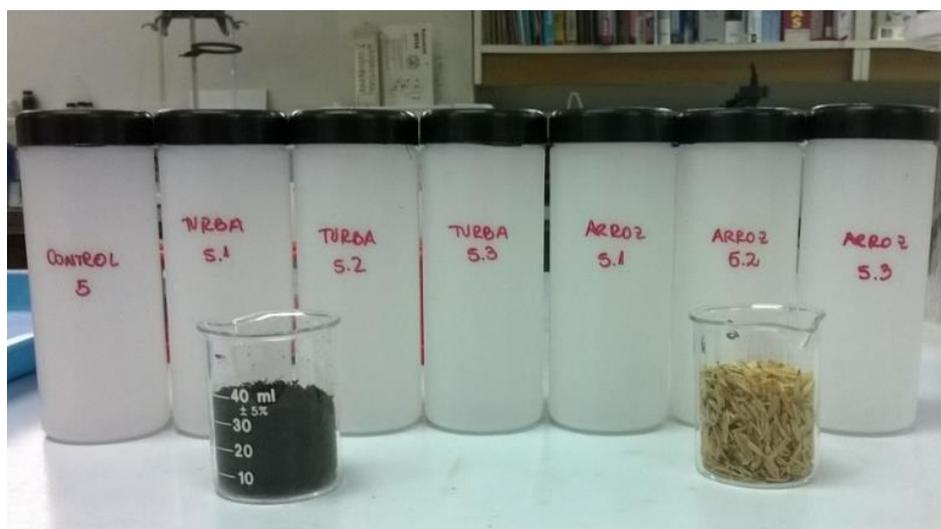


Figura 8. Set conformado por 7 envases. 3 con turba, 3 con cáscara de arroz y 1 blanco

En seis reactores de cada set se agregó 1 [g] de sustrato, cáscara de arroz o turba según corresponda (Figura 8). Luego se llenan con 200 [mL] del agua sintética preparada anteriormente y se acomodan en el agitador, en el cual se fija la temperatura y las revoluciones a las que serán sometidas las muestras. Una vez finalizado el periodo de prueba de cada set, los reactores son removidos del agitador y se procede a tomar muestras para medir pH y CE, y determinar las concentraciones de boro y sulfato.

3.3.2 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Para elaborar la isoterma de sorción del medio elegido se utilizaron 6 concentraciones de boro (5, 10, 20, 30, 40, y 50 [mg/L]).

Se escogió un tiempo de retención de 5 días. Éste se escogió según los resultados de la cinética y las limitaciones propias de la operación de humedales. El experimento se realizó de la misma forma que los de cinética, sin embargo, sólo con el sustrato elegido, de esta forma cada set se compone de tres frascos con medio y uno sin éste. El agua se preparó de la forma expuesta en el punto 3.2.2 y la concentración de boro se varió según lo expuesto en el párrafo anterior.

El análisis de la concentración de boro, de sulfato y el pH de las muestras fueron realizados en el Laboratorio de Calidad de Agua de la facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

3.4 EXPERIMENTO DE POROSIDAD

Uno de los parámetros de diseño de los humedales es el caudal de entrada, para que se cumpla el tiempo de retención mínimo determinado en los experimentos *Batch*. Para determinar el caudal se debe conocer la porosidad del medio, de forma de estimar el volumen de agua que puede ser contenido en el humedal y relacionarlo con el tiempo de retención. La ecuación que describe dicha relación es la siguiente:

$$Q = \frac{\varepsilon h A_e}{\theta}$$

Los parámetros h y A_e se obtienen de la geometría del humedal, mientras que el tiempo de retención hidráulico será el obtenido en los experimentos de cinética. La porosidad por otro lado debe ser obtenida mediante un experimento que represente de la mejor forma las condiciones del humedal, por lo tanto, se utiliza un envase extendido con una relación entre área superficial y altura de flujo mayor a 1. Se necesita además cierta masa del sustrato a utilizar, la que dependerá de la densidad que se elija según la porosidad requerida y las restricciones del material. Los pasos a seguir se describen a continuación:

- Primero se pesa el suelo seco con una cierta densidad.
- A continuación, se satura completamente de agua y se vuelve a pesar.
- Con los datos de las densidades del suelo y el agua se puede obtener la porosidad mediante la siguiente fórmula:

$$\varepsilon = \frac{V_{agua}}{V_{total}} = \frac{M_{agua}/\rho_{agua}}{V_{total}}$$

Donde,

V_{agua} : Volumen de agua [m³]

V_{total} : Volumen total [m³]

M_{agua} : Masa de agua [kg]

ρ_{agua} : Densidad del agua [kg/m³]

3.5 CONSTRUCCIÓN Y OPERACIÓN DE HUMEDALES

3.5.1 VEGETACIÓN

Como se vio en el Capítulo 2, existen distintas especies de plantas que son utilizadas para la remoción de boro en humedales construidos. Dado que se busca optimizar la remoción de dicho contaminante es que, se eligieron las que habían evidenciado una mayor capacidad de absorción de boro: *T. angustifolia* (Türker, et al., 2016 b) y *P. frigida* (Rámila, et al., 2016).

a. *Typha angustifolia*

Esta especie fue adquirida en las inmediaciones de la laguna de Aculeo, Paine, Región Metropolitana, de un tranque sobrepoblado con este tipo de vegetación. Posteriormente fue plantada en los humedales.

b. *Puccinellia frigida*

Dado que *P. frigida* es una planta que crece a orillas de las piscinas hidrotermales en la XV Región (Rámila, et al., 2015), no es comercializada ni se conocen otros sitios donde encontrarla. Es por ello que para fines de este estudio se tuvo que cultivar la planta desde semillas.

Las semillas fueron proporcionadas por Consuelo Rámila, Doctora en ciencias de la Ingeniería de la Pontificia Universidad Católica de Chile, quien fue la primera en investigar la capacidad hiperacumuladora de boro de la especie (Rámila, et al., 2015; Rámila, et al., 2016). Es ella quien, además, entregó personalmente las indicaciones para la germinación y cultivo de la planta.

Para germinar las semillas que se riegan con agua destilada, se utilizó una placa Petri con papel filtro, lo que conserva la humedad del medio. Una vez que brotaron fueron llevadas una almaciguera rellena con 50% turba y 50% perlita. En el momento en que tuvieron del orden de 3 o 4 hojas, se plantaron en maceteros y fueron puestas al aire libre, recién en éste momento comenzó el riego con agua potable.

Como la germinación se realizó en el mes de abril 2015 y su uso en los humedales a construir fue posterior, se debió usar un invernadero, que aseguró el bienestar de las plantas en el invierno (Figura 9).



Figura 9. Diseño de un invernadero para resguardar *P. frigida* del frío.

Se observa que cuando aumenta la temperatura las plantas aceleran su crecimiento y que en el mes de diciembre comienzan su ciclo reproductivo. Un inconveniente que se presentó en la época de verano es que las hojas de *P. frigida* comenzaron a tornarse amarillas, en este periodo se trasplantaron a los humedales, en los cuales recibieron agua potable hasta que el experimento dio inicio.

c. Condiciones iniciales en humedales construidos

La cantidad de plantas en cada humedal se presentan en la Tabla 15. Es importante notar que la especie *T. angustifolia* es bastante más grande que *P. frigida*, la primera tiene una altura de 40 [cm] aproximadamente en su estado mediano, mientras que las pequeñas tienen una altura de 15 [cm]. La segunda especie tiene una altura de 12 [cm] las grandes, 6 [cm] las medianas y 1,5 [cm] las pequeñas. La Figura 10 y Figura 11 corresponden a fotos de los humedales.

Tabla 15. Condiciones iniciales de los humedales.

Celda	Humedal	N° de especímenes	Fecha construcción
<i>Typha</i>	T1	6m 1p	28-feb
	T2	7m 1p	
	T3*	3m 2p	
<i>Puccinellia</i>	P1	2m	28-feb
	P2	2g 2p	
	P3	4p	
Control	C1	Sin plantas	27-may
	C2		
	C3		

g: grandes, m: medianas, p: pequeñas

* Humedal T3 debió ser replantado el 20 de agosto.



Figura 10. De izquierda a derecha la condición inicial del humedal Puccinellia 1 (P1), Puccinellia 2 (P2) y Puccinellia 3 (P3). Dentro de los círculos hay plantas que por la escala no se aprecian.

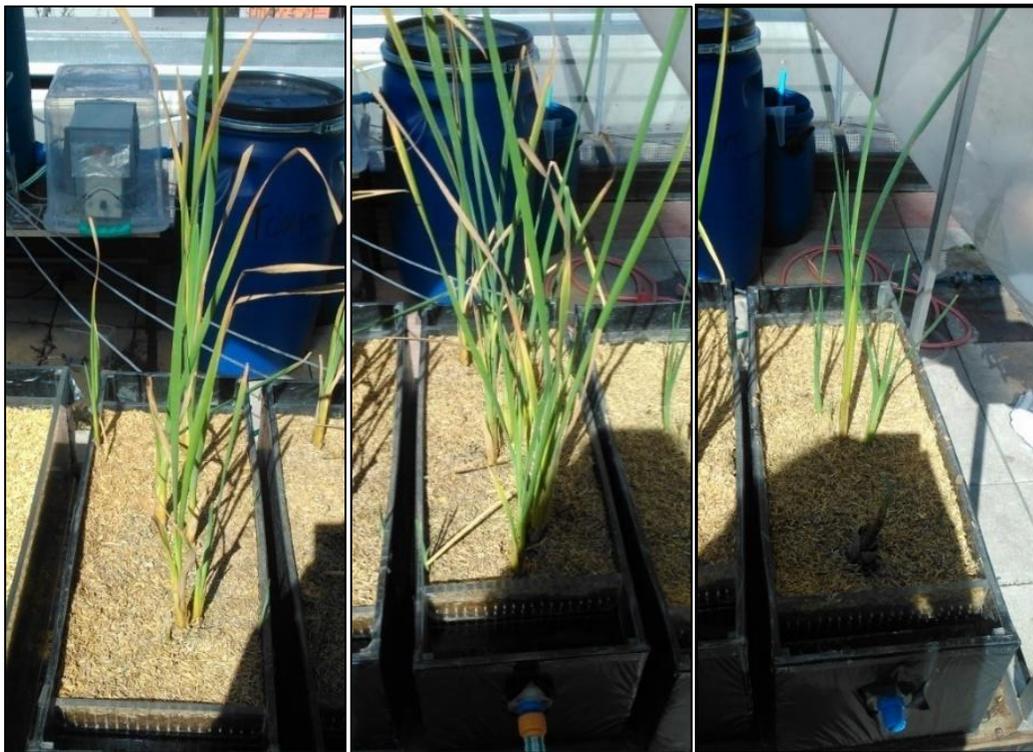


Figura 11. De izquierda a derecha la condición inicial de los humedales Typha 1 (T1), Typha 2 (T2), Typha 3 (T3).

3.5.2 CONSTRUCCIÓN DE HUMEDALES

Para los humedales se construyeron celdas de acrílico de 20 [cm] de ancho por 60 [cm] de largo y 20 [cm] de profundidad, dejando 5 [cm] a la entrada y a la salida para distribuir el efluente o afluente según corresponda. Además, en ambos extremos de cada celda, a 5 [cm] del borde, se tiene una placa perforada con el fin de obtener un flujo laminar a la entrada y salida de los humedales (Figura 12).

El medio se compacta en las celdas en 3 capas de 3 [kg] y de 5 [cm] de alto cada una, la densidad final esperada es la misma utilizada en el experimento de porosidad. Antes de rellenar la tercera capa se deben plantar los humedales correspondientes con la vegetación indicada para cada set, una vez ubicadas las especies se termina el llenado de la caja y se compacta. En la salida de cada humedal se ponen 5 [cm] de ancho de grava de diámetro 10-20 [mm]



Figura 12. Caja del humedal construido

Cada celda contó con una entrada de 4 [mm] a la que se conectó el sistema de ingreso de caudal. La salida correspondió a una apertura de $\frac{1}{2}$ [pulgada] por donde salió el efluente. Dicha apertura se conectó a mangueras que permitieron conducir el agua a envases de recolección.

Una vez construidos y previo a su funcionamiento, los humedales debieron ser limpiados. Para ello, se hizo circular agua potable a través del medio de soporte hasta que el agua salió transparente. Posteriormente, el sistema se mantuvo funcionando con agua potable hasta que comenzó el experimento, de esta forma la vegetación se adaptó al nuevo medio y se mantuvo hidratada.

3.5.3 INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

Para la operación de los humedales se necesitó implementar un sistema de entrega de caudal, Además, se requirió un sistema de recolección del efluente para cada humedal.

El sistema de entrega de caudal está compuesto por:

1. Una bomba peristáltica con dos salidas y caudal regulable.
2. Un estanque acumulador de 120 [L] cerrado, que almacenó el agua sintética
3. Un distribuidor con 9 salidas que fue el encargado de proveer de agua a cada humedal. Provisto además un vertedero que asegura una altura constante sobre las salidas, permitiendo un caudal de entrega constante (Figura 13).

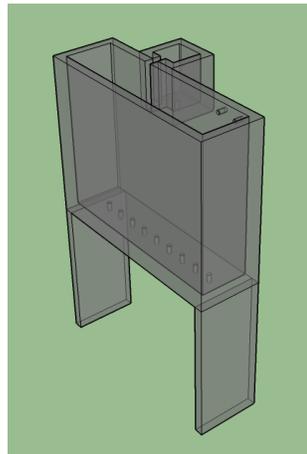


Figura 13. Distribuidor de caudal. Cuenta con 2 entradas y 9 salidas, 1 para cada humedal.

4. Un estanque de sedimentación que cumplió la misma función que el utilizado en los experimentos *Batch*. Con una capacidad de 100 [L], una conexión cerrada hacia el estanque acumulador y un sistema de entrega de agua con bridas de forma de evitar la re-suspensión.
5. Una bomba aireadora con difusor para mantener en suspensión las partículas que puedan decantar, este dispositivo se ubicó dentro del distribuidor, evitando así la decantación de las partículas en suspensión.

El efluente de cada celda fue recolectado en bidones de 15 [L], además para preservar los humedales de las inclemencias del tiempo se instalaron bajo un techo y a una altura aproximada de 80 [cm] sobre el suelo. En la Figura 14 se presenta un esquema de la instalación, la cual se ubicó en la terraza del tercer piso del edificio de Ingeniería Civil, División de Recursos Hídricos y Medio ambiente.

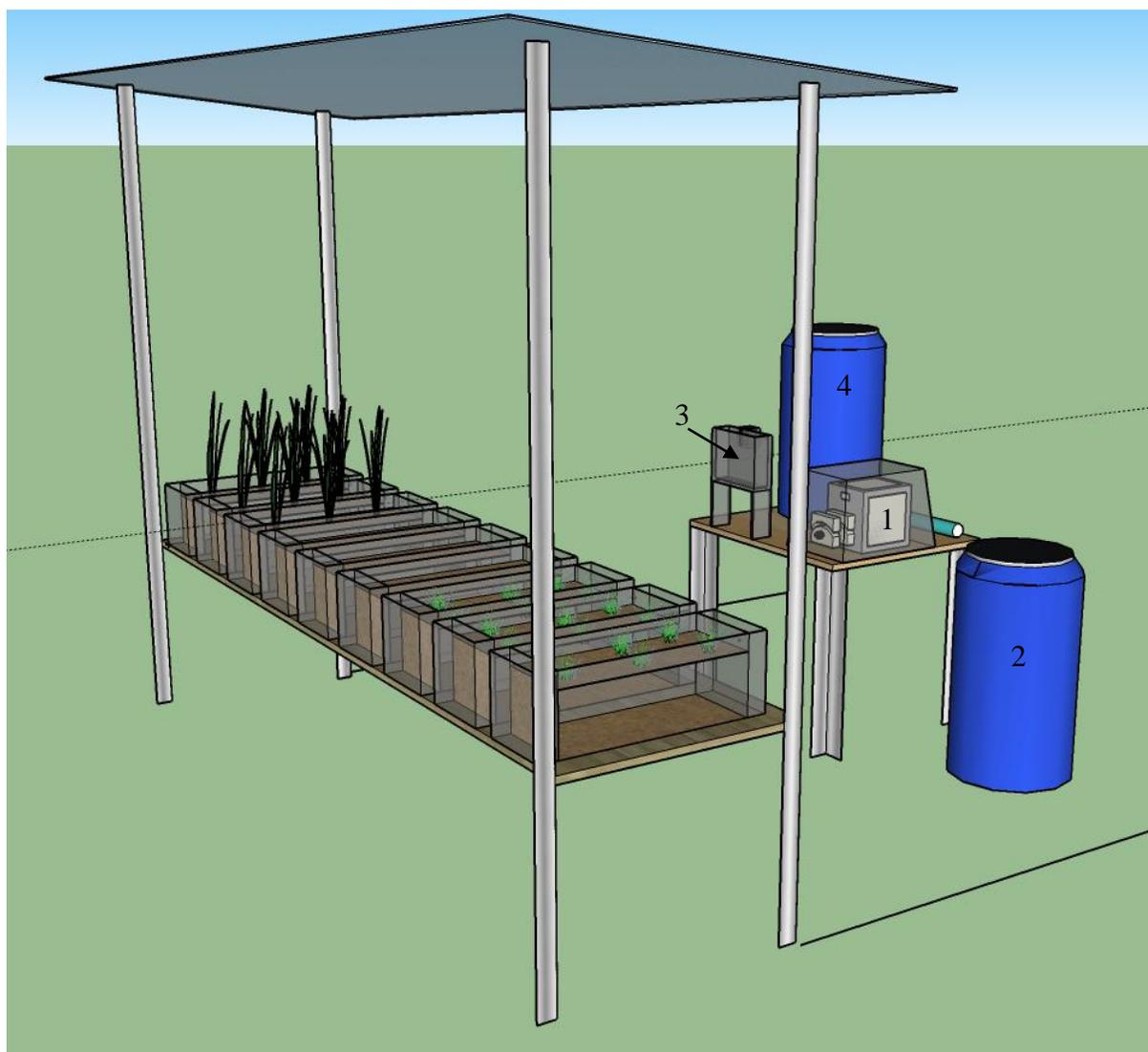


Figura 14. Instalación experimental. 1.- Bomba. 2.- Estanque acumulador. 3.- Distribuidor. 4.- Estanque sedimentador

3.5.4 AGUA SINTÉTICA

Debido al requerimiento de agua para operar el sistema de humedales, no fue posible usar agua destilada y se utilizó agua potable. En consecuencia, fue necesario modificar la fórmula del agua sintética.

Dada la calidad del agua potable de Santiago, fue necesario considerar las concentraciones de los elementos relevantes ya presentes en ésta según lo indicado a continuación.

a. Formulación

La mayoría de los valores de las concentraciones se obtuvieron de un análisis del agua potable usada en el sitio del experimento (Tabla 16). El sulfato se midió en el laboratorio de Calidad de agua de la Universidad de Chile mediante el método especificado en la sección 3.6.1.2. Los elementos que no están considerados anteriormente se asumen cumplen la norma chilena 409. En función de lo anterior, en la Tabla 16, se presentan las concentraciones de los elementos presentes en el agua potable y que son relevantes al caso de estudio.

Tabla 16. Concentraciones de elementos en el agua potable relevantes a este estudio.

Parámetro	[mg/L]	Fuente
Aluminio(Al)	0,014	Análisis externo
Arsénico (As)	0,0038	Análisis externo
Boro Total (B)	0,1775	Análisis externo
Calcio (Ca)	125,18	Análisis externo
Cloruro (Cl)	400	Nch 409
Hierro total (Fe)	0,15	Análisis externo
Magnesio total (Mg)	11,8	Análisis externo
Manganeso total (Mn)	0,1	Nch 409
Plomo total (Pb)	0,05	Nch 409
Potasio (K)	2,3	Análisis externo
Sodio (Na)	SR*	
Sulfato (SO ₄ ²⁻)	≈250	Medición laboratorio
Zinc total (Zn)	3	Nch 409

*SR. Sin Referencia

Análisis externo adjunto en Anexo 1.

Según los datos anteriores y las concentraciones objetivo para el agua sintética (Tabla 12), se tiene que al agua potable fue necesario agregar reactivos con los que se alcancen las concentraciones presentadas en la Tabla 17.

Como se puede observar, por restricciones del experimento, las concentraciones de sulfato y cloruro resultaron mayores que las esperadas para el agua sintética. Considerando que las concentraciones de dichos elementos en el río Azufre son del orden de 4000 y 1200 [mg/L] respectivamente, es posible que luego de un pretratamiento la concentración no baje lo suficiente como para cumplir con la norma de riego, por lo que se considera que los valores a obtener en la formulación del agua son razonables.

Al agua sintética preparada con agua potable deben agregarse los reactivos de acuerdo a la Tabla 18.

Tabla 17. Concentraciones de elementos a agregar para alcanzar las concentraciones objetivo de la Tabla 12.

Parámetro	[mg/L]
Aluminio(Al)	4,986
Arsénico (As)	0,0962
Boro Total (B)	29,8225
Cloruro (Cl)	91
Hierro total (Fe)	4,85
Magnesio total (Mg)	28,2
Manganeso total (Mn)	0,1
Plomo total (Pb)	1,45
Potasio (K)	27,7
Sodio (Na)	75
Sulfato (SO₄⁻²)	125

Tabla 18. Reactivos y soluciones utilizadas para preparar el agua sintética.

Reactivo	Cantidad	Unidad
Boro (1 [g/L])	3	L
Arsénico (1 [g/L])	9,6	mL
FeCl₃ (605 [g/L])	2,328	mL
MgCl₂*6H₂O	23,588	g
NaOH	1,451	g
Al₂(SO₄)₃	3,161	g
MnSO₄*H₂O	0,031	g
Na₂SO₄	14,431	g
PbSO₄	0,224	g
KOH	3,975	g

La CE obtenida con la nueva fórmula es mayor que la obtenida en los experimentos *Batch* (1000 [uS/cm] vs. 1500 [uS/cm] aproximadamente). Dado que se preparó con agua potable, este parámetro en el río Azufre es de 17 [mS/cm], por lo que es razonable asumir que en un pretratamiento no necesariamente logrará reducirla.

b. Preparación

La preparación del agua consiste en:

1. Pesar las cantidades expuestas en la Tabla 18 de cada reactivo.
2. Llenar el estanque sedimentador de 100 [L] con el agua sintética, a medida que se llena se agregan los reactivos.
3. Dejar decantar durante al menos 12 horas.
4. Abrir la válvula para dar paso al agua hacia el estanque contenedor.
5. Limpiar el estanque sedimentador de todo residuo para volver a ser utilizado.

3.5.5 OPERACIÓN

Consistió en la toma del agua desde el estanque por medio de la bomba hacia el distribuidor, donde se mantuvo una altura constante gracias a un vertedero, resultando en un caudal relativamente fijo en cada humedal, pero distinto entre ellos. Para solucionar lo anterior se agregó una válvula a la entrada de los humedales por medio de la cual se reguló el caudal.

Debido a sedimentos suspendidos en el agua las válvulas se tapaban produciendo variación diaria de los caudales. Es por ello que, con el fin de cuantificar el volumen de entrada a cada celda, se tomó nota de los caudales periódicamente durante las 5 semanas de operación. El volumen se calculó como el área bajo la curva del gráfico caudal en función del tiempo.

El caudal de diseño de los humedales es de 1,16 [mL/min] y 5 días de periodo de retención, lo que implica una carga hidráulica de 1,55 [cm/d]. La cual, según la bibliografía pertinente, está dentro de los rangos aceptables (Ver sección 2.4.5).

3.6 MUESTREO Y ANÁLISIS

A continuación, se describen los métodos y periodos de muestreo, así como también los parámetros medidos en cada caso.

3.6.1 EXPERIMENTOS *BATCH*

Antes de instalar los reactores en el agitador, se midió pH y CE del agua sintética. Además, con el fin de cuantificar la remoción en el tiempo se mide la concentración de boro y sulfato inicial.

Una vez terminado el periodo de duración de cada experimento se procedió a medir los siguientes parámetros: pH, temperatura, CE, boro y sulfato. Este último, debido a su posible competencia con el borato por los sitios de adsorción (Türker, et al., 2014 a). Lo anterior se debe a que ambos se presentan en forma de aniones en solución acuosa al pH dado, $B(OH)_4^-$ y SO_4^{2-} .

Las muestras primero se filtraron para eliminar todo el material particulado presente en el agua. El pH y la CE se midieron mediante sondas que se introdujeron en vasos precipitados con aproximadamente 30 [mL] de cada muestra.

3.6.1.1 Medición de pH y CE

El pH se midió con el equipo meter HANNA HI2550 y sonda epóxica. Por otro lado, la CE se mide con un conductivímetro Corning modelo Check Mate 90, USA.

3.6.1.2 Medición de boro y sulfato

Para medir el boro y el sulfato se diluyeron las muestras, ya que el instrumento de medición solo determina concentraciones bajo 5 [mg/L] y 70 [mg/L] respectivamente. Luego se elaboran las soluciones que serán medidas en el espectrofotómetro, cuya preparación dependerá del elemento a determinar, y se miden las concentraciones en el agua de cada uno.

Ambos elementos se miden con un espectrofotómetro HACH DR5000, el sulfato se analiza según método 8051 SulfaVer 4 (1-70 [mg/L]), procedimiento equivalente a Método EPA 375.4 para aguas residuales; y el boro mediante el método de azometina-H descrito por Gupta & Stewart, (1975).

Finalmente, las muestras se preservaron con ácido nítrico disminuyendo su pH bajo 2, requisito dado por el Standard Methods (Rice, et al., 2012) para preservar boro (1 gota HNO₃/10 [mL] aproximadamente).

3.6.2 HUMEDALES

El muestreo se realiza según el periodo de retención obtenido en los experimentos de cinética y que al mismo tiempo sea factible de utilizar en la instalación experimental, en este caso 5 días. Además, se toma una muestra del agua sintética a utilizar cada vez que se prepara, más una muestra del agua potable con la que se elaboró.

La recolección consiste en disponer envases previamente pesados a la salida de los humedales en vez de los bidones de almacenamiento. Se esperan entre 60 y 120 minutos, periodo luego del cual se tomaron muestras, se pesan y se conoce el volumen recolectado. Esta metodología permitió conocer el caudal de salida de los humedales y al mismo tiempo estimar el tiempo de retención real en cada uno.

Con el fin de medir el volumen de salida de cada humedal, se midió la altura de los bidones la que se relaciona linealmente con el parámetro anterior. Luego se lavan para una nueva recolección, se anotó la hora a la que se instalaron para posteriormente saber en cuánto tiempo se acumula cierto volumen. Los volúmenes de análisis entre cada muestreo están dados por los periodos en que los bidones recolectan agua.

Las muestras recogidas debieron ser debidamente rotuladas y una parte filtrada, ya que la determinación de los elementos disueltos en el agua no puede hacerse si hay partículas presentes. Se midió la concentración de boro y sulfato para cada una, además pH, temperatura y CE de la misma forma y con los mismos implementos que para el punto anterior, también se mide potencial redox con el meter Eijkelkamp 18.28 y OD con el multiparámetro HATCH HQ40d. Finalmente, las muestras filtradas y no filtradas se acidificaron con ácido nítrico disminuyendo su pH bajo 2, para preservar boro.

3.6.2.1 Determinación de contenido de boro en plantas

Dado que uno de los objetivos específicos de esta memoria es determinar el rol de las plantas en la remoción de boro en el sistema de humedales (OE3), se requirió conocer su concentración en las hojas y raíces en ambos tipos de plantas.

Para esto, se debió separar las raíces de las hojas, para luego lavarlas, posteriormente se secan a 60 [°C] hasta alcanzar un peso constante y finalmente se muelen hasta obtener un fino de menos de 0,5 [mm]. Luego se tomaron como mínimo 150 [mg] y se realizó la digestión mediante una versión modificada del método “High temperature oxidation: dry ashing method” (Rámila, et al., 2015).

Capítulo 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 EXPERIMENTOS *BATCH*

4.1.1 CINÉTICA

La Figura 15, Figura 16, Figura 17 y Figura 18 presentan los resultados para los siguientes parámetros: concentración de boro, concentración de sulfato, pH y CE respectivamente.

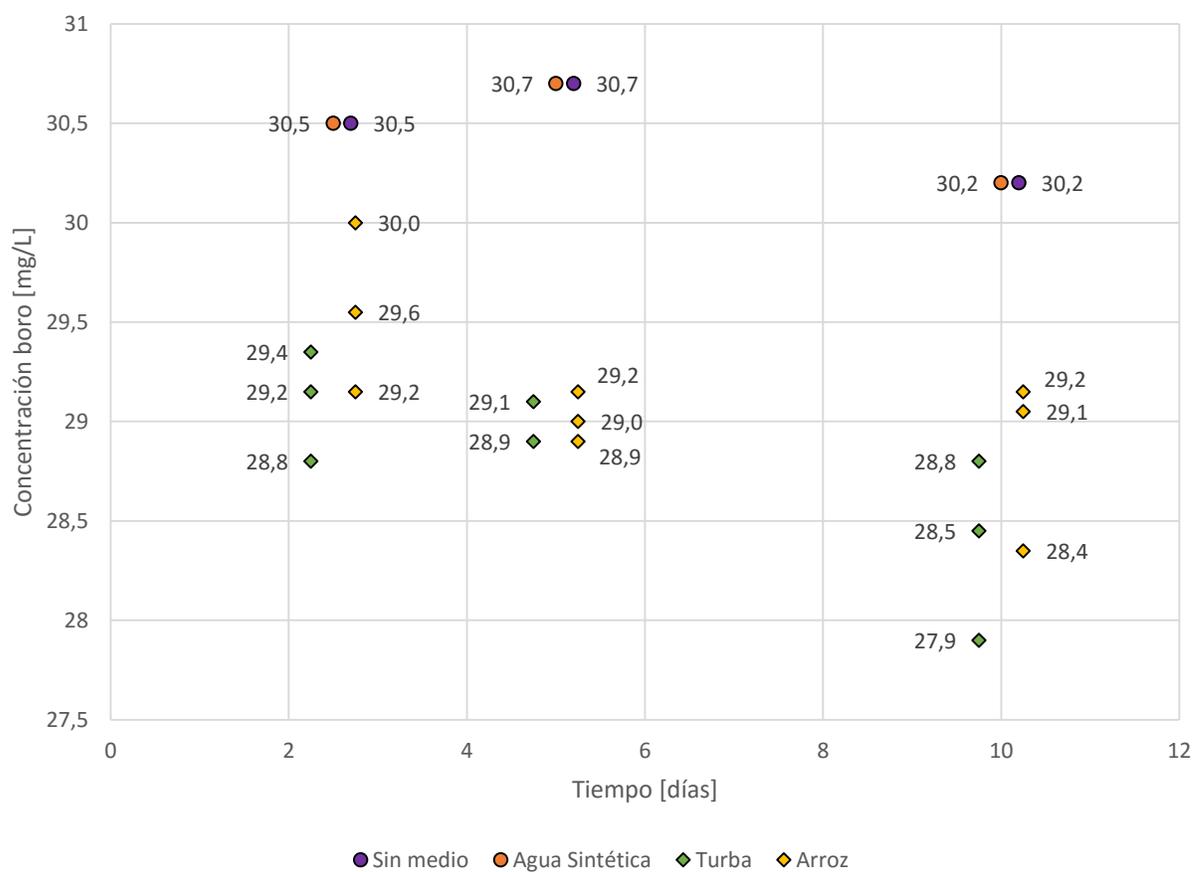


Figura 15. Concentración de boro final para distintos tiempos de contacto en reactores *Batch* (concentración inicial de boro = 30 [mg/L]). Cada punto representa un reactor independiente con una concentración de medio de 5 [g/L], $T = 30$ [°C].

En el caso de la remoción de boro, se observa en la Figura 15 que es bastante baja, a diferencia de lo observado en la literatura (Che Man, et al., 2012; Jalali, et al., 2015). Lo anterior puede deberse a diversos factores como: el tamaño de la partícula, ya que en este estudio se usó la cáscara sin moler; el pH del agua, que no fue ajustado para la remoción óptima; o eventualmente a la competición de algún elemento disuelto por los sitios de adsorción. Dado que la remoción aumenta con el tiempo, se decidió realizar los experimentos para la isoterma con el máximo tiempo de retención experimentado hasta ahora, es decir 10 días.

Tal como se señala en la sección de muestreo y análisis, el sulfato se midió para verificar su competencia con el borato por los sitios de adsorción. Los resultados sugieren que este anión no compite con el borato tal como lo expone Chockalingam & Subramanian (2006), quien no notó cambios en la concentración de sulfato al añadir cáscara de arroz a un agua ácida preparada. Es más, debido a la disolución de algunos elementos del sustrato en el agua la concentración de sulfato, tal como se puede observar en la Figura 16, aumenta (ver punto 3.1.1). Lo anterior es respaldado por lo expuesto en la Tabla 10 para el arroz, donde se ve que la cantidad de sulfato esperada en el agua es de 20 [mg/L], en el caso de la turba se podría tener que la referencia no es la más adecuada para representarla.

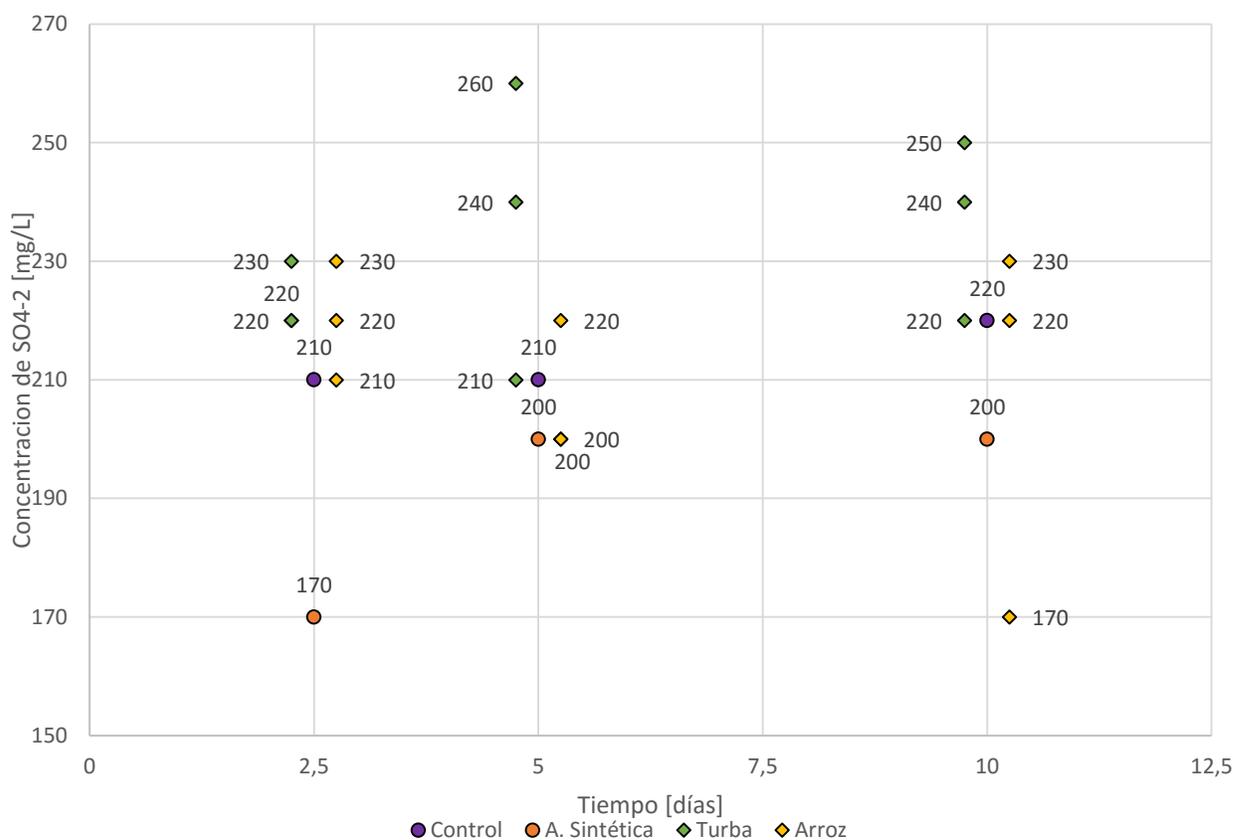


Figura 16. Concentración de sulfato para distintos tiempos de contacto Cada punto representa un reactor independiente con una concentración de medio de 5 [g/L], $T= 30 [^{\circ}\text{C}]$.

En la Figura 17, se puede ver que para ambos medios el pH baja y se estabiliza alrededor de 7, lo que se atribuye a la liberación de ácidos carboxílicos y fosfato (Chockalingam & Subramanian, 2006), ambos presentes en la cáscara de arroz y la turba. Dados estos valores de pH, la sorción de boro puede atribuirse a: principalmente la formación de complejos entre los grupos funcionales y el ácido bórico liberando protones en el proceso (Kozlecki & Polowczyk, 2015), y menos probablemente al intercambio iónico entre grupos OH^- y $B(OH)_4^-$ y la formación de complejos con el borato (Goldberg, 1997). Esto último sugiere que aun cuando el sulfato podría competir por los sitios de adsorción, la remoción de boro no está sujeta a ellos.

Por otro lado, la CE aumenta en el caso del arroz (Figura 18) lo que es atribuible a la disolución de la gran cantidad de iones que componen la cáscara, entre ellos potasio, magnesio, fosfato y cloruro, y tiende a mantenerse en el caso de la turba, dado su alta capacidad de sorción de metales (Brown, et al., 2000).

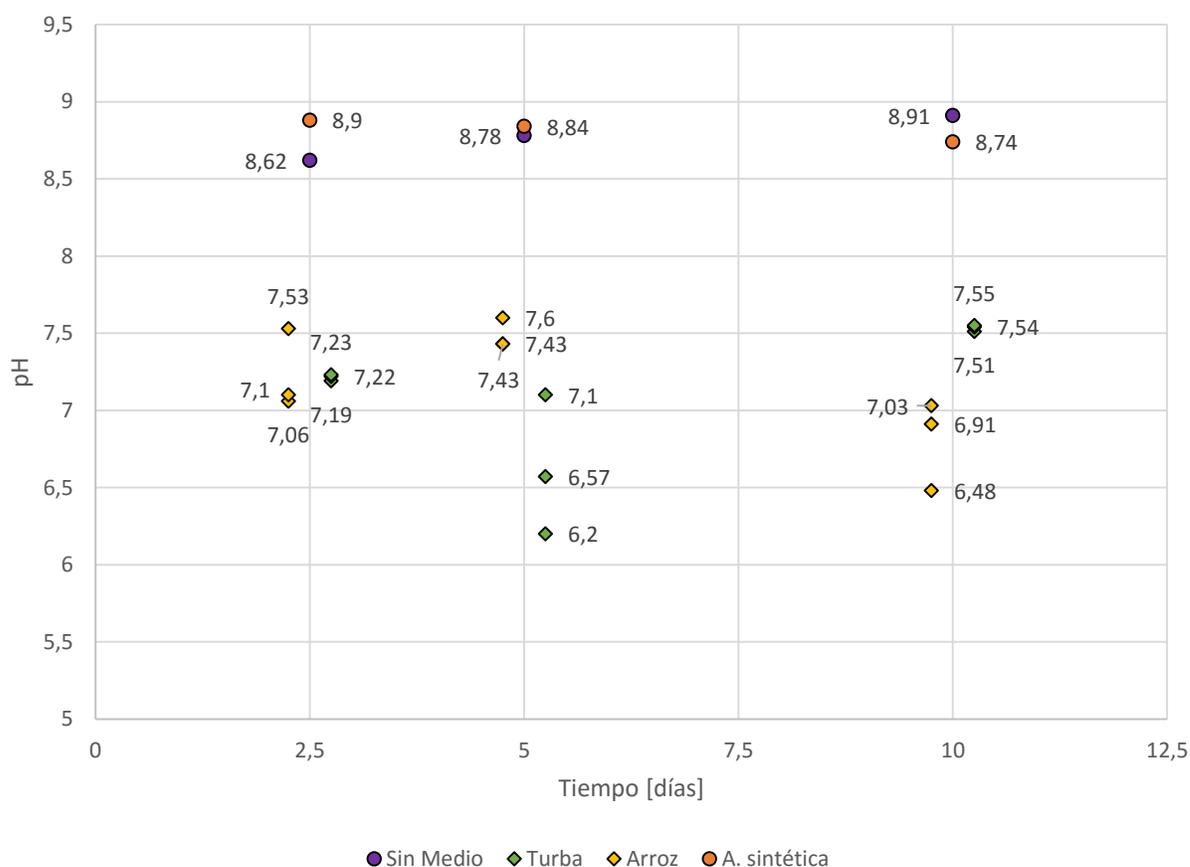


Figura 17. pH para distintos tiempos de contacto. Se mantienen condiciones anteriores.

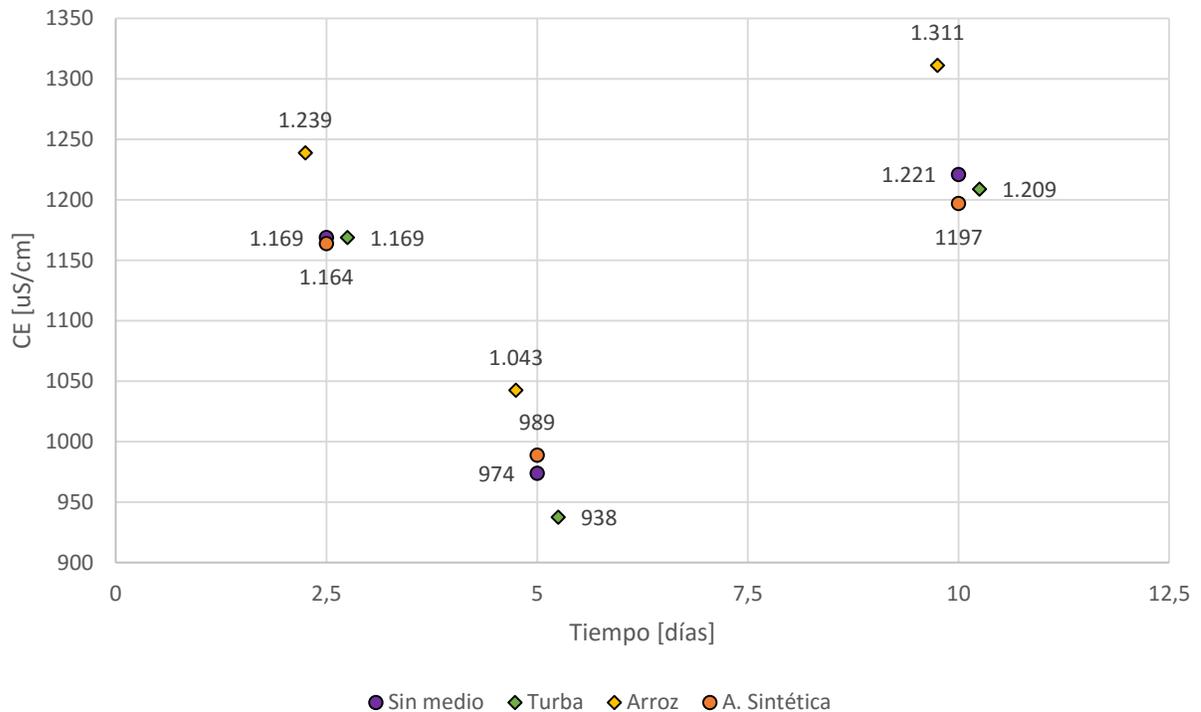


Figura 18. CE promedio para distintos tiempos de contacto. Se mantienen condiciones anteriores.

El agua resultante cumple con los criterios establecidos en la norma de riego NCh 1333, manteniendo un pH en el rango 6 - 9 y una CE entre 750 y 1500 [$\mu\text{mho}/\text{cm}$]; lo que significa: “Agua que puede tener efectos perjudiciales para cultivos sensibles”.

4.1.2 ISOTERMA DE ADSORCIÓN

Como la cáscara de arroz tiene un menor costo que la turba (la primera es un material de desecho mientras que la segunda es suelo de exportación), se decidió utilizar la cáscara de arroz como medio de soporte para los humedales. Por lo tanto, se realizó el experimento de isoterma de adsorción para él.

Se observó remoción de boro en ambos medios, la que de acuerdo a la literatura podría ser mayor a la obtenida en los experimentos de este estudio. Además, la remoción aumenta con el tiempo de contacto por lo que, teniendo en cuenta lo expuesto por Türker, et al. (2014), se preseleccionó un tiempo de retención de 10 días para los experimentos posteriores. Sin embargo, debido a la dificultad de operar un sistema de humedales con dicho tiempo se optó por usar 5 días. Como se puede observar en la Figura 19, entre 5 y 10 días la remoción parece estabilizarse.

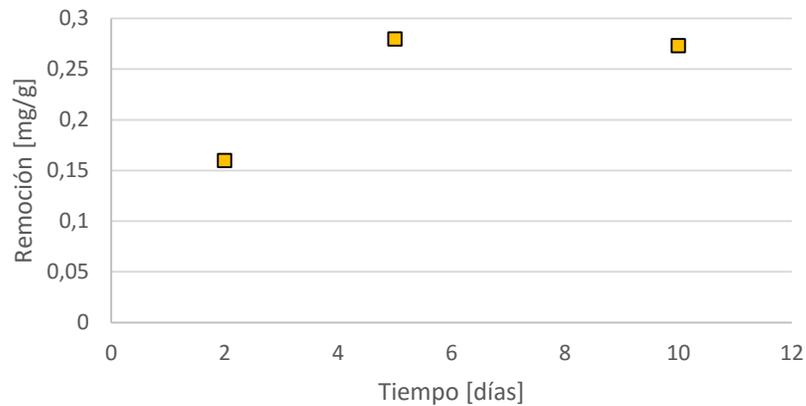


Figura 19. Remoción de boro por gramo de cáscara de arroz en el tiempo. $[B] = 30$ [mg/L]

4.1.2.1 Isoterma de Langmuir

Este modelo permite determinar la capacidad de adsorción, en este caso de boro, por unidad de masa de medio. La isoterma es un ajuste polinomial de los datos obtenidos mediante experimentos de tipo *Batch*, la ecuación que describe la función de ajuste es la siguiente:

$$X_e = \frac{a \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e}$$

Donde,

X_e : Concentración de boro sorbido [mg/g]

C_e : Concentración de boro disuelto [mg/L]

a : Capacidad máxima de sorción del medio [mg/g]

K : Constante experimental

Para ajustar una curva a los datos, se utilizó la minimización de las diferencias al cuadrado con los datos del modelo y los recogidos en los ensayos, ver Figura 20 (Sáez & Rittman, 1992). Los parámetros de la curva ajustada son los siguientes

$$a = 1,243$$

$$K = 0,00692$$

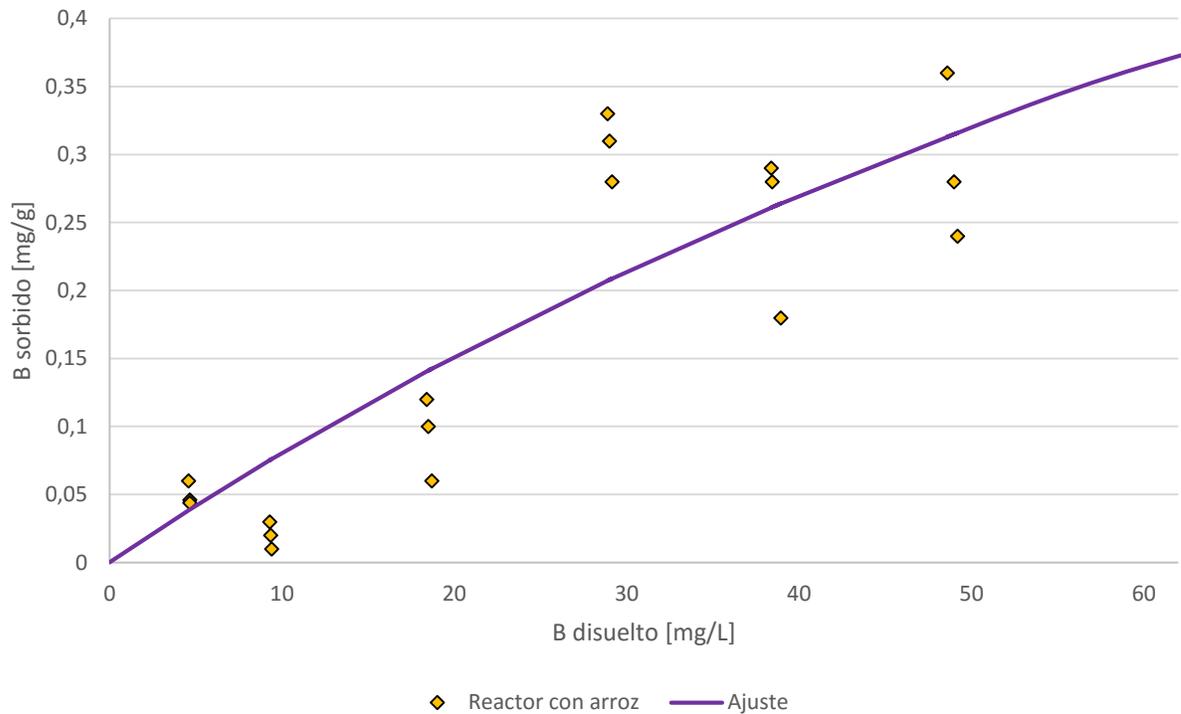


Figura 20. Isoterma de adsorción. Los puntos representan a cada reactor, mientras que la recta es el ajuste de la Isoterma ($R^2=0,755$). Experimentos realizados con 5 [g/L] de medio, a 30 [°C] y 200 [rpm].

Se puede observar que la capacidad máxima de remoción de la cáscara de arroz es menor que la reportada en la literatura: 4,23 [mg/g] con pH 5 (Che Man, et al., 2012) y 9,26 [mg/g] con pH 7 (Jalali, et al., 2015), sin embargo, sigue siendo mayor a los resultados obtenidos para medios inorgánicos sin modificar (Jalali, et al., 2015). Lo anterior podría explicarse por la complejidad del agua sintética utilizada en donde los demás iones presentes en ella también pueden interactuar con la cáscara de arroz, por ejemplo, metales disueltos (Hegazi, 2013). Por otro lado, el pH óptimo encontrado en las otras experiencias es distinto entre sí y diferente al empleado en estos experimentos, pH 8,8 que bajó hasta casi 7,0, siendo éste otro factor que podría disminuir la capacidad de remoción del medio. Además, en este caso se utilizó la cáscara sin modificar ni moler, elemento que podría también interferir en la capacidad de remoción.

Si bien todos estos resultados son indicadores del potencial de remoción de boro del sistema de humedales, lo que suceda en éste no necesariamente cumplirá con los mismos criterios ya que deben considerarse otras variables, como la existencia de un flujo y de evapotranspiración.

4.2 HUMEDALES

Los humedales fueron ubicados en la terraza del tercer piso del Departamento de Ingeniería Civil de la Universidad de Chile y funcionaron desde el 05 de septiembre del 2016, hasta el 07 de noviembre del mismo año. El muestreo comenzó el 29 de septiembre obteniéndose un total de 7 sets de muestras. Las muestras se recolectaron cada 5 días que corresponde al periodo de retención elegido. Sin embargo, por problemas de operación hubo muestreos en que este tiempo aumentó (Tabla 20).

4.2.1 EXPERIMENTOS DE POROSIDAD

Se realiza para conocer la porosidad del medio y de esa forma poder calcular el volumen de poros o volumen efectivo de agua en el humedal.

Para el experimento de porosidad se buscó replicar la densidad que se alcanza con la cáscara en los humedales, por lo que primero se calculó dicha densidad empíricamente. Se llenó una celda de acrílico con los 3 [kg] de masa escogida en tres capas y se compactó hasta donde fuera posible. Con la metodología anterior se obtuvo una densidad de 230 [g/L].

La porosidad se midió realizando una prueba en un envase rectangular graduado el que fue llenado en 3 capas y comprimido cada vez hasta lograr la densidad deseada. El valor obtenido fue de 0,56 por lo que, considerando un espacio efectivo dentro de la celda de 16 [cm] alto, 20 [cm] de ancho y 47 [cm] de largo, el volumen de poros dentro del humedal será de 8,384 [L] aproximadamente.

4.2.2 EVAPOTRANSPIRACIÓN

El caudal de diseño de los humedales es de 1,16 [mL/min], sin embargo, debido a la configuración del sistema de entrega de caudal éste no se pudo mantener constante. Los caudales de entrada a cada humedal se midieron durante toda la duración del experimento una vez al día de lunes a sábado, se buscó mantenerlo entre 1,2 y 1,8 [mL/min] para compensar la evapotranspiración que fluctuó entre 0,6 y 1,2 [cm/día]. En el Anexo B, se adjuntan las series de caudales para cada celda. La carga hidráulica resultante es entre 1,6 y 2,4 [cm/día], valores que se encuentran dentro del rango reportado en la literatura (Ver Tabla 8).

La alta evapotranspiración se debió a que el sistema se encontraba al aire libre, por lo que los volúmenes de entrada y salida fueron muy distintos entre sí aumentándose la concentración de sulfato, boro, sólidos disueltos e incluso protones H⁺. En la Tabla 19 se pueden ver los volúmenes de entrada y salida para todos los humedales entre cada muestreo. Por otro lado, en el Anexo C se adjuntan gráficos con dicha información, incluyendo caudales de entrada y salida correspondientes.

Tabla 19. Resumen volúmenes para cada celda entre muestreos.

		Puccinellia 1		Puccinellia 2		Puccinellia 3		
		T	Vin	Vout	Vin	Vout	Vin	Vout
Muestreo	[d]	[L]	[L]	[L]	[L]	[L]	[L]	[L]
1	1,95	4,81	3,1	4,81	2,9	4,22	2,6	
2	4,83	10,35	6,5	9,93	4,0	9,43	5,0	
3	2,20	4,01	2,7	5,39	4,0	3,92	2,3	
4	4,73	10,89	6,1	9,42	5,7	8,71	5,7	
5	4,97	8,88	5,9	12,12	8,8	8,03	6,5	
6	7,84	13,27	9,1	13,03	5,1	11,58	9,1	
7	2,99	5,72	4,3	7,30	4,3	5,29	3,6	
		Control 1		Control 2		Control 3		
		T	Vin	Vout	Vin	Vout	Vin	Vout
Muestreo	[d]	[L]	[L]	[L]	[L]	[L]	[L]	[L]
1	1,95	4,08	2,5	4,43	3,2	4,85	2,8	
2	4,83	9,09	5,1	9,46	6,4	10,32	4,1	
3	2,20	3,75	2,6	3,78	2,5	3,55	2,4	
4	4,73	8,21	4,1	8,69	6,4	8,31	5,0	
5	4,97	9,69	5,4	5,64	5,5	11,82	5,6	
6	9,40	9,40	3,5	12,31	7,5	16,31	10,0	
7	7,80	7,80	5,2	4,56	3,9	5,09	3,8	
		Typha 1		Typha 2		Typha 3		
		T	Vin	Vout	Vin	Vout	Vin	Vout
Muestreo	[d]	[L]	[L]	[L]	[L]	[L]	[L]	[L]
1	1,95	4,25	2,3	4,50	2,6	4,50	2,6	
2	4,83	10,32	4,8	9,13	4,6	8,31	3,0	
3	2,20	3,78	2,3	3,87	2,1	5,42	4,4	
4	4,73	8,74	4,4	8,49	5,3	9,44	4,6	
5	4,97	10,16	6,6	6,18	3,5	8,82	6,2	
6	9,40	18,51	7,1	11,81	2,2	16,52	6,8	
7	7,80	5,08	2,8	3,02	1,1	6,07	3,8	

La medición del volumen efluente se hizo de manera discreta, mediante el uso de bidones de 15 [L] que luego de cada muestreo debían ser vaciados y luego de haber diluido el agua contenida, según la concentración de boro máxima encontrada en el periodo. Es por ello que los tiempos de toma de efluente en algunos casos fue menor. El objetivo de lo anterior era conocer la relación entre volúmenes afluentes y efluentes, y se estima que un periodo de dos días es suficiente para obtener un factor de pérdida adecuado, que se calcula como el cociente entre el volumen de entrada y el volumen de salida.

Con respecto a las fechas de realización de cada muestreo y el periodo transcurrido entre ellos, se puede observar en la Tabla 20 que el tiempo de funcionamiento total del experimento fue de 5 semanas y los periodos entre muestreo nunca son menores a 4 días, que es mayor al tiempo de retención efectivo promedio de los humedales. Este último punto es muy importante, ya que tomando dicha consideración se puede asegurar que el efluente medido no es el mismo que el del muestreo anterior.

Tabla 20. Fechas de muestreos.

Muestreo	Fecha	Tiempo entre muestreos [días]
1	29-09-2016	
2	04-10-2016	4,93
3	08-10-2016	4,10
4	13-10-2016	4,81
5	19-10-2016	6,14
6	27-10-2016	7,93
7	02-11-2016	6,21

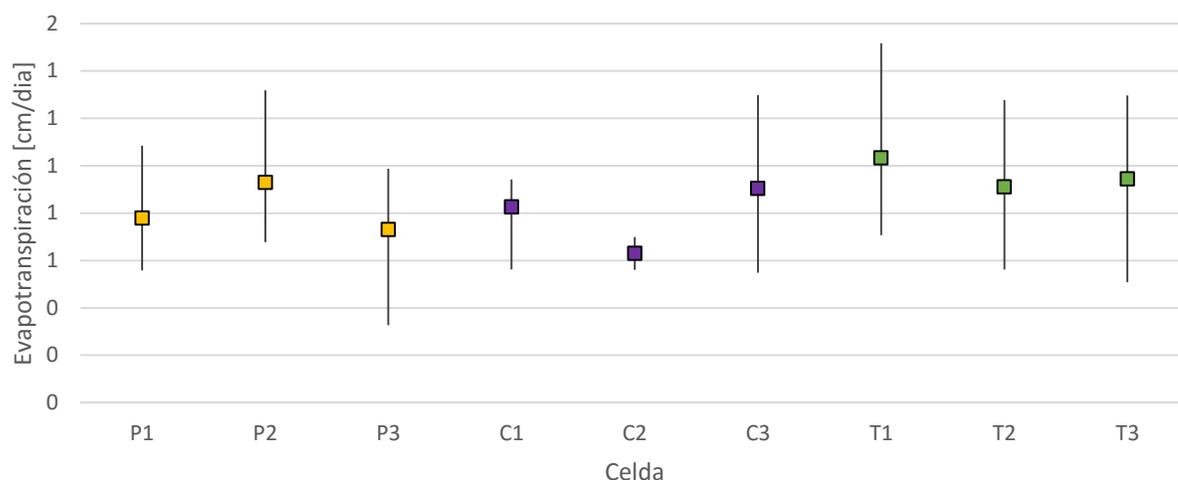


Figura 21. Evapotranspiración promedio y desviación diaria medida en el sistema de humedales.

La evapotranspiración se calculó en base a la diferencia entre los volúmenes de entrada y salida del humedal, luego se dividió por el tiempo de medición. En la Figura 21, se muestran los resultados. Se puede observar que la mayor evapotranspiración ocurre en los humedales con una densidad mayor de plantas, es decir en los plantados con *T. angustifolia*, tal como habría de esperarse según la literatura (Kadlec & Wallace, 2009). Mientras los demás tienen promedios y peak menores. La alta variabilidad se atribuye a las distintas condiciones meteorológicas para cada muestreo y a los distintos periodos en que llega el sol a las celdas según su posición.

Para analizar los valores de evapotranspiración por periodo, se hizo una estimación usando la fórmula aceptada por la FAO (FAO, 2006) y datos meteorológicos medidos en la azotea del mismo edificio donde se emplaza el experimento, estos son recolectados por el Departamento de Geofísica de la FCFM y están disponibles en línea¹. Más detalles sobre la metodología de cálculo se incluyen en Anexo D.

Los datos obtenidos se muestran en la Figura 22, donde además se pueden ver las evapotranspiraciones promedio por periodo obtenidas de la operación de los humedales. Se puede notar que, por lo general, los valores de evapotranspiración son mayores a lo obtenido con la fórmula de la FAO solo considerando evaporación, lo que puede estar relacionado con que los valores meteorológicos con los que se trabajó son de un sector más elevado y abierto o que la evapotranspiración en la cáscara de arroz funciona de otra forma. De cualquier manera, se puede observar que ambas series siguen una misma tendencia con excepción de dos periodos que coinciden con el tiempo en que los humedales estuvieron aislados del ambiente.

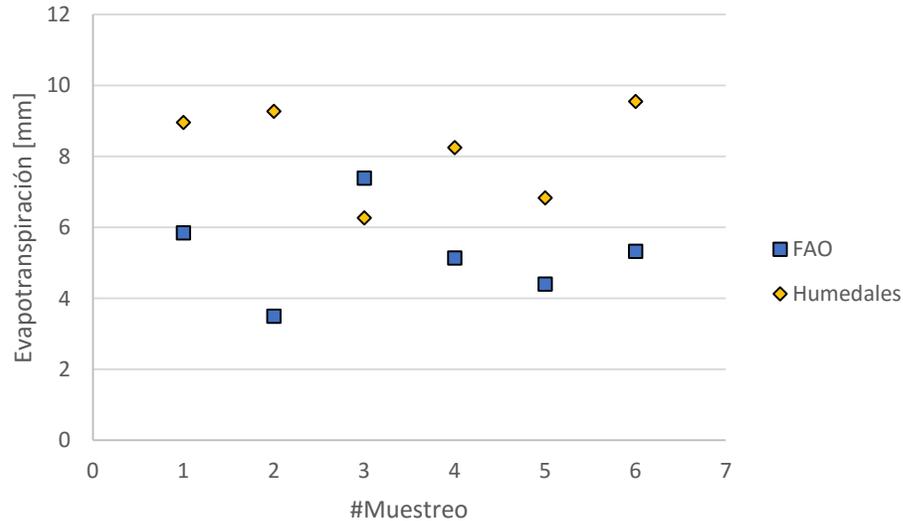


Figura 22, Evapotranspiración observada promedio (humedales) y evaporación teórica (FAO)

¹ <http://infomet.dgf.uchile.cl/>

4.2.3 REMOCIÓN DE BORO

Las pérdidas por evapotranspiración han de ser consideradas para un correcto análisis de los datos obtenidos en humedales. Para lo anterior existen diversas metodologías, por ejemplo, mantener el volumen constante de humedales tipo *Batch* (Türker, et al., 2016 c). Otra forma, que es la utilizada en esta memoria, es la corrección por concentración de los elementos presentes en el efluente (Florentina Zuritaa, et al., 2012). La concentración de boro equivalente corregido por evapotranspiración se calcula según la fórmula siguiente.

$$[B]_{eq} = \frac{V_{out} \cdot [B]_{medido}}{V_{in}}$$

Donde,

V_{in} : Volumen de agua de entrada al humedal [L].

V_{out} : Volumen de agua a la salida del humedal [L].

$[B]_{medido}$: Concentración de boro medido en la salida de los humedales [mg/L]

$[B]_{eq}$: Concentración equivalente compensada por evapotranspiración [mg/L].

Las mediciones reales se adjuntan en el Anexo E. En la Figura 43, se pueden observar las concentraciones de boro equivalentes para cada humedal, además se tiene la referencia de la concentración de boro a la entrada del sistema.

Del gráfico de concentraciones equivalentes (Ver Figura 43, Anexo F), se desprende que existe remoción en todos los casos y para todos los periodos, pero no es posible identificar una tendencia clara en cada celda. Para realizar un análisis adecuado, se elabora un gráfico con la remoción promedio, máxima y mínima para cada set de datos, éste se presenta en la Figura 23.

Contrario a lo que podría haberse esperado, las remociones promedio más importantes ocurren en las celdas de control, mientras que en los humedales plantados con *Puccinellia frigida* se obtiene en general, una remoción menor. Para un mejor análisis y dado que las masas de entrada de boro fueron distintas para cada celda, se realiza un balance de masas y se obtiene la masa total removida por cada humedal (Tabla 21).

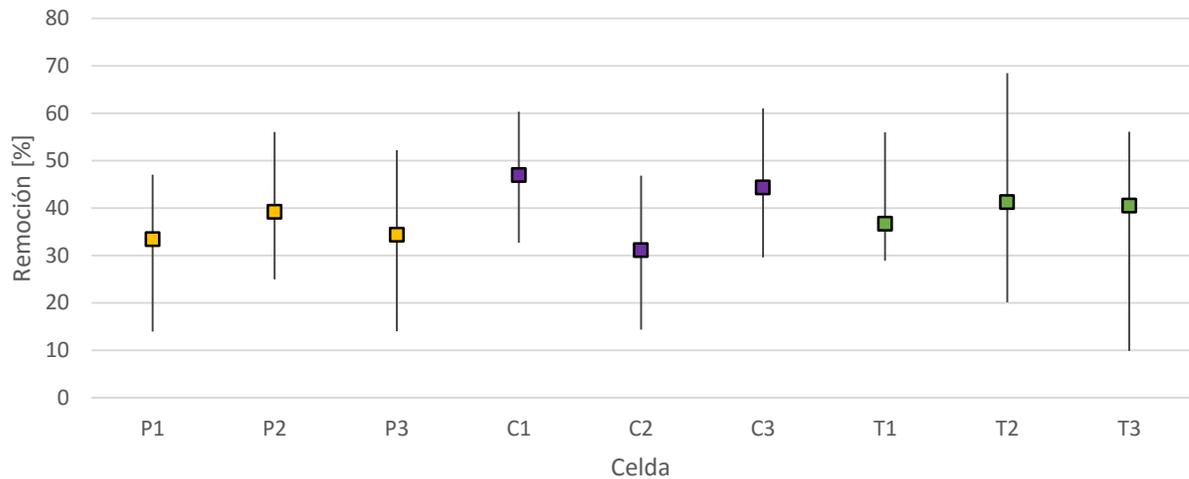


Figura 23. Remoción de boro promedio y desviación por celda para todas las mediciones $n=7$. Datos detallados en Anexo F.

El análisis de masas totales, se realiza considerando una de entrada, calculada como el producto entre el volumen afluente entre cada muestreo para cada celda y la concentración de boro medida en él según el periodo; y una masa de salida, que será el volumen de salida multiplicado por la concentración de salida de boro medida de cada celda. Los valores se presentan en la Tabla 21. Además, en la Figura 24, se puede ver el efecto del tiempo de donde no se puede concluir si el sistema ha comenzado su desgaste o no, pero si se puede inferir que aún no se ha saturado.

Tabla 21. Masas de entrada y salida totales de boro y remoción por celda.

	P1	P2	P3	C1	C2	C3	T1	T2	T3
Entrada [mg]	1648,3	1727,9	909,7	1513,8	1382,4	1690,8	1705,0	1372,7	1685,9
Salida [mg]	1109,1	1070,5	568,2	829,6	975,4	963,1	1087,9	783,1	990,6
B removido [mg]	539,2	657,4	341,5	684,2	407,0	727,7	617,1	589,6	695,2
[%]	32,7	38,0	37,5	45,2	29,4	43,0	36,2	43,0	41,2

La mayor remoción total se alcanza en las celdas de control con un máximo de 45,2% y las plantadas con *Typha angustifolia*, con un 43%. Los mecanismos de remoción en este caso específico han de ser estudiados con mayor detenimiento, pero se ha descrito que los principales en este tipo de sistemas corresponden a la sorción mediante el medio orgánico y la incorporación del metaloide por parte de las plantas (Türker, et al., 2014 a).

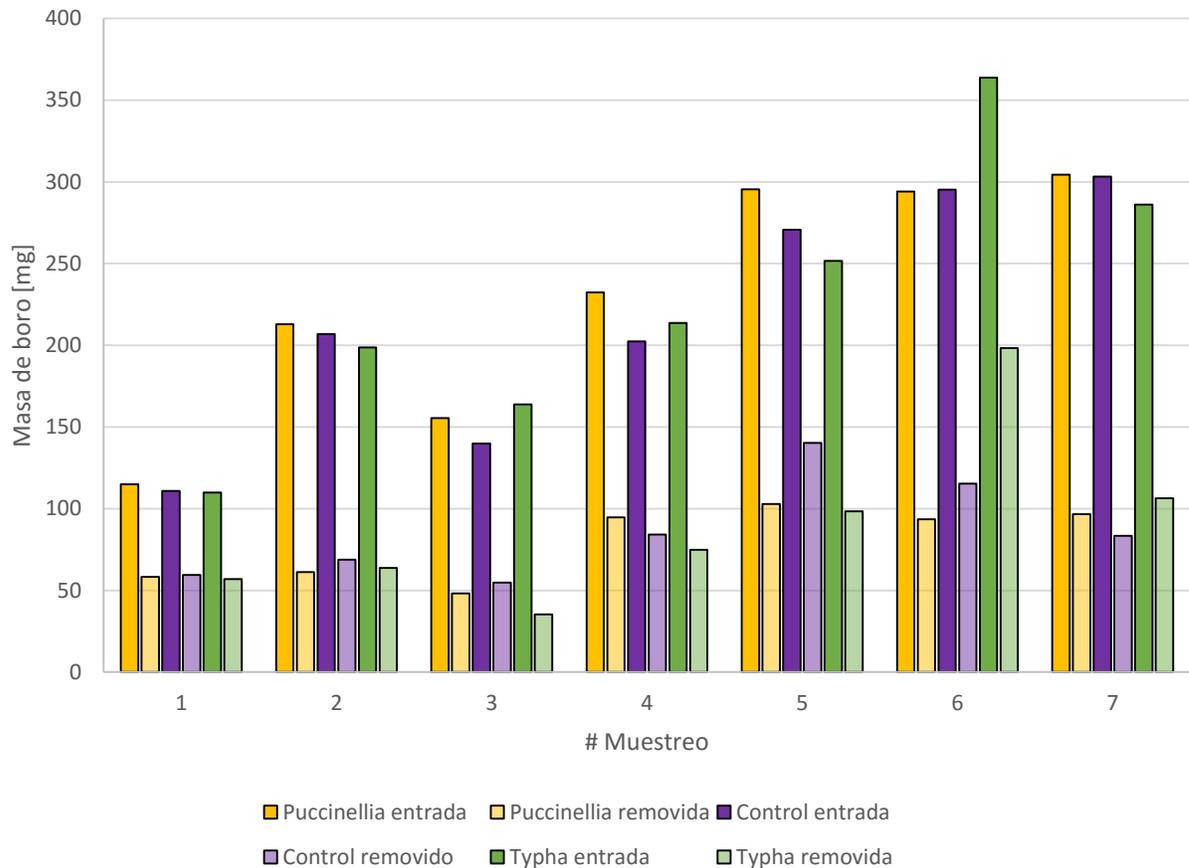


Figura 24. Masa de entrada de boro y remoción para cada set de humedales en cada periodo.

Para identificar los mecanismos más importantes en cada tipo de celda se evaluarán distintos parámetros, empezando con la dependencia de la remoción con respecto a la concentración de boro de entrada, ver Figura 25. En ella se puede observar un aumento del porcentaje de remoción a medida que la dosis afluente aumenta, lo cual es consistente con lo observado en los experimentos *Batch* (sección 4.1.1), por lo que se infiere que uno de los mecanismos efectivamente es la sorción.

Por otro lado, se tiene que la remoción de boro por cada humedal según la isoterma de la sección 3.3.2 es de 515 [mg] ($[\bar{B}] = 23,17$ [mg/L]). El valor anterior es alcanzado y sobrepasado por la mayoría de las celdas analizadas, lo que sugiere que: la isoterma fue mal elaborada o la variación del pH del agua de entrada puede haber afectado en la remoción, o que habría otros procesos ocurriendo dentro del humedal. Algunos de ellos son: que el aumento de la fuerza iónica de la solución aumenta la sorción de boro (Türker, et al., 2014 a), las plantas contribuyen en la remoción, y además la evapotranspiración concentra el boro dentro de los humedales aumentando la sorción del metaloide en la cáscara de arroz. Dicho aumento puede ser cuantificado al considerar el promedio de entrada y “concentrarlo” de forma inversa a la corrección por volumen, dando como resultado 42,74 [mg/L], luego se verifica en la isoterma y se obtiene una remoción máxima de 851 [mg], según lo cual el sistema aún no se ha saturado.

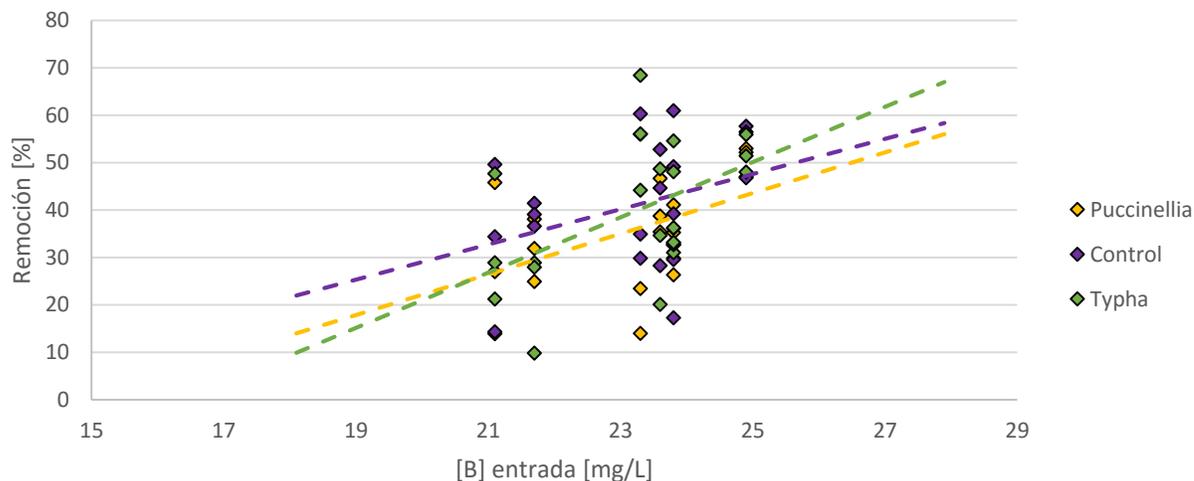


Figura 25. Efecto de la concentración de boro en la remoción

Dado que no existe una mayor remoción en los humedales con plantas que en las celdas de control, se podría inferir que el aporte de ellas en la remediación no es importante bajo estas condiciones, sin embargo, para verificar esto se realizó una digestión de las plantas y posterior análisis de contenido de boro.

a. Análisis de Vegetación

En la Tabla 22 se presenta la concentración natural de boro para las plantas utilizadas. La digestión de las plantas se realizó mediante el método utilizado por Rámila, et al., (2016). Los resultados obtenidos para la masa vegetal de cada humedal se presentan en la Tabla 23, más información se adjunta en el Anexo G.

Tabla 22. Concentraciones naturales de boro en el tejido seco de las plantas.

Tipo	B [mg/kg de hoja seca]	B [mg/kg de raíz seca]	Fuente
<i>Puccinellia frigida</i>	74,2	n.d.	(Rámila, et al., 2016)
<i>Typha angustifolia</i>	64	27	Análisis Externo ²

Se puede observar que las cantidades de boro absorbidas por las plantas son bastante bajas, por lo que, si bien se acepta que éste es un mecanismo de remoción presente en este experimento, su efecto es casi despreciable. Además, se puede notar que el factor de translocación en todos los casos resulta mayor a 1, como era de esperarse dada la literatura.

² Análisis foliar en el laboratorio de Agroanálisis de la Facultad de Agronomía de la Pontificia Universidad Católica de Chile

Tabla 23. Masa de boro absorbida por las plantas en cada humedal al término de este estudio.

Humedal	B efectivo sorbido [mg/kg]		Boro total por humedal [mg]		FT
	Raíces	Hojas	Raíz	Hoja	
T1	227,69	465,16	2,886	7,466	2,04
T2	49,25	345,00	2,156	6,840	4,93
T3	75,19	420,94	0,708	4,250	5,81
P2		646,74		2,328	

Con respecto a las masas de boro removidas, se tiene que los humedales plantados con *T. angustifolia* presentan una mayor absorción de boro, lo que se explica por su gran masa foliar, aun cuando sorbe menor cantidad de boro por masa de planta. Por otro lado, *P. frigida* exhibe un mayor valor para el parámetro anterior, sin embargo, en los humedales se cuenta con muy poca masa de planta, resultando en una baja remoción de boro total.

Si bien los mecanismos de remoción anteriormente mencionados explican gran parte de la disminución de la concentración de boro en el sistema, existe una correlación positiva entre la remoción de sulfato y boro que no se puede ignorar y que eventualmente podría significar que ocurren otros fenómenos en los humedales. En la Figura 26, se puede observar dicho fenómeno y se puede ver que está bastante más correlacionada, para los humedales plantados con *Typha angustifolia* ($R^2 = 0,81$).

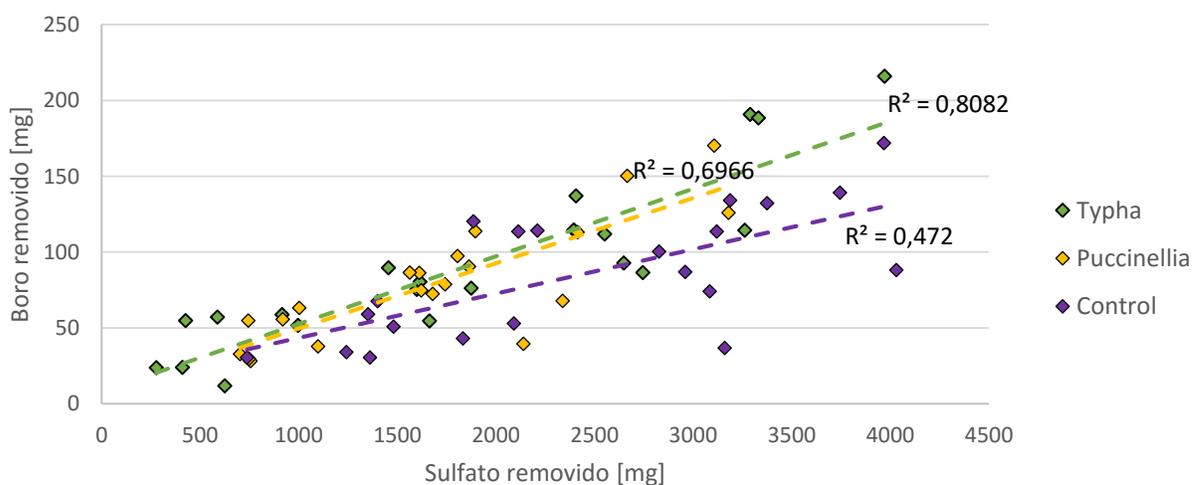


Figura 26. Relación entre la remoción de boro y sulfato para cada celda en cada muestreo. Se presentan los valores de R^2 de la regresión lineal de los datos.

La relación podría explicarse por la co-precipitación de borato cálcico ($Ca_3(BO_3)_2$) al precipitar sulfato de calcio (yeso, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$), la cual ha sido reportada por Remy et al. (2005). Otros autores han documentado la precipitación de boro con calcio en diferentes condiciones (Kitano, et al., 1978; Evans, 1987). Por otro lado, al tomar como referencia la formación del mineral Colemanita, $\log K_{ps}(25^\circ C) = 21,51$ (USGS, 2016), se encuentra que no se formará un precipitado de boro. Por lo tanto, se descarta como mecanismo de remoción en este estudio, sin embargo, se deja propuesto la investigación de la formación de precipitados a temperatura ambiente.

Se propone entonces que la remoción de boro se produce por 2 mecanismos: en los humedales con *Typha angustifolia* y *Puccinellia frigida* son la sorción al medio y la incorporación por parte de las plantas, mientras que en las celdas de control ocurren sólo el primero. Sin embargo, el más importante es la sorción a la cáscara de arroz.

Finalmente, al hacer un análisis percentil de todos los resultados independiente de la celda, se tiene que el 50% de ellos están por debajo los 14 [mg/L] de boro (Ver Figura 43, Anexo F), lo que si bien no es el valor aceptado en la norma de riego (0,75 mg/L) es bastante más bajo que los valores de entrada que rondan los 23,2 [mg B/L], indicando que el sistema fue efectivo.

4.2.4 REMOCIÓN DE SULFATO

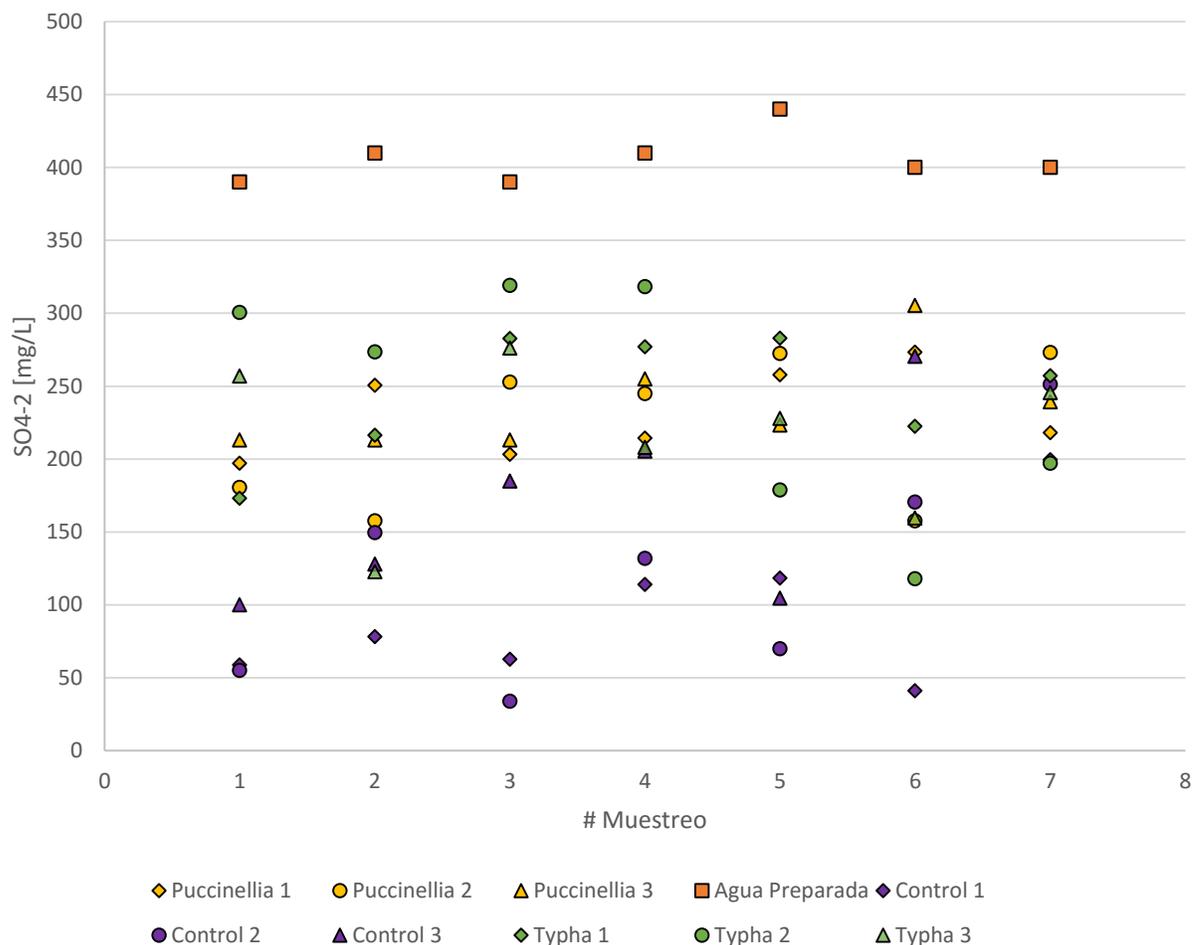


Figura 27. Concentración equivalente de sulfato para cada humedal en cada muestreo y para el agua de entrada.

Como se puede observar en la Figura 27, existe una alta remoción de sulfato por parte del sistema, la que es mayor para los humedales de control y menor para los plantados con *Typha angustifolia* (70% y 42% respectivamente). Se podría pensar que la disminución del sulfato tiene relación con su sorción en el medio y que esto podría afectar la remoción de boro, sin embargo, no se encontraron evidencias de que el medio remueva la especie, tanto dentro de este estudio (Ensayos *Batch*) como en el realizado por Chockalingam & Subramanian (2006). Otros procesos que pueden haber ocurrido son la precipitación, la incorporación por medio de la vegetación, o su reducción por medio de bacterias (Kadlec & Wallace, 2009). Se tiene que la mayor remoción se alcanza en las celdas sin vegetación, ver Figura 28, por lo que se puede descartar la incorporación de sulfato por parte de ésta. Se ha documentado que la existencia de plantas en humedales puede variar el potencial redox tanto como 400 unidades en unas cuantas horas, además se tiene que la capa de oxígeno en las raíces podría ser tan ancha como 4 cm y es aceptado que las raíces liberan oxígeno en las cercanías de sus rizomas (García, et al., 2010), provocando un ambiente desfavorable para la existencia de bacterias sulfato-reductoras.

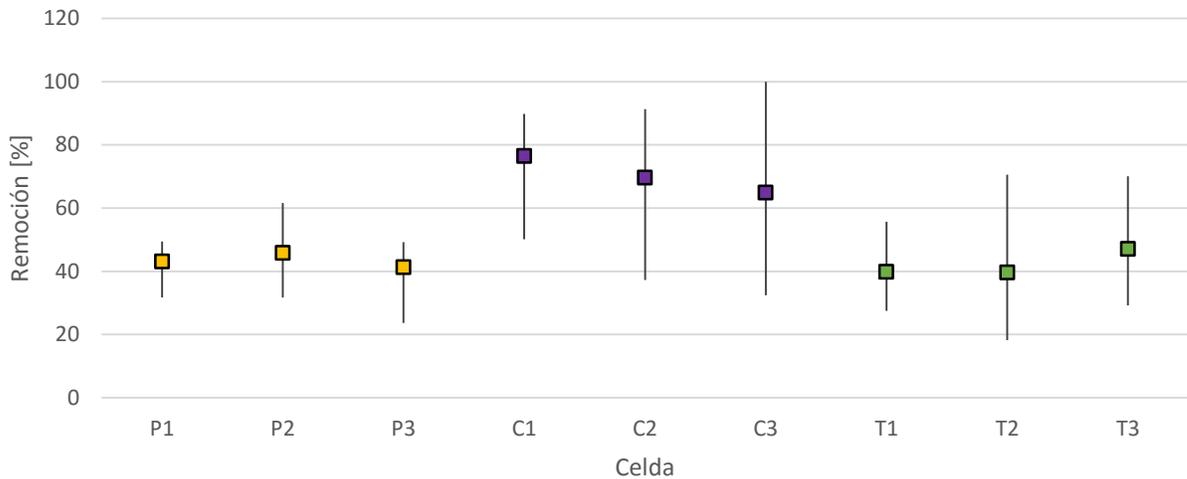


Figura 28. Remoción mínima, máxima y promedio de sulfato para cada tipo de celda y para todos los muestreos.

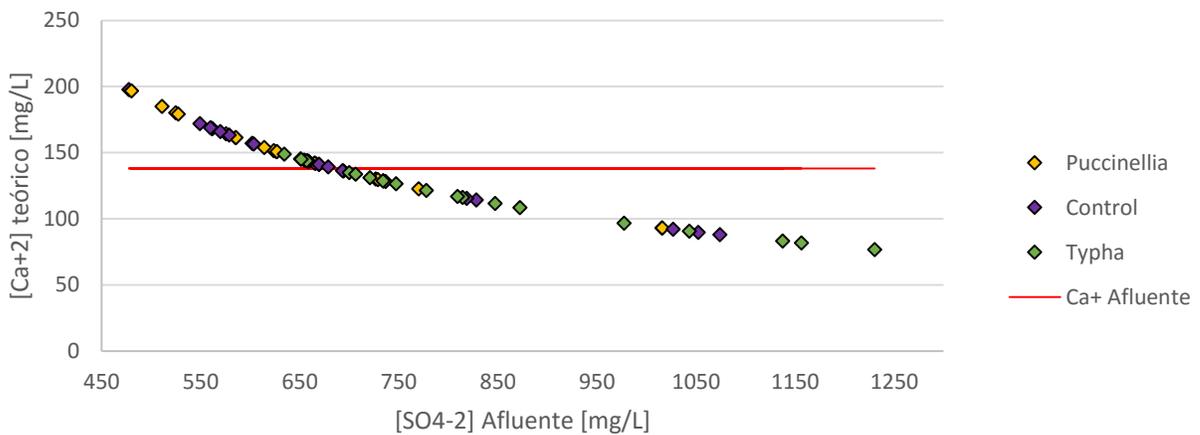


Figura 29. Concentración de calcio necesaria para la precipitación de sulfato en los humedales. Cada punto corresponde a una medición en una celda y en un muestreo particular. La línea roja representa el calcio afluyente (138 [mg/L])

La precipitación del sulfato en el agua puede ocurrir mediante la formación de yeso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ si existe en el medio acuoso la suficiente cantidad de calcio (Werner, 2016). Dicha precipitación dependerá también de la concentración de sulfato disuelta y de la temperatura a la que ocurre la reacción. Por lo tanto, se realizó un análisis de saturación considerando las concentraciones de SO_4^- corregidas según la pérdida de volumen y un $K_{ps}(25[^\circ\text{C}]) = 10^{-4,61}$ (USGS, 2016), con lo anterior se obtiene el calcio necesario para la precipitación. Teórica, el que se puede observar en la Figura 29.

La relación entre concentración de entrada de SO_4^{-2} y Ca^{+2} se presenta en la figura 29, donde también se adjunta la concentración máxima teórica de calcio en el agua afluente. Se observa que para el caso de los humedales plantados con *Typha latifolia*, la mayoría de los puntos están bajo la recta roja, es decir, la precipitación podría ocurrir en casi todos los casos por lo que la remoción en dichas celdas se considerará este fenómeno como probable. En el caso de las celdas de control, también se considerará como posible dado que, alrededor de la mitad de los datos se encuentran en la zona de precipitación, sin embargo, en las celdas plantadas con *Puccinellia frigida* no se considerará relevante. La diferencia en este último caso es la concentración de los elementos en el humedal, como se puede observar en el gráfico los valores de sulfato presentes en este sistema son menores que en los demás humedales, lo que se atribuye a dos fenómenos: menor evapotranspiración y un mejor funcionamiento del sistema de entrega de agua. Se puede observar en la sección 4.2.6. Condiciones finales y observaciones, un precipitado blanco adherido a la grava y a la cáscara de arroz (Figura 36), otorgando evidencias para esta hipótesis.

En las celdas de control, que son las que remueven la mayor cantidad de sulfato (Figura 27), la precipitación no alcanza a explicar por completo dicho fenómeno, solo un 12% considerando precipitación completa con el calcio, por lo que debe haber otro mecanismo de remediación. Un proceso importante a considerar, y del cual aún no se ha hecho referencia, es la remoción biológica de sulfato por medio de bacterias reductoras de sulfato, dicho mecanismo se plantea está presente en todas las celdas en mayor o menor medida. Para apoyar dicha hipótesis primero se debe tener que, en efecto, la cáscara de arroz sea un medio viable para el crecimiento de microorganismos, lo que fue comprobado en el experimento de Chockalingam & Subramanian (2006) y puede ser ratificado al analizar los componentes del sustrato, el cual tiene un 45,5% de carbono del cual un 34% corresponde a azúcares que puede ser aprovechado como alimento por parte de las bacterias (Ver sección 3.1.1). Además, dadas las evidencias expuestas en la sección 4.2.6, se tiene que este estudio también concluye que la cáscara de arroz es apta para el crecimiento de bacterias sulfato-reductoras.

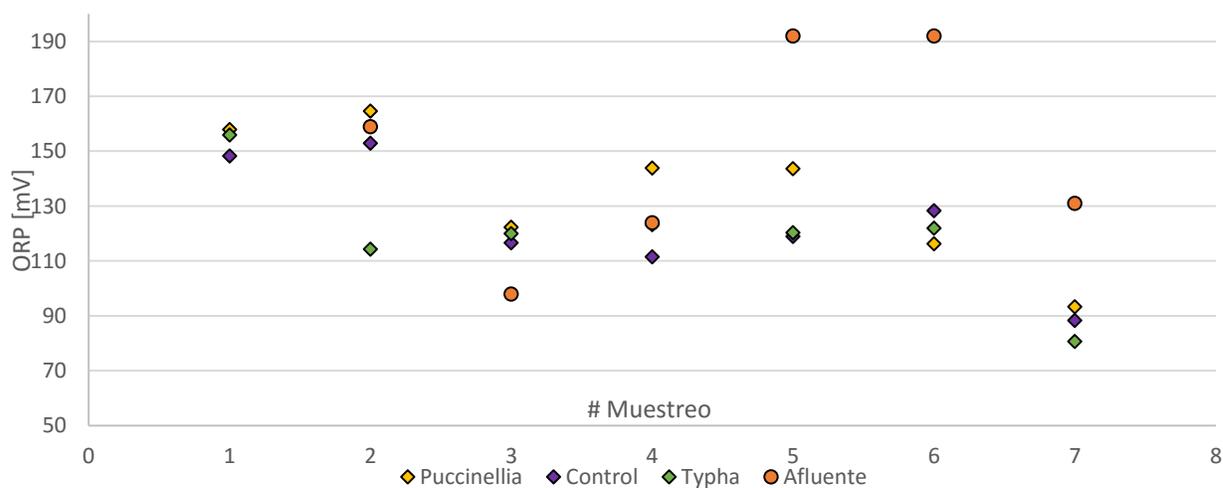


Figura 30. Potencial Redox promedio a la entrada y a la salida de las celdas. Valores tomados luego de la re-oxigenación del efluente, por lo que es solo un indicador.

Otros parámetros a tener en cuenta son el pH, ya que las bacterias sulfato-reductoras prefieren un medio neutro, el potencial redox que debe ser al menos menor a -100 [mV] y el oxígeno disuelto que se espera ronde entre los 0,1 y 1 [mg/L] para asegurar condiciones anóxicas (Lizama, et al., 2011 b). Según lo visto hasta ahora, el experimento cumple sólo 1 de 3 requisitos para validar la hipótesis de la existencia de bacterias, ya que el pH del agua usada es medianamente neutro (8,1), como se puede ver en la sección de metodología 3.5.4 y la sección siguiente (4.2.5.2), por otro lado, las mediciones de ORP no son nunca menores que 70 como se puede observar en la Figura 30, lo que sugiere un ambiente oxidativo desfavorable para la existencia de bacterias sulfato reductoras. Sin embargo, se debe considerar que los valores medidos se tomaron fuera del ambiente del humedal, por lo que pudo haber oxigenación.

Con el fin de tener más datos para analizar la existencia de dichos microorganismos en los humedales se hicieron mediciones de Oxígeno Disuelto (Tabla 24). Si bien los valores obtenidos no están dentro del rango requerido dado que existe una re-oxigenación derivado del método de toma de muestra, se puede ver que las mayores remociones se alcanzaron en los humedales con una concentración de oxígeno menor, mientras que cuando dicho valor es más alto la masa removida es menor. Lo anterior podría respaldar la posible existencia de las bacterias sulfato-reductoras, sin embargo, para tener certeza se tendrían que realizar análisis que están fuera del alcance de este estudio. Análisis como, por ejemplo, extracción de una muestra de arroz del fondo del humedal para un conteo de bacterias o estudios del oxígeno disuelto y potencial redox en las profundidades del humedal.

Finalmente, si bien se conocen los valores de los indicadores mencionados, en realidad no se tiene certeza sobre lo que ocurre dentro del humedal donde perfectamente puede haber zonas completamente anóxicas y otras más oxigenadas, principalmente debido a las características del flujo que tiende a estancarse hacia el fondo (Ver Figura 31). En la sección 4.2.6, se puede ver un precipitado negro depositado en la grava y en la cáscara de arroz (Figura 37), sugiriendo la formación de minerales de sulfuro que respaldan la existencia de bacterias sulfato-reductoras.

Tabla 24. Concentraciones de Oxígeno Disuelto promedio de los últimos 2 muestreos. Datos fueron tomados luego de la re-oxigenación del efluente.

Celda	OD [mg/L]	Masa total removida de sulfato [mg]
P1	6,9	12.194,9
P2	6,7	13.108,5
P3	6,9	7.334,0
C1	4,5	18.192,7
C2	5,1	15.839,0
C3	3,7	17.136,0
T1	7,9	13.061,2
T2	7,2	10.704,8
T3	6,3	15.276,7

El sistema fue efectivo para la remoción de sulfato ya que los valores de remoción promedio para cada tipo de celda fueron de 44% en las celdas plantadas con *Puccinellia frigida*, 70% en las de control y 42% en las plantadas con *Typha angustifolia*. Las concentraciones obtenidas en su mayoría cumplen con lo exigido en la norma de riego aun cuando el agua de entrada no lo hacía (Ver Figura 27).

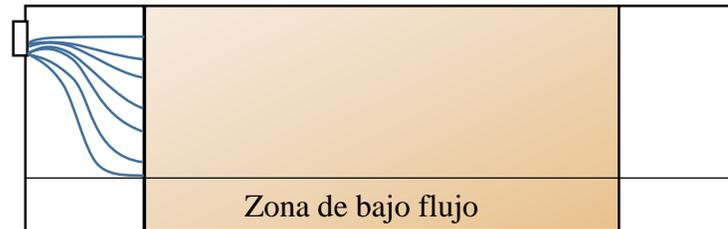


Figura 31. Líneas de flujo a la salida de un humedal (en azul) y zona que se sugiere tiene un flujo casi nulo.

4.2.5 CAMBIOS DE PARÁMETROS IN-SITU

4.2.5.1 Conductividad Eléctrica

La CE del agua sintética en este caso es mayor que cuando se usaba agua destilada debido a que el agua potable tiene una CE aproximada de 1000 [uS/cm]. En la Figura 32 se puede observar cómo varía este parámetro en cada muestreo según el tipo de celda.

Los datos están corregidos por la pérdida de agua en el sistema, lo anterior se logra utilizando la fórmula a continuación, para conseguir la CE (CE) equivalente si no existiese la evapotranspiración. En el Anexo E se adjuntan las mediciones reales.

$$[CE]_{eq} = \frac{V_{out} \cdot [CE]_{medido}}{V_{in}}$$

Donde,

V_{in} : Volumen de agua de entrada al humedal [L].

V_{out} : Volumen de agua a la salida del humedal [L].

$[CE]_{medido}$: CE medida en la salida de los humedales [uS/cm]

$[CE]_{eq}$: CE equivalente compensada por evapotranspiración [uS/cm].

Se puede observar que la CE disminuye en todos los casos, sin embargo, no se distingue una tendencia clara en los humedales con y sin plantas. Si bien la cáscara de arroz en los ensayos *Batch* aumentaba la CE, en este caso la disminuye, lo que se puede atribuir a la disminución de la concentración de sulfato, fenómeno que no ocurrió en los ensayos *Batch*.

Se puede observar que los valores máximos rondan los 1500 [uS/cm] y los mínimos los 1000 [uS/cm] por lo que podría clasificarse a esta agua dentro de la norma de riego como “Agua que puede tener efectos perjudiciales para cultivos sensibles”, cumpliendo así con el objetivo que es poder utilizar el agua en riego.

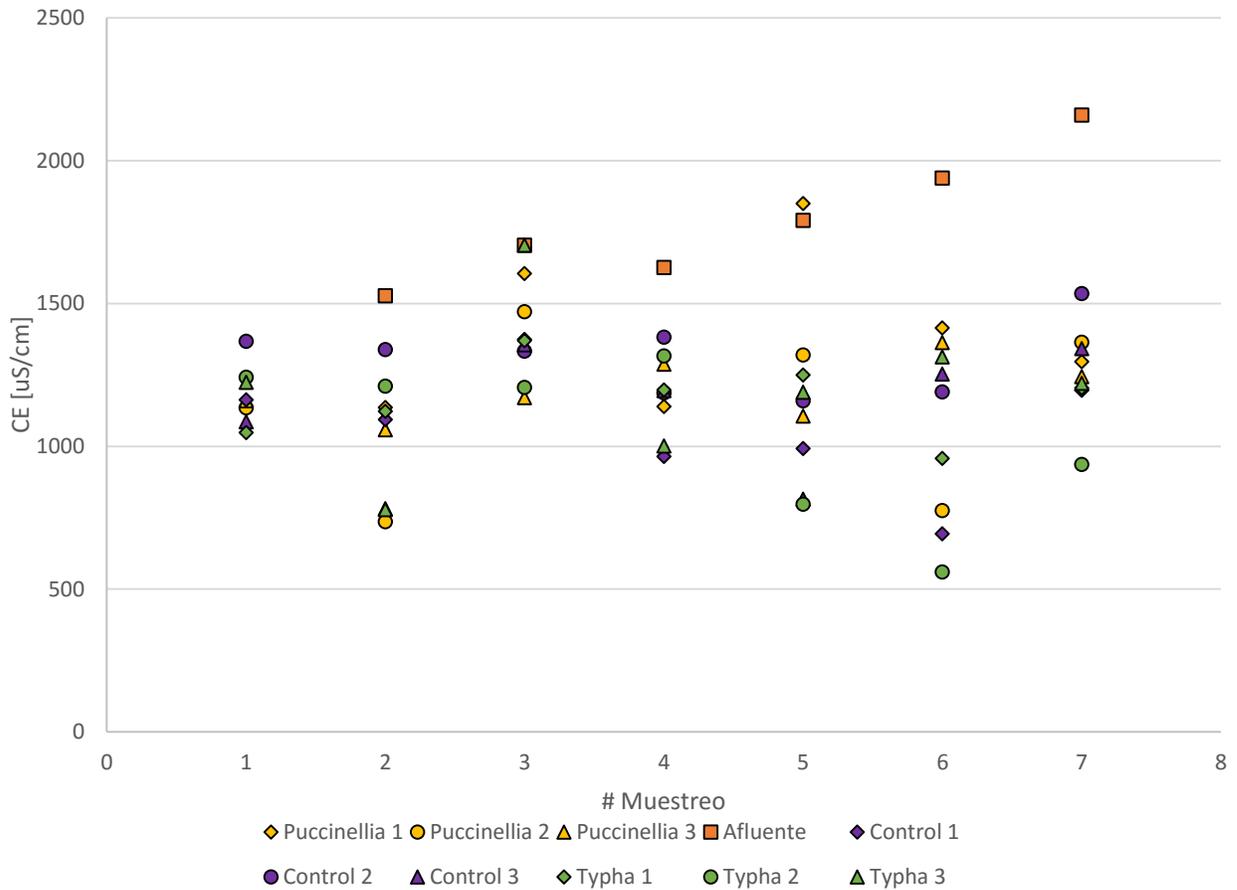


Figura 32. CE equivalente de las celdas

4.2.5.2 pH

Para corregir los valores medidos por la pérdida de agua se lleva el pH a su equivalente en protones y se usa la fórmula,

$$10^{-pH_{eq}} = \frac{V_{out} \cdot 10^{-pH_{medido}}}{V_{in}}$$

Donde,

V_{in} : Volumen de agua de entrada al humedal [L].

V_{out} : Volumen de agua a la salida del humedal [L].

pH_{medido} : pH medido en la salida de los humedales

pH_{eq} : pH equivalente compensado por evapotranspiración

A continuación, se presentan los resultados obtenidos. En el Anexo E se adjuntan las mediciones reales.

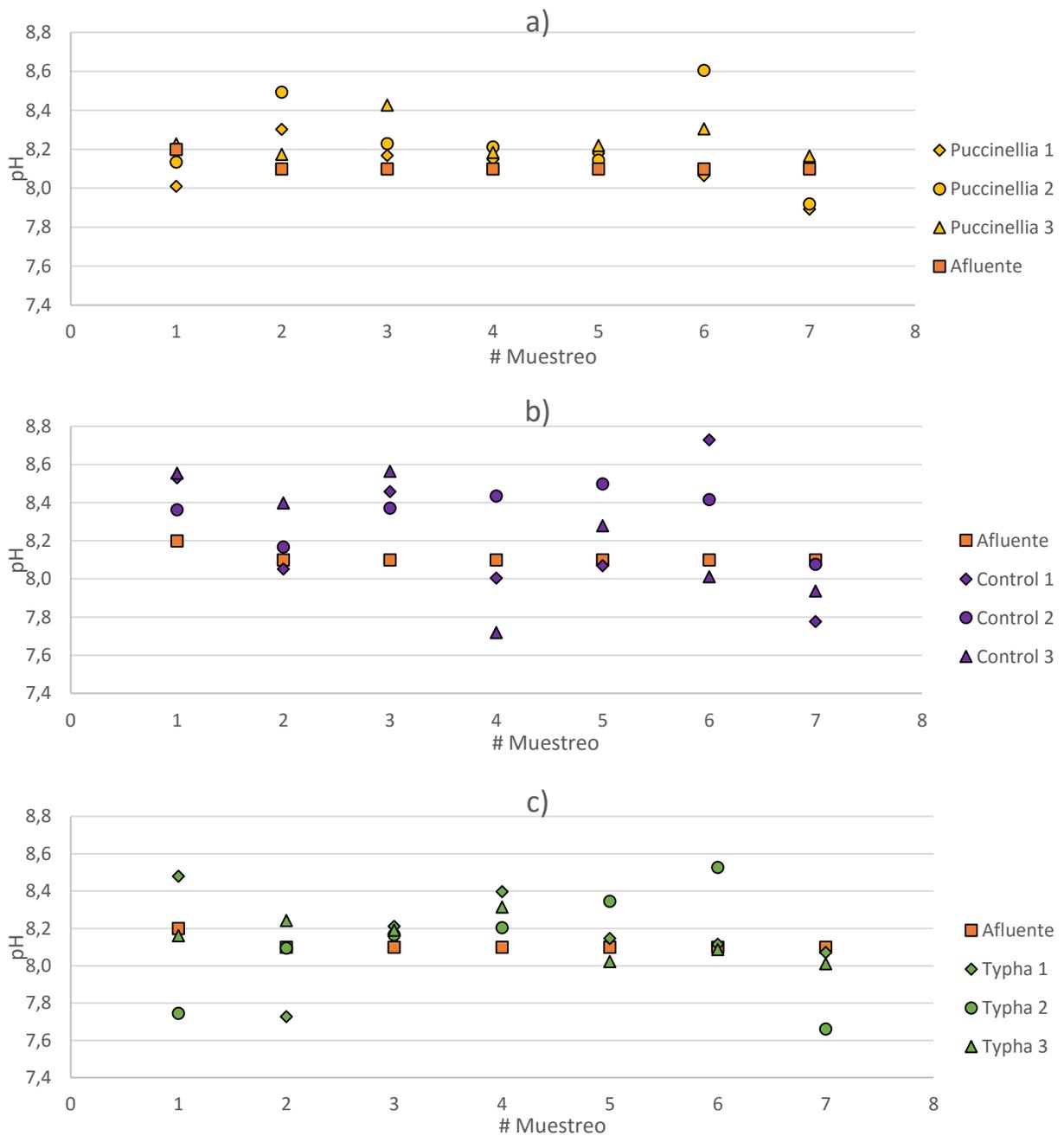


Figura 33. pH del efluente de los humedales plantados y del control. Parte a) celdas con *P. frigida*, b) celdas de control y c) humedales plantados con *T. angustifolia*.

En la Figura 33 se observa que el pH tiende a mantenerse hacia los últimos muestreos. En este caso el pH es bastante distinto al de los ensayos *Batch* donde era cercano a 7, resultando en una mayor concentración de $B(OH)_3$, por lo que los mecanismos principales de remoción serán la formación de complejos con dicha especie (Kozlecki & Polowczyk, 2015) y en menor medida con el borato (Goldberg, 1997), además del intercambio iónico con este último (Jalali, et al., 2015). A diferencia de lo ocurrido en los ensayos *Batch*, el pH en este caso no disminuye si no que se mantiene bastante constante lo que se puede atribuir a que la disolución de ácidos carboxílicos es limitada o está potenciada por el continuo movimiento en los reactores.

Finalmente cabe destacar que el pH de salida de los humedales cumple con el criterio establecido en la norma de riego (5,5-9), por lo que se estaría cumpliendo con el objetivo de este estudio.

4.2.6 CONDICIONES FINALES Y OBSERVACIONES

A continuación, se adjuntan algunas imágenes de las condiciones finales de los humedales.



Figura 34. Celdas plantadas con *Puccinellia frigida* al término del experimento.

Se puede observar que las plantas de las celdas P1 y P2 crecieron en el transcurso del experimento, se puede ver su estado inicial en la Figura 10 y final en la Figura 34. Las plantas de la celda P3 también crecieron, sin embargo, no es posible observarlo en la fotografía. En el caso de los humedales plantados con *Typha angustifolia*, se puede observar que en todos hubo un aumento de la población de plantas y de la altura de las mismas (Figura 36), en comparación a su estado inicial (Figura 11). Es decir, el medio es apto para la supervivencia de las plantas y el agua utilizada también.

Además, se observó a la salida de los humedales un precipitado blanco, atribuible a la formación de yeso por precipitación de calcio y sulfato, apoyando así una de las hipótesis planteadas anteriormente (Ver Figura 36).

Por otro lado, al desarmar los humedales se encontró otro indicio de la existencia de bacterias sulfato-reductoras, un fuerte olor a ácido sulfhídrico expedido desde la sección inferior de los mismos. Otra evidencia se encontró al observar la cáscara de arroz de esa zona, la cual presentaba un precipitado negro (Figura 37).

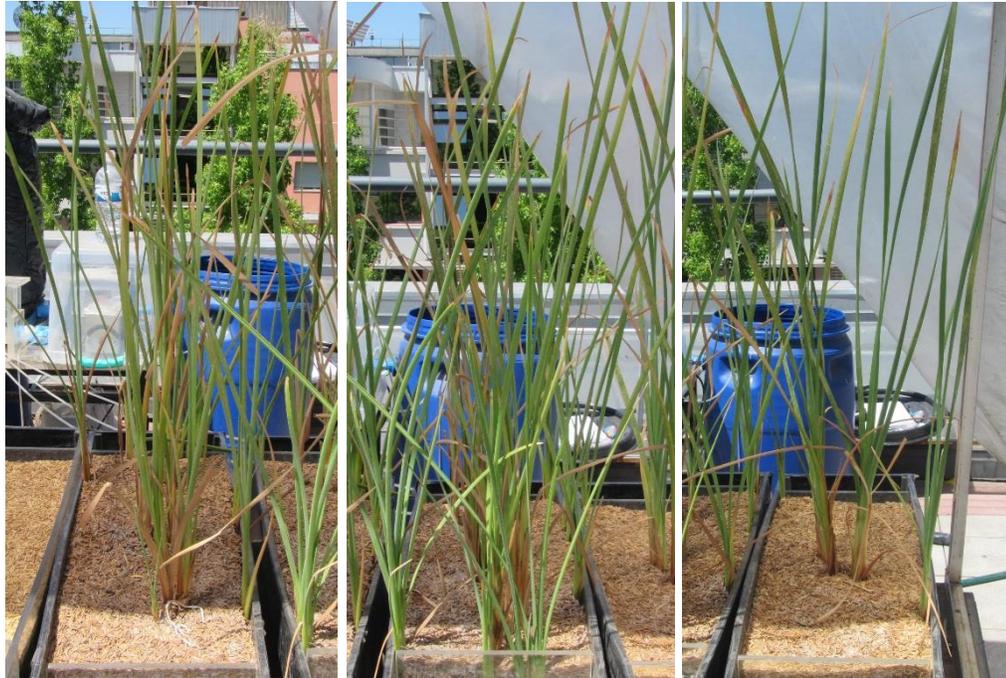


Figura 35. Celdas plantadas con *Typha angustifolia* al término del experimento.



Figura 36. Grava y cáscara de arroz con precipitado blanco. La figura de la izquierda se presenta en todos los humedales, mientras que la segunda pertenece a una celda de control.



Figura 37. Precipitado negro adherido a la cáscara de arroz. Esto se observó en todas las celdas.

Capítulo 5

CONCLUSIONES Y PROYECCIONES

5.1 CONCLUSIONES

De las experiencias *Batch* se puede concluir que la cáscara de arroz y la turba remueven boro mediante sorción con una capacidad levemente superior por parte de ésta última, la cual no es estadísticamente significativa. Sin embargo, el menor costo del primero lo hace un mejor candidato a la hora de construir humedales dada la gran cantidad de medio a utilizar. Por otro lado, se observó que no hubo remoción de sulfato en ninguno de los medios. Dado que el agua con la que se trabajó en los experimentos *Batch* no fue la misma que la utilizada en los humedales, se observaron diferencias en el tratamiento. Algunas de éstas fueron: la variación de pH, en los ensayos *Batch* éste indicador bajaba de 8,8 alrededor de 7,0, mientras que en los humedales subía de 8,1 a 8,2 aproximadamente; la variación de la CE, en los reactores subían 300 unidades, mientras que en los humedales ocurría una disminución en torno a 500 unidades atribuible principalmente a la remoción de sulfato; y diferencias en la capacidad última de sorción de boro, que aparentemente es mayor en los humedales.

Uno de los grandes problemas en los sistemas de tratamiento naturales es la pérdida de agua por evapotranspiración, por lo que los elementos presentes en el afluente terminan concentrándose dificultando el análisis de los resultados. Los resultados de remoción obtenidos en este estudio están corregidos por pérdida de volumen, lo que, si bien es efectivo a la hora de realizar un análisis, en la práctica representa un problema dados los resultados crudos adjuntos en el Anexo E, ya que no se cumple la normativa de riego para ningún parámetro aun cuando se sabe que existe remoción de especies por parte del sistema. Lo anterior podría solucionarse ubicando una capa de algún impermeabilizante en la superficie del humedal, del mismo modo en que se utiliza para impermeabilizar por ejemplo rellenos sanitarios de forma inversa. Otra opción sería utilizar una superficie de una arcilla menos permeable que permitiera una baja pérdida de agua en su interior.

Si bien el afluente al sistema de humedales era de peor calidad que el utilizado en las experiencias *Batch*, el sistema respondió adecuadamente. Éste removió boro como se esperaba, es decir, al menos tanto como el posible dada la isoterma de Langmuir construida en la sección 4.1.2.1; aumentando el pH. También disminuyó una CE mayor a 1500 [uS/cm] mediante la sorción de especies en la cáscara de arroz y la remoción de sulfato; esto último no se esperaba dado que la cáscara de arroz no interactuó con el sulfato en los experimentos *Batch*.

El sistema de humedales fue efectivo removiendo boro, encontrándose un máximo de 45,2% en las celdas de control, un 43% en las plantadas con *T. angustifolia* y un 38% en las con *P. frigida*, dichos valores son bastante altos. Otros experimentos del tipo *Batch* han obtenido incluso valores mayores, pero dado que dicho sistema no es suficientemente representativo de un sistema real, dado que no hay caminos preferenciales ni zonas muertas, se considera que los resultados de este experimento deben ser analizados críticamente. Algunos ejemplos, 17% (Lizama, et al., 2014), 40.7 % (Türker, et al., 2014 b), 35% (Türker, et al., 2013) y 64% (Türker, et al., 2016 b).

En base a lo observado, la remoción se puede atribuir a dos mecanismos: la sorción de boro en el medio y la incorporación a la vegetación, en cada celda los porcentajes de remoción son los indicados en la Tabla 25. Se concluye que el sustrato es el principal sumidero de boro en el sistema.

Tabla 25. Porcentajes de remoción de boro según cada mecanismo.

Celda	Plantas [%]	Sorción al medio [%]	Total [mg]
<i>Typha latifolia</i>	1,3	98,7	634
<i>Puccinellia frigida</i>	0,5	99,5	513
Control	0	100	606

Con respecto a las plantas, se puede ver en la Tabla 23 que la que tiene un potencial mayor de acumulación es *P. frigida*. Si bien en los humedales el aporte en la remoción de las plantas es aproximadamente un 1%, considerando que *P. frigida* tiene la capacidad de absorber más boro por masa de hoja o raíz que la *T. angustifolia*, se tiene que es una mejor opción para el tratamiento. Sin embargo, dada la capacidad de ésta última de reproducirse y crear una gran cantidad de biomasa, podría resultar más atractivo utilizarla ya que su remoción total de boro en el humedal sería mayor a la de la otra especie.

Con respecto a la vida útil del sistema, al considerar la concentración del boro en las celdas tomando en cuenta la pérdida de volumen, aún no se alcanza la masa total de boro que puede ser sorbido según la isoterma encontrada, la que probablemente subestime los resultados dado lo reportado en la literatura (Che Man, et al., 2012; Jalali, et al., 2015). Por otro lado, los resultados de remoción en el tiempo sugieren que el sistema aún no ha alcanzado su máximo ya que no se observa claramente una disminución en su capacidad de remoción. Si se busca aumentar la vida útil del sistema y la masa de boro removida sólo considerando la capacidad de sorción del medio, podrían construirse celdas con una mayor densidad de cáscara de arroz o se podría operar el sistema con un caudal menor. La incorporación a la vegetación podría ser más relevante si se tuviese una mayor densidad de plantas y/o mayor biomasa.

Un hallazgo importante de este estudio es la remoción de sulfato en los humedales construidos, cosa que no se esperaba, principalmente por la nula remoción de sulfato por parte de la cáscara de arroz reportada en la literatura y lo observado en los experimentos *Batch*. Como se discutió en la sección 4.2.4, la remoción se atribuye a la precipitación con calcio y/o a la reducción mediante bacterias sulfato-reductoras (Ver Tabla 26)

Tabla 26. Porcentaje de remoción de sulfato según mecanismo.

Celda	Precipitación [%]	Bacterias [%]	Total
Control	10,0	90,0	54662
<i>T. angustifolia</i>	29,8	70,2	36795
<i>P. frigida</i>	10,5	89,5	32524

La precipitación de yeso puede explicar la remoción de sulfato en el agua, sin embargo, su ocurrencia no está asegurada dadas las concentraciones de entrada de calcio que no son constantes y son bastante bajas, además existe la co-precipitación del boro como borato de calcio, por lo que la concentración del catión no alcanzaría a remover todo el sulfato que es remediado. Por lo tanto, debe haber un segundo mecanismo, que se plantea es la reducción del sulfato mediante bacterias sulfato reductoras. Si bien, los indicadores de su presencia no se encuentran dentro de los rangos planteados en la literatura para bacterias de este tipo principalmente porque fueron tomados fuera del sistema, la evidencia de remoción sugiere algo distinto obteniéndose valores de más de un 70% en las celdas de control, además al desarmar los humedales se encontró olor a ácido sulfhídrico (huevo podrido) y se observaron precipitados de metales sulfurados.

Por lo dispuesto en la sección señalada y lo expuesto en este acápite se concluye que existen bacterias reductoras de sulfato en los humedales construidos y que las celdas de control representan un sistema eficiente y efectivo para la remoción de sulfato, mientras que los humedales plantados son efectivos, pero tienen una eficiencia menor, *P. frigida* 43,5% y *T. angustifolia* 42,2%. Al comparar los resultados anteriores con la literatura considerando concentraciones de entrada parecidas a las de este estudio, se obtiene que el sistema es bastante prometedor a la hora de remover sulfato. Por ejemplo: remoción en efluente minero 57-61% y remoción en aguas servidas en sistema HSSF 51% promedio (Kadlec & Wallace, 2009).

5.2 PROYECCIONES

Existen varias mejoras factibles para el sistema de manera de aumentar su efectividad, por ejemplo, la construcción de los humedales con una densidad mayor, lo cual aumenta la relación adsorbato/adsorbente, o disminuyendo el caudal de entrada lo que cumpliría el mismo objetivo y al mismo tiempo aumentaría el tiempo de interacción entre ambos. Esto último se puede lograr con una bomba que permitiese mantener un caudal constante bajo para todos los humedales, en un periodo de baja evapotranspiración para evitar la pérdida completa del volumen. Un mayor tiempo de operación podría permitir observar el comportamiento del humedal y el efecto del tiempo en la remoción.

Si se utiliza una planta como *P. frigida* se recomienda germinarla en verano y utilizarla en octubre/noviembre cuando estuviese crecida por completo. Ésta fue una limitante del estudio ya que se cultivó en abril y en el verano murieron aproximadamente un 90% de los ejemplares debido al calor, dejando los humedales poblados solo con unas pocas especies.

El aumento de la población de plantas en el humedal puede aumentar la remoción, considerando que la masa de raíces de la especie es bastante baja implicando una menor interacción con el contaminante. Otra experiencia sugerida es la construcción de un humedal con grava y *P. frigida* con el fin de ver su comportamiento en un humedal típico y un ambiente distinto al hidropónico, ya realizado por Rámila, et al, (2016). Además se espera conocer su potencial como elemento integrante de un sistema de remediación por humedales construidos.

Para identificar si existen mejoras en la remoción de boro se sugiere usar agua con menor CE y concentración de iones o con otro pH para fomentar la remoción por parte de las plantas, las que según la literatura se comportan mejor en pH menor a 9. A dicho pH además se tiene una mayor concentración de $B(OH)_4^-$, por lo que se espera que los mecanismos asociados a su sorción sean preponderantes y eventualmente significar una mayor remoción de boro que a pH menores. Como la cáscara de arroz no se ha utilizado en humedales con anterioridad, la investigación del pH óptimo para optimizar la remoción en el medio sigue siendo una incógnita.

Por otro lado, se podría probar el sistema con el efluente de algún pretratamiento real que no haya sido capaz de eliminar el boro e incluso con agua con una mayor concentración de sulfato. En la misma línea, dada la investigación de Werner (2016) sobre el tratamiento del agua del río Azufre, se podría pensar en un sistema de tratamiento conjunto que pudiera remover una mayor cantidad de contaminantes del agua, como por ejemplo columnas de piedra caliza y cáscara de arroz, lo cual removería potencialmente arsénico, fierro, sulfato y boro.

Se sugiere la implementación de humedales más grandes que permitan tener un caudal de entrada mayor, por ende, más manejable, con una relación de masa de sustrato, masa de entrada de boro, pH y concentración, de forma que se maximice la remoción, se propone realizar experimentos *Batch* para determinar lo anterior ya que no se cuenta con suficiente información. Además, que tengan una mayor superficie plantada, alimentación a caudal constante y control del caudal de salida con un periodo de retención mayor, de al menos 12 días.

Finalmente, la remoción de sulfato resultó ser bastante alta en los humedales, por lo que queda verificar los mecanismos por la que ésta ocurre y comprobar la existencia y el rol de bacterias sulfato-reductoras. De la misma forma se podría investigar más a fondo la posibilidad de la co-precipitación con el boro a temperatura ambiente en ensayos de tipo *Batch*, con el fin de otorgar más información sobre los mecanismos de remoción de boro en humedales construidos. Dada la efectividad con los contaminantes tratados en este estudio y la literatura sobre la cáscara de arroz, se podría probar el sistema para el tratamiento de otros contaminantes como fierro, cobre, zinc, plomo, níquel y arsénico que ya han sido estudiados en experimentos *Batch* (Chockalingam & Subramanian, 2006; Hegazi, 2013; Amin, et al., 2006).

BIBLIOGRAFÍA

Abrol, I. P., Yadav, J. P. & Massoud, F. I., 1988. *Salt Affected Soils and Their Management*, Roma, Italia.: Food and Agriculture Organization of the United Nations.

Amin, M. N. y otros, 2006. Removal of arsenic in aqueous solutions by adsorption onto waste rice husk. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45(24), pp. 8105-8110.

Australia and NZ, A. a. R. M. C., 2000. *Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality, volume 1*. s.l.:s.n.

Avraham, E., Noked, M., Soffer, A. & Aurbach, D., 2011. The feasibility of boron removal from water by capacitive deionization. *Electrochimica Acta*, Volumen 56, pp. 6312-6317.

Boyde, C. E. & Walley, W. W., 1972. Studies of the biogeochemistry of boron. I. Concentrations in surface waters, rainfall and aquatic plants. *The American Midland Naturalist*, 88(1), pp. 1-14.

Brown, P. A., Gill, S. A. & Allen, S. J., 2000. Metal removal from wastewater using peat. *Water Resources*, 34(16), pp. 3097-3916.

Chapman, S. J., Campbell, C. D., Fraser, A. R. & Puri, G., 2001. FTIR spectroscopy of peat in and bordering Scots pine woodland: relationship with chemical and biological properties.. *Soil biology & biochemistry*, Volumen 33, pp. 1193-1200.

Che Man, H., Hong Chin, W., Rahmati Zadeh, M. & Mohd Yusof, M. . R., 2012. Adsorption potential of unmodified rice husk for boron removal. *Bio Resources*, 7(3), pp. 3810-3822.

Chockalingam, E. & Subramanian, S., 2006. Studies on removal of metal ions and sulfate reduction using rice husk and *Desulfotomaculum nigrificans* with reference to remediation on acid mine drainage. *Chemosphere*, Issue 62, pp. 699-708.

Crites, R. W., Middlebrooks, J. & Reed, S. C., 2006. *Natural wastewater treatment systems*. s.l.:Taylor & Francis Group.

DGA, 2008. *Evaluación preliminar alternativas de mitigación de contaminantes en el río Lluta*, Santiago: Departamento de Estudios y Planificación.

EPA, 2004. *Toxicological review of boron and compounds*, Washington, DC: s.n.

EPA, 2012. *Guidelines for water reuse*. s.l.:s.n.

Evans, L. J., 1987. Retention of boron by agricultural soils from Ontario. *Can. J. Soil. Sci.*, Volumen 67, pp. 33-42.

FAO, 1988. *Salt Affected Soils and Their Management*, Roma, Italia.: Food and Agriculture Organization of the United Nations.

FAO, 2006. *Evapotranspiración de cultivo*, Roma: Organización de las naciones unidas para la agricultura y la alimentación.

Field, E. y otros, 1989. *Final report on the developmental toxicity of boric acid*, s.l.: s.n.

Florentina Zuritaa, a. y otros, 2012. Preliminary study on the potential of arsenic removal by subsurface flow constructed mesocosms. *Ecological Engineering*, Volumen 47, pp. 101-104.

García, J. y otros, 2010. Contaminant removal processes in subsurface-flow constructed wetlands: A review. *Critical reviews in environmental science and technology*, Volumen 40, pp. 561-661.

Goldberg, S., 1997. Reaction of boron with soils. En: *Plant and soil*. s.l.:Kluwe Academic Publishers, pp. 35-48.

Gupta, S. & Stewart, J., 1975. The extraction and determination of plant-available boron in soil. *Schweiz. landwirtsch. Forsch*, Volumen 14, pp. 153-169.

Hegazi, H. H., 2013. Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. *HBRC Journal*, Volumen 9, pp. 276-282.

Henry, D., 2015. *Remoción de arsénico de agua contaminada utilizando zeolita y piedra caliza: Evaluación experimental de la capacidad de remoción y su potencial aplicación como medio de soporte en humedales construidos..* Santiago: Memoria de título.

Jalali, M., Rajabi, F. & Ranjbar, F., 2015. The removal of boron from aqueous solutions using natural and chemically modified sorbents. *Desalination and Water Treatment*, pp. 1-11.

Kadlec, R. H. & Knight, R. L., 1996. *Treatment Wetlands*. segunda ed. Boca Raton, FL: CRC Press.

Kadlec, R. H. & Wallace, S. D., 2009. *Treatment Wetlands*. Segunda ed. s.l.:CRC Press.

Kitano, Y., Okumura, M. & Idogaki, M., 1978. Coprecipitation of borate-boron with calcium carbonate. *Geochemical Journal*, Volumen 12, pp. 183-189.

Kot, F. S., 2009. Boron sources, speciation and its potential impact on health. *Rev Environ Sci Biotechnol*, Issue 8, pp. 3-28.

Kozlecki, T. & Polowczyk, I., 2015. Adsorption of boron by minerals, clays and soils. En: N. Kabay, M. Bryjak & N. Hilal, edits. *Boron separation processes*. s.l.:Elsevier B. V., pp. 147-168.

Leiva, E. y otros, 2014. Natural attenuation process via microbial oxidation of arsenic in a high Andean watershed. *Science total Environment*, Issue 466, pp. 490-502.

Lizama, K., 2013. *Subsurface flow constructed wetlands for the removal of arsenic and metals from contaminated water*. s.l.:s.n.

Lizama, K., Fletcher, T. D. & Sun, G., 2011 a. Enhancing the removal of arsenic, boron and heavy metals in subsurface flow constructed wetlands using different supporting media. *Water Science & Tecnology*, 63(11), pp. 2612-2618.

Lizama, K., Fletcher, T. D. & Sun, G., 2011 b. Removal processer for arsenic in constructed wetlands. Volumen 84, pp. 1032-1043.

Lizama, K., McCarthy, D. & Fletcher, T., 2014. The influence of media type on removal of arsenic, iron and boron from acidic wastewater in horizontal flow wetland microcosms planted with *Phragmites australis*. *Chemical Engineering Journal*, Issue 246, pp. 217-228.

Lovatt, C. & Dugger, 1984. W.M. Boron. *Biochemistry of the essential ultrace elements*, Volumen 3, pp. 389-421.

Morari, F., Dal Ferro, N. & Cocco, E., 2015. Municipal Wastewater Treatment with *Phragmites australis* L.. *Water Air Soil Pollut*, Issue 226, p. 56.

MVOTMA, 2012. *Decreto 253/79*, Montevideo: Ministerio de vivienda, ordenamiento territorial y medio ambiente.

OMS, 2009. *Boron in drinking water*, s.l.: World Health Organization.

OSE, 2006. *Norma interna de calidad de agua potable*, Uruguay: Administración de obras sanitarias del estado.

Parks, J. L. & Edwards, M., 2005. Boron in the Environment. *Environmental Science and Technology*, Issue 35, pp. 81-114.

Price, C. y otros, 1996. Developmental toxicity NOAEL and postnatal recovery in rats fed boric acid during gestation.. *Fundam Appl Toxicol*, Volumen 32, pp. 179-193.

Rámila, C. d. y otros, 2016. Boron stress response and accumulation potential of the extremely tolerant species *Puccinellia frigida*. *Journal of Hazardous Materias*, Issue 317, pp. 476-484.

Rámila, C. y otros, 2015. Boron accumulation in *Puccinellia frigida*, an extremely tolerant and promising species for boron phytoremediation. *Journal og Geochemical Exploration*, Issue 150, pp. 25-34.

Raskin, I., Smith , R. D. & Salt, D. E., 1997. Phytoremediation of metals: using plants to remove pollutants from the environment. *Current Opinion in Biotechnology*, Issue 8, pp. 221-226.

Reed, S., Middlebrooks, E. & Crites, R., 1995. *Natural systems for waste management and treatment*. Nueva York: s.n.

Remy, P., Muhr, H. ´., Plasari, E. & Ouerdianeb, I., 2005. Removal of Boron from Wastewater by Precipitation of a Sparingly Soluble Salt. *Environmental Progress*, 24(1), pp. 105-110.

Rice, E. W., Baird, R. B., Eaton, A. D. & Clesceri, L. S., 2012. *Standard Methods for the Examination of Water*. 22 ed. s.l.:American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation .

Romero, L. y otros, 2003. Arsenic enrichment in waters and sediments of the Rio Loa (Second Region, Chile). *Applied Geochemistry*, 18(9), pp. 1399-1416.

Sáez, P. B. & Rittman, B. E., 1992. Model-parameter estimation using least squares. *Water Research*, 26(6), pp. 789-796.

Sartaj, M. & Fernandes, L., 2000. The use of peat and compost for removal of boron from landfill leachate. *Geoengineering in arid lands. Developments in arid regions research 1.*, pp. 649-652.

Schlatter, J. E. & Gerding, V., 1984 a. Deficiencia de boro en plantaciones de pinus radiata D. Don en Chile, I Distribución y Orígen. *Bosque*, 1(6), pp. 24-31.

Schlatter, J. E. & Gerding, V., 1984 b. Deficiencia de boro en plantaciones de Pinus Radiata en Chile II. Principales causas y su corrección.. *Bosque*, 1(6), pp. 32-43.

Shorrocks, V. M., 1997. The occurrence and correction of boron deficiency. *Plant and Soil*, Issue 193, pp. 121-148.

Sochacki, A., Faure, O., Guy, B. & Surmacz-Go´rska, J., 2015 b. Polishing of Real Electroplating Wastewater. En: J. Vymazal, ed. *The Role of Natural and Constructed Wetlands in Nutrient*. s.l.:Springer International Publishing Switzerland, pp. 203-227.

Sochacki, A., Guy, B., Faure, O. & Surmacz-Górska, J., 2015 a. Accumulation of metals and boron in Phragmites australis planted in constructed wetlands polishing real electroplating wastewater. *International Journal of Phytoremediation*, pp. 68-72.

Sonneveld, C. & Voogt, W., 2009. Substrates: Chemical Characteristics and Preparation. En: *Plant Nutrition of Greenhouse Crops*. s.l.:Springer Science+Business Media, pp. 227-257.

Torres, A. & Acevedo, E., 2008. El problema de salinidad en los recursos suelo y agua que afectan el riego y cultivos en los valles de Lluta y Azapa en el norte de Chile. *Idesia*, 26(3), pp. 31-44.

Torres, A. & Jiménez, M., 1998. Programa de Investigación en Parcelas Experimentales, Cuenca Río San José. *Universidad de Tarapacá, D.G.A SIT*, I(52), p. 116.

Türker, O., Böcük, H. & Yakar, A., 2013. The phytoremediation ability of a polyculture constructed wetland to treat boron from mine effluent. *Journal of Hazardous Materials*, Issue 252-253, pp. 132-141.

Türker, O. C. y otros, 2016 c. Role of plants and vegetation structure on boron (B) removal process in constructed wetlands. *Ecological Engineering*, Issue 88, pp. 143-152.

Türker, O. C., Türe, C., Böcük, H. & Yakar, A., 2014 b. Constructed wetlands as green tools for management of boron mine wastewater. *International Journal of Phytoremediation*, Issue 16, pp. 537-553.

Türker, O. C., Türe, C., Böcük, H. & Yakar, A., 2016 b. Phyto-management of boron mine effluent using native macrophytes in mono-culture and poly-culture constructed wetlands. *Ecological Engineering*, Issue 94, pp. 65-74.

Türker, O. C., Türe, C., Yakar, A. & Chen, Y., 2016 a. Evaluation of an innovative approach based on prototype engineered wetland to control and manage boron (B) mine effluent pollution. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(19), pp. 19302-19316.

Türker, O., Vymazal, J. & Türe, C., 2014 a. Constructed wetlands for boron removal: A review. *Ecological Engineering*, Issue 64, pp. 350-359.

USGS, 2016. *Phreeqc Interactive*. s.l.:s.n.

Wang, B., Guo, X. & Bai, P., 2014. Removal technology of boron dissolves in aqueous solutions - A review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volumen 444, pp. 338-344.

Weinthal, E. y otros, 2005. The EU drinking water directive: The boron standard and scientific uncertainty. *European environment*, Volumen 15, pp. 1-12.

Werner, A., 2016. *Remoción de sulfato y metales pesados en medios filtrantes de piedra caliza con bacterias sulfatoreductoras..* Santiago: s.n.

Wolska, J. & Bryjak, M., 2012. Methods for boron removal from aqueous solutions - A review. *Desalination*, Volumen 310, pp. 18-24.

Xu, Y. & Jiang, J.-Q., 2008. Technologies for Boron Removal. *Industrial & engineering chemistry research*, Volumen 47, pp. 16-24.

Anexo A.

ANÁLISIS AGUA DEL SITIO DEL EXPERIMENTO

Muestra 2947406					
Análisis/Método	Fecha de ensayo	Resultado	Unidad	Requisito Normativo	Límite de Detección
Aluminio total (Al) EPA 200.8 (*)	Inicio 16/01/2015 10:41 Fin 16/01/2015 17:04	0,01400	mg/L	-	0,00145
Arsénico total (As) EPA 200.8 (1994)	Inicio 22/12/2014 12:00 Fin 23/12/2014 13:12	0,00384	mg/L	-	0,00042
Boro Total SM 3120B (2005)	Inicio 29/12/2014 18:40 Fin 29/12/2014 18:44	0,1775	mg/L	-	0,0549
Calcio Total SM 3120B (2005)	Inicio 29/12/2014 18:40 Fin 16/01/2015 17:09	125,18	mg/L	-	1,78
Estroncio Total (Sr) EPA 200.8 (*)	Inicio 16/01/2015 10:41 Fin 16/01/2015 17:04	0,24600	mg/L	-	0,00046
Hierro total (Fe) SM 3120 B (2005)	Inicio 22/12/2014 17:32 Fin 22/12/2014 17:39	0,15	mg/L	-	0,02
Magnesio total (Mg) SM 3120 B (2005)	Inicio 29/12/2014 18:40 Fin 16/01/2015 17:09	11,787	mg/L	-	0,35
Potasio total St Met 3120B	Inicio 29/12/2014 18:40 Fin 16/01/2015 17:09	2,26	mg/L	-	0,37
Silicio Total (Si) SM 3120B (2005)	Inicio 16/01/2015 16:21 Fin 16/01/2015 16:52	3,81	mg Si/L	-	0,06

Figura 38. Análisis agua de toma experimento realizado por ANAM el 17.12.2014

Anexo B.

SERIES DE CAUDALES

Tabla 27. Series de caudales para cada humedal.

Fecha	Caudal [mL/min]								
	P1	P2	P3	C1	C2	C3	T1	T2	T3
27-09-2016 16:24	1,85	1,75	1,5	1,4	1,5	1,9	1,65	1,4	1,8
28-09-2016 15:45	1,8	1,8	1,6	1,6	1,6	1,8	1,6	1,8	1,7
29-09-2016 15:15	1,4	1,5	1,3	1,2	1,6	1,4	1,2	1,4	1,2
29-09-2016 17:28	1,4	1,5	1,4	1,2	1,6	1,4	1,2	1,4	1,2
30-09-2016 14:40	1,0	1,6	2,0	1,5	1,3	1,3	0,7	1,2	0,7
30-09-2016 15:40	1,6	1,6	1,4	1,5	1,3	1,3	1,8	1,75	1,3
01-10-2016 16:00	0,8	2	1,4	1,35	1,35	1,8	1,2	1,45	0,9
01-10-2016 16:45	1,6	1,3	1,4	1,35	1,35	1,8	1,8	1,45	1,3
02-10-2016 16:00	1,6	1,3	1,4	1,35	1,35	1,8	1,8	1,45	1,3
03-10-2016 0:00	1,8	1,2	1	0,8	1,2	1,5	2	1	1,4
03-10-2016 15:10	1,8	1,2	1	0,8	1,2	1,5	2	1	1,4
03-10-2016 15:40	1,6	1,3	1,45	1,6	1,75	1,35	1,3	1,2	1,4
04-10-2016 13:00	1,8	1,15	1	1,4	1,2	0,9	1	1	1,1
04-10-2016 13:30	1,4	1,4	1,1	1,4	1,2	1,35	1,8	1,4	1,4
05-10-2016 23:00	1,4	1,4	1,1	1,4	1,2	1,35	1,8	1,4	1,4
05-10-2016 23:30	0	0	0	0	0	0	0	0	0
06-10-2016 9:30	0	0	0	0	0	0	0	0	0
06-10-2016 10:07	0,9	1	0,8	1,4	0,6	0,6	1,3	0,8	0,9
06-10-2016 10:30	1,4	1,6	1,6	1,4	1,4	1,3	1,3	1,2	1,8
06-10-2016 11:00	1,4	1,6	1,6	1,4	1,4	1,3	1,3	1,2	1,8
07-10-2016 17:35	0,8	1,8	0,8	0,95	0,9	0,7	1	0,3	2,2
07-10-2016 18:00	1,4	1,8	1,7	1,4	1,6	1,6	1,5	2,1	1,4
08-10-2016 15:15	1,6	1,6	0,9	1	0,9	1	1	1,7	1,2
08-10-2016 15:50	1,6	1,6	1,6	1,2	2	1,4	1,6	1,7	1,2
08-10-2016 17:41	1,6	1,6	1,6	1,2	2,0	1,4	1,6	1,7	1,2
11-10-2016 16:10	1,6	1,2	0,8	0,6	0,6	0,6	0,6	0,8	1,35
11-10-2016 16:35	1,6	1,4	1,35	1,7	1,2	1,75	1,57	1,7	1,55
12-10-2016 17:55	1,6	1,2	1	1,7	0,9	1,55	1	0,9	1,6
12-10-2016 18:17	1,6	1,8	1,8	1,7	1,8	1,55	2	1,3	1,6
13-10-2016 10:50	1,6	1,1	1,8	1,8	1,4	1,5	2,2	1,1	1,5
13-10-2016 11:15	1,6	1,8	1,8	1,8	1,4	1,5	1,3	1,4	1,5
14-10-2016 15:00	1,5	1,6	1,5	1,1	1,2	1,3	1,1	1,2	1,3
14-10-2016 15:10	1,5	1,4	1,32	0,9	1,1	1,1	1	1	1,2
14-10-2016 15:19	1,5	1,4	1,3	1,1	1,2	1,2	1,2	1,1	1,3
14-10-2016 15:45	1,5	1,4	1,32	1,5	1,38	1,4	1,6	1,45	1,5
15-10-2016 14:13	1,2	1,4	1,5	1,38	1	0,95	1,7	1	1,3

Fecha	Caudal [mL/min]								
	P1	P2	P3	C1	C2	C3	T1	T2	T3
15-10-2016 14:46	1,2	1,7	1,5	1,3	1,1	1,5	1,78	1,4	1,3
18-10-2016 13:23	1,2	1,8	0,6	1,3	0,2	2	1,1	0,2	0,95
18-10-2016 13:46	1,3	1,8	1,5	1,55	1,4	1,62	1,2	1,2	1,8
19-10-2016 14:25	1,2	1,8	0,6	1,3	0,2	2	1,1	0,2	0,95
19-10-2016 14:40	1,3	1,8	1,5	1,55	1,4	1,62	1,2	1,2	1,8
19-10-2016 16:45	1,3	1,8	1,5	1,5	1,4	1,6	1,2	1,2	1,8
21-10-2016 18:00	1,5	0,9	1,38	0,8	1,35	1,4	0,8	0,95	1,6
21-10-2016 18:19	1,5	1,38	1,5	1,2	1,38	1,78	1,8	1,4	1,6
26-10-2016 15:20	0,4	0,6	0	0	0,4	1,2	1,8	0,3	1,2
26-10-2016 15:30	1,8	1,75	1,58	1,6	1,6	1,35	1,8	2,1	1,3
27-10-2016 12:25	1,7	1,2	1,3	0,8	1,2	0,45	2,5	1,8	0,9
27-10-2016 12:53	1,7	1,58	1,4	1,8	1,4	1,2	1,5	1,7	1,3
28-10-2016 18:10	1	2,1	1,15	2,4	0	1,8	1,2	1	1,1
28-10-2016 18:36	2	1,9	1,8	1,8	1,9	1,8	2,2	2,2	2
30-10-2016 16:42	1,6	1,5	1	1	1,35	1,4	0,9	1	2,2
30-10-2016 17:05	1,6	1,5	1,8	1,58	1,5	1,4	1,4	1,35	1,8
30-10-2016 18:00	1,6	1,5	1,8	1,58	1,5	1,4	1,4	1,35	1,8
02-11-2016 16:03	1	1,1	0,6	2	0,6	0,95	0,95	0	1
02-11-2016 16:05	1	1,1	0,6	2	0,6	0,95	0,95	4	1
02-11-2016 16:33	1,7	1,8	1,5	1,78	1,6	1,78	1,58	1,8	1,78
02-11-2016 17:50	1,7	1,8	1,5	1,78	1,6	1,78	1,58	1,8	1,78

Anexo C.

VOLÚMENES ENTRADA Y SALIDA

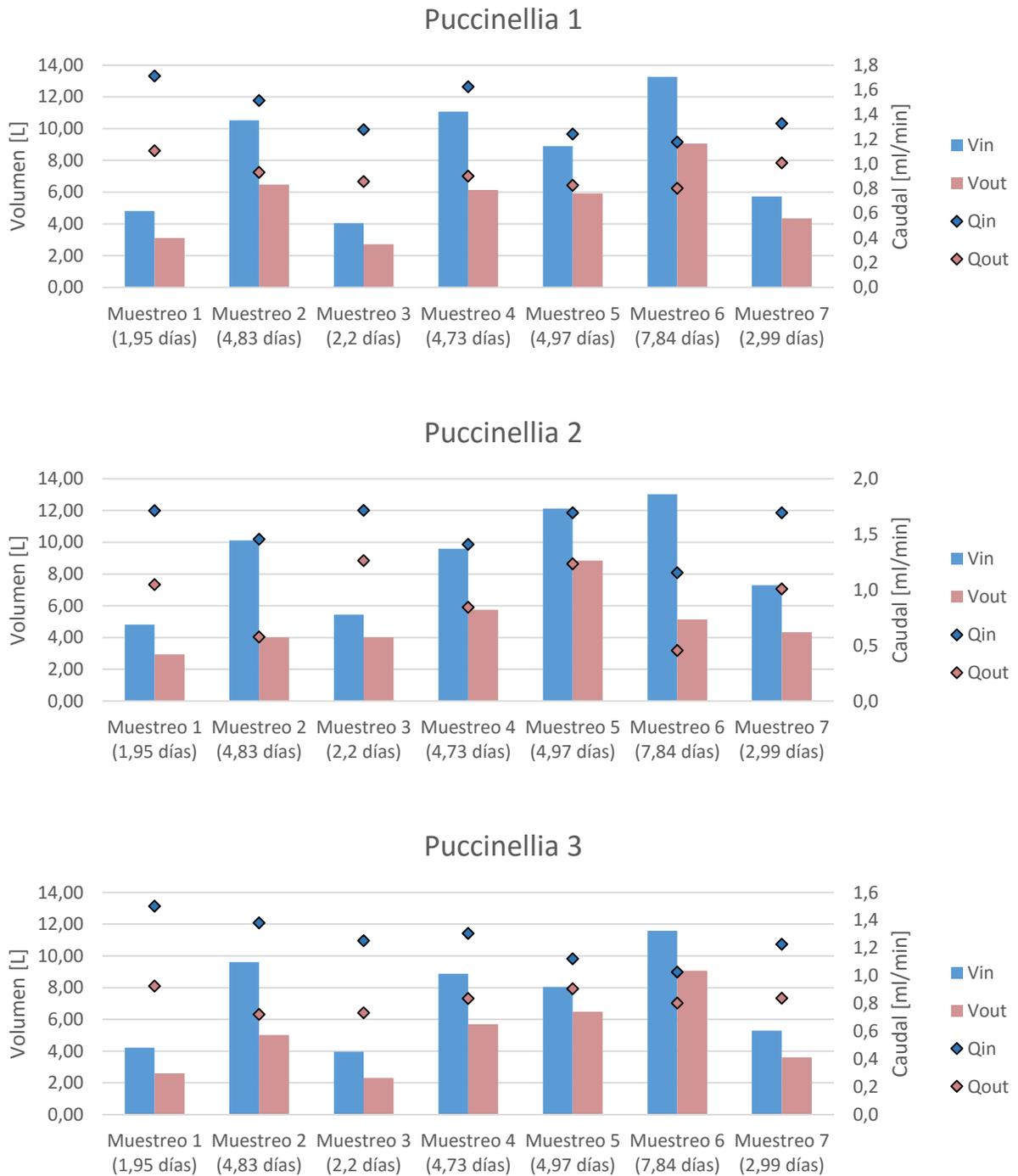


Figura 39. Volúmenes de entrada y salida celdas plantadas con *Puccinellia frigida* y caudales correspondientes.

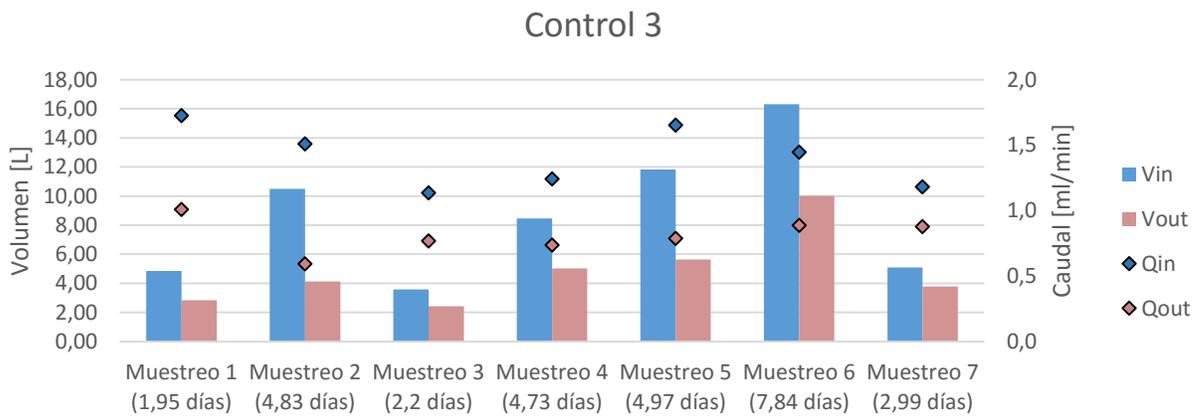
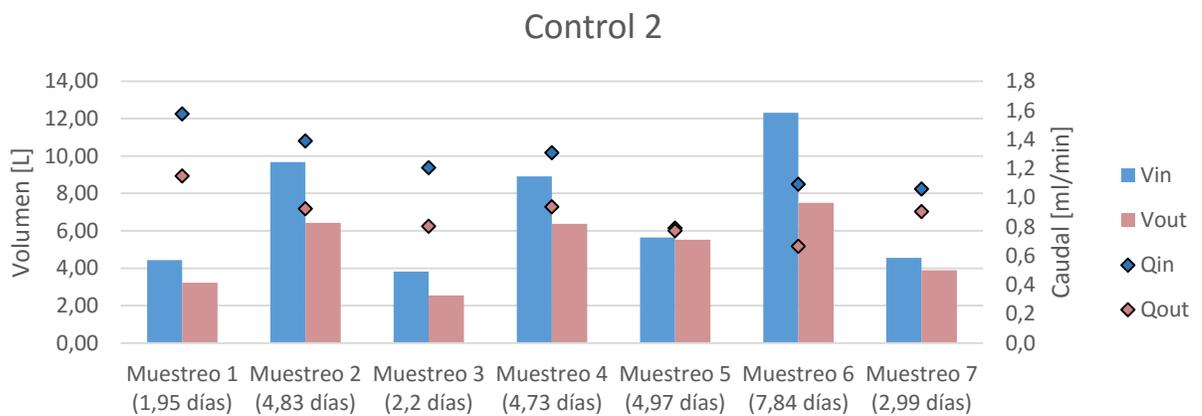
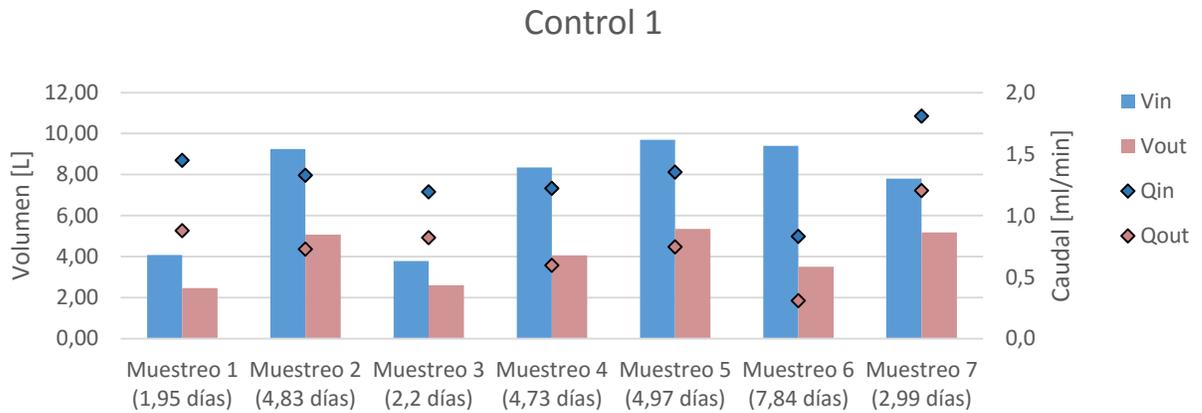


Figura 40. Volúmenes de entrada y salida celdas de control y caudales correspondientes.

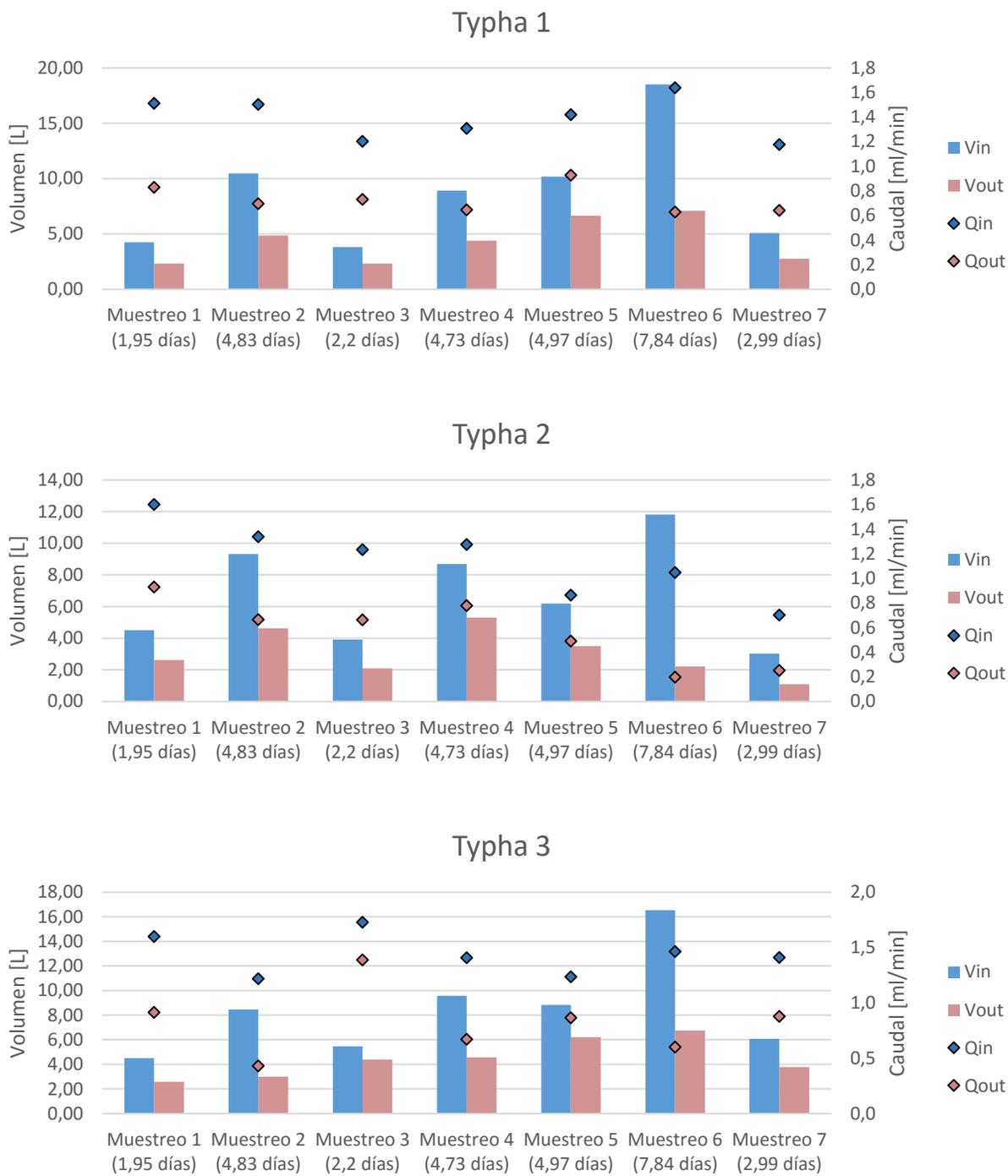


Figura 41. Volúmenes de entrada y salida celdas con Typha angustifolia y caudales correspondientes.

Anexo D. .

CALCULO DE EVAPOTRANSPIRACIÓN

Para calcular la evapotranspiración de referencia se utilizó el método aprobado por la FAO para la evapotranspiración de cultivo. La fórmula utilizada es la siguiente:

$$ET_0 = \frac{0,408 \Delta (R_n - G) + \gamma \frac{900}{T + 273} u_2 (e_s - e_a)}{\Delta + \gamma(1 + 0,34 u_2)}$$

Donde,

ET_0 : Evapotranspiración de referencia [mm/día]

R_n : Radiación neta en la superficie del cultivo [MJ/m²día]

T : Temperatura media del aire [°C]

u_2 : Velocidad del viento [m/s]

$G = 0,9$: Flujo de calor de suelo [MJ/m²día]

$\gamma = 0,000665$: Constante psicrométrica [kPa/°C]

e_s : Presión de vapor de saturación [kPa]

$$e_s = 6,108 \cdot EXP\left(\frac{17,27 \cdot T}{T + 273}\right)$$

e_a : Presión real de vapor [kPa]

$$e_a = e_s \cdot \frac{HR}{100}$$

HR : Humedad relativa [%]

Δ : Pendiente de la curva de presión de vapor

$$\Delta = \frac{4098 \cdot e_s}{(237,3 + T)^2}$$

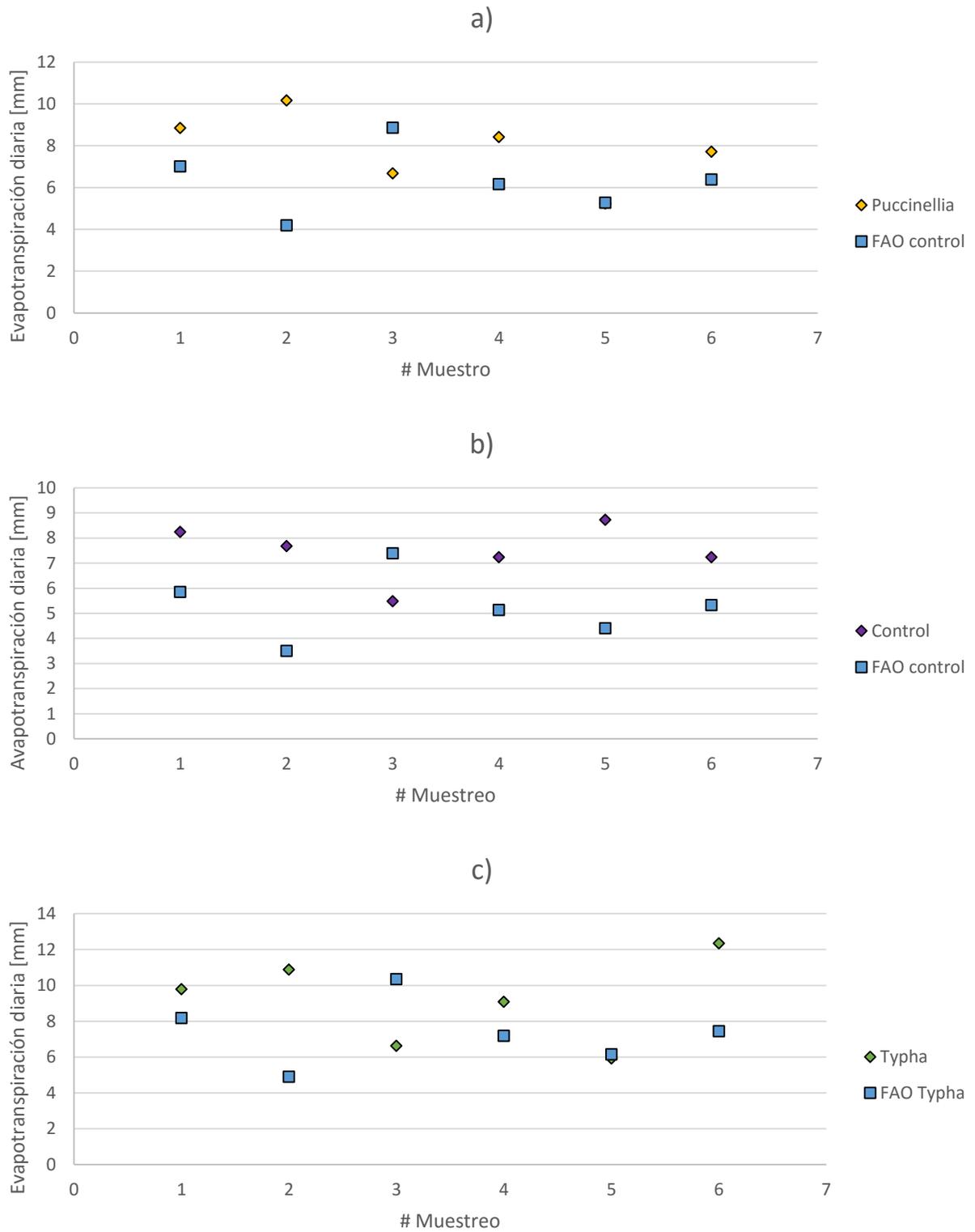


Figura 42. Evapotranspiración para cada tipo de celda en cada muestreo más evapotranspiración calculada. (a) *Puccinellia frigida*; b) Control; c) *Typha angustifolia*)

Los datos de temperatura, velocidad del viento, humedad relativa y radiación neta se obtuvieron del Departamento de Geofísica de la Universidad de Chile, tal como se menciona en el capítulo correspondiente. El cálculo anterior se realizó para cada uno de los horarios en que se obtuvieron datos y luego se sumó el periodo total de tiempo para cada muestreo, los valores obtenidos se presentan en Tabla 28.

Tabla 28. Evapotranspiración potencial para cada periodo de muestreo

Periodo de muestreo		ET_0
27-09-2016 16:15	29-09-2016 15:15	5,85
29-09-2016 17:30	04-10-2016 13:30	3,50
06-10-2016 11:00	08-10-2016 15:50	7,39
08-10-2016 17:45	13-10-2016 11:15	5,14
14-10-2016 15:19	19-10-2016 14:40	4,40
19-10-2016 16:45	27-10-2016 12:53	5,33

Para obtener el valor de la evapotranspiración real se debe multiplicar por un factor k que depende de las condiciones del cultivo, en este caso al ser un riego constante se tomará un valor igual a 1,4, valor obtenido de Kadlec & Wallace (2009) para el cultivo de *Typha angustifolia*. Para el caso de los humedales de control se toma el valor de la evapotranspiración potencial y para *Puccinellia frigida* se toma un $k=1,2$.

Cabe destacar que los valores no van a coincidir exactamente ya que la evapotranspiración ocurre en cáscara de arroz y no en un suelo de cultivo convencional. Sin embargo, se puede observar que en la mayoría de las mediciones se sigue una misma tendencia, por lo que se concluye que la pérdida de volumen calculada con el efluente del sistema es una buena aproximación.

Anexo E..

MEDICIONES SIN CORRECCIÓN POR VOLUMEN

Tabla 29. Mediciones para cada celda en cada muestreo

Muestreo	Celda	pH	T° [°C]	EC [uS/cm]	T° [°C]	ORP [mV]	T° [°C]	SO4-2 [mg/L]	B [mg/L]
1	Puccinellia 1	7,8	20,6	2220	20,6	165	20,4	320	21,4
	Puccinellia 2	7,9	20,5	1950	21	155	20,6	310	20,1
	Puccinellia 3	8	20,5	1960	21,1	154	20,4	360	20,1
	Control 1	8,3	20,2	1980	21,1	151	20,5	100	17,9
	Control 2	8,2	20,4	1994	21	150	20,3	80	19,3
	Control 3	8,3	20,6	1957	20,9	146	20,2	180	19,5
	Typha 1	8,2	20,8	2000	21,1	149	20,5	330	20,9
	Typha 2	7,5	20,7	2190	21,2	149	20,3	530	22,8
	Typha 3	7,9	17,5	2240	20,6	170	18,1	470	22,1
	A. preparada	8,2	8,2	0		0		390	
	A. potable			0	0	0		0	
2	Puccinellia 1	8,1	22,7	1814	22,7	156	22,3	400	29
	Puccinellia 2	8,1	22,7	1825	22,8	162	21,7	390	28,3
	Puccinellia 3	7,9	22,8	1988	22,8	176	22,1	400	28,9
	Control 1	7,8	22,9	1960	22,8	164	22,2	140	24,8
	Control 2	8	23,2	1972	22,8	153	22,5	220	26,6
	Control 3	8	23	1960	22,9	149	22,5	320	26,6
	Typha 1	7,4	20,3	2390	21,2	157	20,7	460	31,9
	Typha 2	7,8	20,4	2390	20,6	127	20,2	540	32,8
	Typha 3	7,8	20,3	2160	20,6	59	20	340	30,6
	A. preparada	8,1	18,5	1528	19,9	159	19,2	410	
	A. potable	7,44	18,7	1179	19,5	520	18,6	280	
3	Puccinellia 1	8	23,4	2370	19,4	126	23,1	300	21,8
	Puccinellia 2	8,1	23,4	1980	18,1	118	22,9	340	21,9
	Puccinellia 3	8,2	21,8	1979	18,2	123	22,6	360	22,7
	Control 1	8,3	23,3	1980	18,2	123	22,5	90	18,3
	Control 2	8,2	23,9	1979	17,8	121	23,1	50	20,4
	Control 3	8,4	23,7	1980	18,4	114	23,7	270	19,3
	Typha 1	8	23,8	2230	18,6	115	23,2	460	25,1
	Typha 2	7,9	23,9	2230	18,7	118	23,5	590	28,9
	Typha 3	8,1	24,3	2100	18,7	127	23,6	340	24,1
	A. preparada	8,1	24,1	1705	22,5	98	23,7	390	

Muestreo	Celda	pH	T° [°C]	EC [uS/cm]	T° [°C]	ORP [mV]	T° [°C]	SO4-2 [mg/L]	B [mg/L]
4	Puccinellia 1	7,9	26,6	2020	21,6	137	26	380	22,3
	Puccinellia 2	8	28	1940	23,2	144	28	400	23,6
	Puccinellia 3	8	27,4	1970	24,1	151	27	390	23,3
	Control 1	7,7	27,3	1950	25	138	27	230	22,5
	Control 2	8,3	27,8	1888	25	129	28	180	23,1
	Control 3	7,5	27,9	1980	25,1	111	28	340	21,6
	Typha 1	8,1	25,5	2380	24,4	94	25	550	30,6
	Typha 2	8	25,5	2110	23,5	152	24	510	30,2
	Typha 3	8	25,6	2070	23,5	124	25	430	25
	A. Sintética	8,1	23,5	1627	18,6	124	23,1	410	
A. potable	7,6	22	1246	21,7	500	22,2	0		
5	Puccinellia 1	8	21,3	2800	19,9	172	21,1	390	23,3
	Puccinellia 2	8,0	21,2	1842,0	20,8	135	21	380	23,3
	Puccinellia 3	8,0	21,5	1833,0	21,1	124	21	370	23,2
	Control 1	7,8	21,5	1848,0	21,2	128	21	220	22,5
	Control 2	8,3	21,3	1831,0	21,2	116	21	110	22,8
	Control 3	7,9	21,5	1950,0	21,3	124	21	250	22,2
	Typha 1	7,9	21,1	2210,0	21,2	117	21	500	29
	Typha 2	7,9	20,9	2230,0	21,2	115	21	500	30,2
	Typha 3	7,8	21,2	1985,0	21,2	129	21	380	25,3
	A. Sintética	8,1	21	1792	10,2	192	21,1	440	
6	Puccinellia 1	7,9	27,5	2070	22,5	119	27,1	400	26,1
	Puccinellia 2	8,2	27,8	1970,0	23,9	116	27	400,0	26
	Puccinellia 3	8,2	27,4	1743,0	25,0	114	28	390,0	25,6
	Control 1	8,3	27,8	1863,0	25,2	123	28	110,0	24,8
	Control 2	8,2	28,5	1958,0	25,3	126	28	280,0	24,9
	Control 3	7,8	27,1	2040,0	25,0	129	26	440,0	26,6
	Typha 1	7,7	24,9	2500,0	24,6	130	25	580,0	33,9
	Typha 2	7,8	26,7	3000,0	24,6	124	26	630,0	39,3
	Typha 3	7,7	22,6	3210,0	21,5	112	23	390,0	25
	A. Sintética	8,1	9,1	1940	21,5	192	21	400	
7	Puccinellia 1	7,7	21,4	2023	19,9	143	21,5	340	23,7
	Puccinellia 2	7,8	21,4	1799,0	19,3	61	21	360,0	23,1
	Puccinellia 3	8,0	21,2	1822,0	19,8	76	21	350,0	23,3
	Control 1	7,6	21,6	1801,0	19,3	87	21	300,0	24,1
	Control 2	8,0	21,1	1834,0	19,7	89	21	300,0	23,5
	Control 3	7,8	21,2	1844,0	19,7	91	21	300,0	23
	Typha 1	7,8	21,0	2250,0	20,3	85	21	480,0	29,9
	Typha 2	7,2	25,1	2710,0	20,5	70	25	570,0	35,7
	Typha 3	7,8	20,6	1990,0	20,3	87	20	400,0	25,9
	A. Sintética	8,1	25,2	2160	23,8	131	25	400	

Anexo F..

CONCENTRACIONES EQUIVALENTES DE BORO Y REMOCIÓN POR CELDA

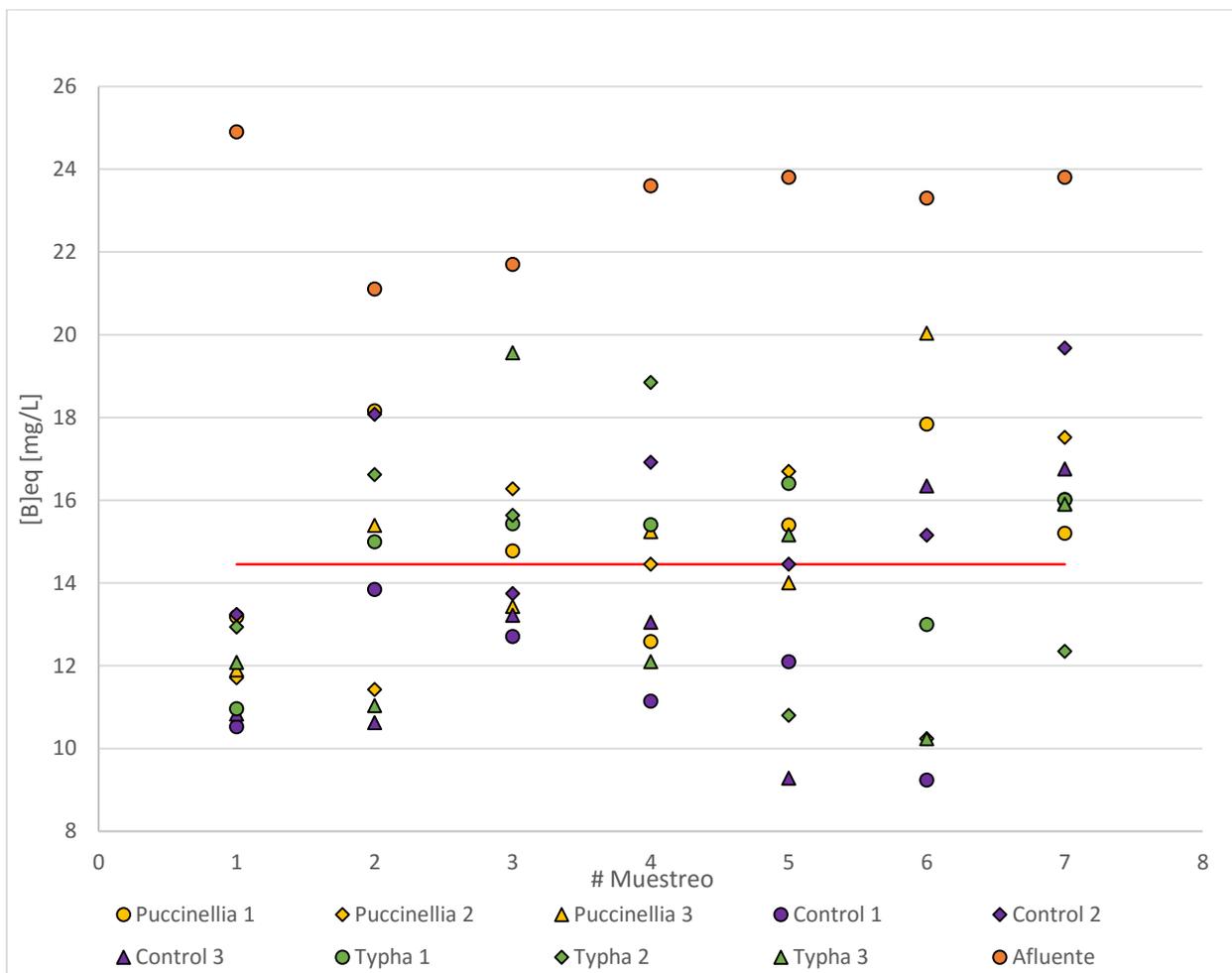


Figura 43. Concentraciones de boro equivalente para cada celda y cada muestreo.

Tabla 30. Promedios de remoción en cada celda y desviación estándar.

Humedal	Promedio [%]	Desviación [%]
P1	33,5	11,9
P2	39,3	12,7
P3	34,5	11,9
C1	47,0	11,0
C2	31,1	11,8
C3	44,4	12,3
T1	36,7	10,0
T2	41,2	18,4
T3	40,5	15,8

Anexo G. .

MASA DE BORO POR MASA DE HOJA Y RAÍZ SECA PARA HUMEDALES T1, T2, T3, P1 Y P2.

En la Tabla 31 se indican la masa de boro por masa de hoja presentes en la vegetación de los humedales. Boro medido corresponde a la medición bruta de boro en la planta, mientras que boro sorbido corresponde al boro medido, menos el boro en una planta natural y dividido por la mitad dado que se considera que la biomasa del humedal crece el doble.

Tabla 31. Masa de boro absorbida por las plantas en distintas secciones, separados en las raíces y hojas

	B medido [mg/kg]		B sorbido [mg/kg]		Masa de B en humedal [mg]	
	Raíces	Hojas	Raíces	Hojas	Raíces	Hojas
Control Typha	27,00	63,75	-	-	-	-
T1 adelante	254,69	671,56	227,69	607,81	1,924	5,531
T1 atrás	SI	SI	SI	SI	SI	SI
T2 adelante	76,25	431,25	49,25	367,50	0,387	1,764
T2 atrás	128,13	538,13	101,13	474,38	1,770	5,076
T3 adelante	90,31	523,75	63,31	460,00	0,377	2,185
T3 atrás	110,94	645,31	83,94	581,56	0,332	2,065
Control Puccinellia	74,2	SI	-	-	-	-
P2	SI	720,94	SI	646,74	SI	2,328

S: Sin información