



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

CUANTIFICACIÓN DE LA CAPACIDAD DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO Y OTROS  
CONTAMINANTES UTILIZANDO HUMEDALES CONSTRUIDOS DE FLUJO  
SUBSUPERFICIAL HORIZONTAL

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE  
INGENIERO CIVIL

IGNACIO ENRIQUE JAQUE VIDAL

PROFESOR GUÍA:  
KATHERINE LIZAMA ALLENDE

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
CÉSAR PASTÉN PUCHI  
EDUARDO LEIVA LLANTÉN

SANTIAGO DE CHILE  
2017

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR  
AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL  
POR: IGNACIO ENRIQUE JAQUE VIDAL  
FECHA: MAYO DE 2017  
PROF. GUÍA: KATHERINE LIZAMA ALLENDE

## CUANTIFICACIÓN DE LA CAPACIDAD DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO Y OTROS CONTAMINANTES UTILIZANDO HUMEDALES CONSTRUIDOS DE FLUJO SUBSUPERFICIAL HORIZONTAL

Una alternativa viable a los tratamientos de agua convencionales para remover arsénico son los humedales construidos, que tienen la ventaja de tener un bajo costo energético y operacional. En investigaciones anteriores se ha sugerido el uso de piedra caliza o zeolita como medio de soporte de los humedales construidos para obtener altas eficiencias de remoción de arsénico. Sin embargo, aún existen interrogantes sobre este sistema como la contribución de la vegetación en la remoción, la pérdida de agua por evapotranspiración (ET), y cómo afecta el tiempo de operación a la capacidad de remoción de los humedales construidos. Dado lo anterior, los objetivos de este trabajo son evaluar el efecto del tipo de medio de soporte e identificar el rol de la vegetación en la remoción de arsénico y otros contaminantes desde agua ácida sintética representativa del río Azufre, Chile, utilizando un sistema de humedales construidos. Además cuantificar la ET del sistema y determinar la evolución de la eficiencia de remoción en el tiempo de los distintos contaminantes. Para ello, se construyeron cuatro tipos de humedales de flujo subsuperficial horizontal diferentes: piedra caliza con y sin vegetación y zeolita con y sin vegetación. La planta utilizada como vegetación fue la *Phragmites australis*, la concentración inicial de arsénico fue de 2 mg/L y la operación de los humedales se realizó con una carga superficial promedio de 20 mm/d.

La efectividad en la remoción de los distintos contaminantes desde el agua ácida dependió principalmente del medio de soporte utilizado y no de la presencia de vegetación. Ambos medios de soporte mostraron ser muy efectivos en la remoción de arsénico, hierro y plomo (>96%). Además, la caliza mostró ser efectiva en la remoción de aluminio (>99%) y de cinc (>58%), mientras que la zeolita mostró ser efectiva en la remoción de cinc (>62%) y de los cationes potasio (>92%) y sodio (>58%). Los contaminantes que tuvieron una remoción moderada o baja (<50%) en ambos medios de soporte fueron el boro, manganeso, sulfato y cloruro. Las concentraciones de calcio y magnesio resultaron ser mayores que la concentración afluente en ambos medios de soporte. La presencia de vegetación sólo aumentó la remoción de plomo y cinc cuando se utilizó caliza como medio de soporte. También se observó que la eficiencia de remoción de los contaminantes manganeso, cinc y sodio tienden a disminuir en el tiempo, mientras que en los otros contaminantes no fue posible encontrar alguna tendencia por diversos motivos. Por otro lado, el pH en los tratamientos con zeolita tendió a ser ácido ( $\approx 4$ ), mientras que con piedra caliza el pH fue neutro ( $\approx 7,5$ ). En general, durante el periodo de estudio la turbiedad fue menor a 2 UNT y la alcalinidad tuvo un descenso progresivo en los tratamientos con caliza desde los  $\approx 700$  a  $\approx 280$  mg de  $CaCO_3/L$ . En estos parámetros ambientales la vegetación no tuvo ninguna influencia. La medición directa de la ET tuvo valores promedio entre 2,5-5 mm/d entre los meses de septiembre y diciembre del 2016, lo cual se tradujo en una pérdida de agua del sistema entre 12,5-25%. Las medición directa de la ET tuvo valores similares a los estimados mediante el método FAO Penman-Monteith.



# Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a mi profesora guía Katherine Lizama, principalmente por su siempre y plena disposición a orientarme en este trabajo. De verdad que fue un agrado trabajar con usted a lo largo de los últimos años de mi carrera universitaria. Además, quiero agradecer a todo el personal del DIC, especialmente a la Jacquie, a la Vivi y a Don Manuel, porque además de ayudarme en las distintas actividades de la memoria, fueron un siete conmigo y pasamos de tener una relación de trabajo a una de amistad.

Agradezco también a mi familia por su apoyo incondicional a la distancia. A mi padre Galvarino, de quién heredé la vocación de servicio y me inculcó valores para afrontar cada desafío presente en mi vida. A mi madre Patricia que desde pequeño me enseñó a ser perseverante y estudioso, sin duda casi todo fue gracias a ti. A mis hermanos Juan Pablo y Marling, porque ustedes fueron mi ejemplo a seguir durante toda mi vida. Gracias a todos ustedes pude convertirme en lo que soy hoy en día.

A todos mis amigos de la universidad, en especial a CiBilis y a los hidraulicabros. Muchas buenas historias que compartimos quedarán en mi memoria para siempre. Era imposible pasarla mal con ustedes. Probablemente fueron cientos de tardes de ocio que nos juntábamos para “desestresarnos”. Caleb, Fabbio, Orregol, Isa, Ivancito, Javier, Tui, Seba, Fabo, Sánchez, Miguelón, Enzo, Ramiro, Tuto, Jones; espero que la amistad que construimos no se pierda a lo largo de los años. Mención especial a Don Jacinto, quien fuera nuestro auspiciador oficial en nuestra época universitaria.

A Paula, mi media naranja. Siempre fuiste y serás un gran apoyo para mí. Gracias por estar presente en esta etapa y ser parte de mi vida. Nunca olvidaré las noches de tesis que pasábamos, que por cierto no eran malas, y las veces que me llevabas comida y ayudabas en el montaje.

Agradezco al Proyecto Fondecyt 11150401, por haberme otorgado el financiamiento para llevar a cabo esta memoria. Al Proyecto FONDAP 15090013 “Centro de Excelencia en Geotermia de los Andes” (CEGA) y al Proyecto FONDEQUIP EQM120098 por el uso de equipos necesarios. También a la Sra. Verónica del CEGA por su buena disposición para el análisis de muestras. Finalmente, agradezco al DIMEC por facilitar un lugar para instalar el montaje experimental.

# Tabla de Contenido

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
1.1	Motivación . . . . .	1
1.2	Objetivos . . . . .	2
1.2.1	General . . . . .	2
1.2.2	Específicos . . . . .	2
1.3	Contenidos del informe . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Revisión bibliográfica</b>	<b>4</b>
2.1	El arsénico y su ocurrencia en el ambiente . . . . .	4
2.1.1	Interacción del arsénico en ambientes acuáticos . . . . .	5
2.1.2	Toxicidad del arsénico y su impacto en la salud humana . . . . .	7
2.1.3	Procesos de remoción de arsénico del agua . . . . .	8
2.2	Humedales construidos . . . . .	9
2.2.1	Medios de soporte y vegetación . . . . .	11
2.2.2	Evapotranspiración en humedales construidos . . . . .	12
2.2.2.1	Efecto de la evapotranspiración en el tiempo de retención hidráulico . . . . .	12
2.2.2.2	Estimación de la evapotranspiración . . . . .	14
2.3	Humedales construidos para la remoción de arsénico . . . . .	15
2.4	Caso de estudio: Río Azufre, Chile . . . . .	17
2.4.1	Normativas nacionales e internacionales . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Materiales y montaje experimental</b>	<b>20</b>
3.1	Medios de soporte y vegetación . . . . .	20
3.1.1	Zeolita clinoptilolita-mordenita . . . . .	20
3.1.1.1	Granulometría . . . . .	21
3.1.2	Piedra caliza guarelo . . . . .	22
3.1.2.1	Granulometría . . . . .	22
3.1.3	<i>Phragmites australis</i> . . . . .	23
3.2	Descripción del sistema de humedales construidos y su operación . . . . .	24
3.3	Agua sintética contaminada . . . . .	27
3.4	Muestreo y análisis . . . . .	28
3.4.1	Instrumentos y equipos . . . . .	29
3.5	Medición directa y estimada de la evapotranspiración . . . . .	30
<b>4</b>	<b>Resultados y Discusión</b>	<b>32</b>
4.1	Rendimiento general del sistema de humedales construidos . . . . .	32
4.2	Remoción de metales y metaloides . . . . .	33

4.2.1	Hierro . . . . .	33
4.2.2	Plomo . . . . .	34
4.2.3	Aluminio . . . . .	35
4.2.4	Cinc . . . . .	36
4.2.5	Manganeso . . . . .	37
4.2.6	Boro . . . . .	38
4.3	Remoción de otros contaminantes . . . . .	39
4.3.1	Sulfato . . . . .	39
4.3.2	Cloruro . . . . .	40
4.3.3	Sodio y Potasio . . . . .	41
4.3.4	Calcio y Magnesio . . . . .	42
4.4	Cambios en parámetros ambientales de calidad de agua . . . . .	44
4.4.1	pH . . . . .	44
4.4.2	Potencial redox . . . . .	46
4.4.3	Turbiedad . . . . .	47
4.4.4	Conductividad eléctrica . . . . .	48
4.4.5	Dureza . . . . .	49
4.4.6	Alcalinidad . . . . .	50
4.5	Otros cambios observados . . . . .	51
4.6	Correlación entre la concentración de aluminio y pH . . . . .	53
4.7	Comparación con trabajos similares . . . . .	54
4.8	Medición directa y estimada de la evapotranspiración . . . . .	54
4.8.1	Análisis de la evapotranspiración . . . . .	57
<b>5</b>	<b>Conclusiones y Recomendaciones</b> . . . . .	<b>59</b>
5.1	Efecto del medio de soporte en la remoción de contaminantes . . . . .	59
5.2	Contribución de la vegetación en la remoción de contaminantes . . . . .	60
5.3	Efecto del tiempo de operación del sistema de humedales construidos . . . . .	61
5.4	Evapotranspiración en los humedales construidos . . . . .	62
5.5	Recomendaciones . . . . .	62
	<b>Bibliografía</b> . . . . .	<b>63</b>
	<b>Anexo</b> . . . . .	<b>69</b>
	<b>A Descripción de contaminantes presentes con el As en el río Azufre</b> . . . . .	<b>70</b>
	<b>B Datos en bruto sin corregir por evapotranspiración</b> . . . . .	<b>74</b>
	<b>C Estimación ET<sub>o</sub> - Método FAO Penman-Monteith</b> . . . . .	<b>88</b>

# Índice de Figuras

2.1	Distribución mundial de las regiones contaminadas con arsénico, incluyendo la fuente de arsénico y el número de personas en riesgo de una exposición crónica (Garelick & Jones, 2008). . . . .	5
2.2	Especiación del arsenito (a) y arseniato (b) en función del pH. . . . .	6
2.3	Diagrama Eh-pH para especies acuosas de As en el sistema $As-O_2-H_2O$ a $25^\circ C$ y 1 <i>bar</i> de presión total (a) (Smedley & Kinniburgh, 2002) y en el sistema $As-S-O_2-H_2O$ a $25^\circ C$ y 1 <i>atm</i> de presión total con arsénico total $10^{-5}$ M y azufre total $10^{-3}$ M (b) (Wang & Mulligan, 2006). . . . .	6
2.4	Esquema de humedal de tipo SF (Kadlec & Wallace, 2008). . . . .	10
2.5	Esquemas de humedales de tipo HSSF (a) y de tipo VSSF (b) (Kadlec & Wallace, 2008). . . . .	10
2.6	Aumento del tiempo de retención hidráulico en un humedal construido considerando pérdidas de agua por ET. . . . .	13
2.7	Rutas de remoción del arsénico en humedales construidos (Lizama <i>et al.</i> , 2011b). . . . .	15
2.8	Río Azufre localizado en la cuenca del Río Lluta que se origina a los pies del volcán Tacora. . . . .	18
3.1	Curva granulométrica de la zeolita utilizada. . . . .	21
3.2	Curva granulométrica de la piedra caliza utilizada. . . . .	23
3.3	Esquema referencial de un humedal construido. . . . .	24
3.4	Desarrollo del sistema radicular de las plantas en un humedal construido con zeolita como medio de soporte. En los humedales con caliza el crecimiento radicular fue similar. . . . .	25
3.5	Vista de frente (a) y de lado (b) de un humedal construido utilizado. . . . .	26
3.6	Vista general de la instalación experimental. . . . .	26
4.1	Perfil de concentraciones promedio de Fe total afluente y efluentes (a) y perfil de remociones (b) según tipo de tratamiento. Las barras de error indican el valor de la concentración/remoción máxima y mínima según réplicas. LOD Fe = 0,0041 <i>mg/L</i> . . . . .	33
4.2	Perfil de concentraciones promedio de Pb total afluente y efluentes (a) y perfil de remociones (b) según tipo de tratamiento. Las barras de error indican el valor de la concentración/remoción máxima y mínima según réplicas. LOD Pb = 0,018 <i>mg/L</i> . . . . .	34
4.3	Perfil de concentraciones promedio de Al total afluente y efluentes (a) y perfil de remociones (b) según tipo de tratamiento. Las barras de error indican el valor de la concentración/remoción máxima y mínima según réplicas. LOD Al = 0,054 <i>mg/L</i> . . . . .	35

4.4	Perfil de concentraciones promedio de Zn total afluente y efluentes (a) y perfil de remociones (b) según tipo de tratamiento. Las barras de error indican el valor de la concentración/remoción máxima y mínima según réplicas. LOD Zn = 0,0042 mg/L. . . . .	36
4.5	Perfil de concentraciones promedio de Mn total afluente y efluentes (a) y perfil de remociones (b) según tipo de tratamiento. Las barras de error indican el valor de la concentración/remoción máxima y mínima según réplicas. LOD Mn = 0,009 mg/L. . . . .	37
4.6	Perfil de concentraciones promedio de B total afluente y efluentes (a) y perfil de remociones (b) según tipo de tratamiento. Las barras de error indican el valor de la concentración/remoción máxima y mínima según réplicas. LOD B = 0,0046 mg/L. . . . .	38
4.7	Perfil de concentraciones promedio de SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> afluente y efluentes (a) y perfil de remociones (b) según tipo de tratamiento. Las barras de error indican el valor de la concentración/remoción máxima y mínima según réplicas. LOD SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> = 0,03 mg/L. . . . .	39
4.8	Perfil de concentraciones promedio de Cl <sup>-</sup> afluente y efluentes (a) y perfil de remociones (b) según tipo de tratamiento. Las barras de error indican el valor de la concentración/remoción máxima y mínima según réplicas. LOD Cl <sup>-</sup> = 0,03 mg/L. . . . .	40
4.9	Perfil de concentraciones promedio de Na <sup>+</sup> afluente y efluentes (a) y perfil de remociones (b) según tipo de tratamiento. Las barras de error indican el valor de la concentración/remoción máxima y mínima según réplicas. LOD Na <sup>+</sup> = 0,094 mg/L. . . . .	41
4.10	Perfil de concentraciones promedio de K <sup>+</sup> afluente y efluentes (a) y perfil de remociones (b) según tipo de tratamiento. Las barras de error indican el valor de la concentración/remoción máxima y mínima según réplicas. LOD K <sup>+</sup> = 0,044 mg/L. . . . .	41
4.11	Perfil de concentraciones promedio de Ca <sup>+2</sup> afluente y efluentes (a) y perfil de remociones (b) según tipo de tratamiento. Las barras de error indican el valor de la concentración/remoción máxima y mínima según réplicas. LOD Ca <sup>+2</sup> = 0,014 mg/L. . . . .	42
4.12	Perfil de concentraciones promedio de Mg <sup>+2</sup> afluente y efluentes (a) y perfil de remociones (b) según tipo de tratamiento. Las barras de error indican el valor de la concentración/remoción máxima y mínima según réplicas. LOD Mg <sup>+2</sup> = 0,0012 mg/L. . . . .	43
4.13	Perfil de pH promedio del afluente y efluentes según tipo de tratamiento. Las barras de error indican el valor máximo y mínimo según réplicas. . . . .	44
4.14	Perfil de Eh promedio del afluente y efluentes según tipo de tratamiento. Las barras de error indican el valor máximo y mínimo según réplicas. . . . .	46
4.15	Perfil de la turbiedad promedio del afluente y efluentes según tipo de tratamiento. Las barras de error indican el valor máximo y mínimo según réplicas. . . . .	47

4.16	Perfil de la conductividad promedio del afluente y efluentes según tipo de tratamiento. Las barras de error indican el valor máximo y mínimo según réplicas. . . . .	48
4.17	Perfil de la dureza promedio del afluente y efluentes según tipo de tratamiento. Las barras de error indican el valor máximo y mínimo según réplicas. . . . .	49
4.18	Perfil de la alcalinidad promedio del afluente y efluentes según tipo de tratamiento. Las barras de error indican el valor máximo y mínimo según réplicas. . . . .	50
4.19	Coloración que avanza en dirección del flujo en el tiempo. La imagen de la izquierda (a) muestra el avance de la coloración luego de 46 días de operación del sistema, mientras que la imagen de la derecha (b) muestra la coloración luego de 150 días de operación del sistema. . . . .	51
4.20	Hidróxidos de Fe formados en la zeolita. La imagen de la izquierda (a) muestra los sólidos formados en una celda de control, mientras que la imagen de la derecha (b) corresponde a un humedal. . . . .	52
4.21	Sólidos formados en la superficie de una celda de control con caliza (a) y en un humedal con zeolita (b). . . . .	52
4.22	Relación entre el pH y la concentración de Al según tipo de tratamiento. . .	53
4.23	ET medida en humedales y celdas de control antes del periodo de operación del sistema (a) y ET medida en humedales y celdas de control durante la operación del sistema (b). . . . .	55
4.24	Mediciones de ET en el sistema de humedales construidos durante todo el periodo de estudio. . . . .	56
4.25	ET medida y $ET_o$ estimada con el método FAO Penman-Monteith. . . . .	57

# Índice de Tablas

2.1	Estados de oxidación del As . . . . .	4
2.2	Concentraciones promedio de las especies químicas más importantes que se encuentran presente en el río Azufre. Adaptado de Guerra <i>et al.</i> (2016) . . . . .	17
2.3	Cuadro comparativo de criterios de calidad de agua potable . . . . .	19
2.4	Cuadro comparativo de criterios de calidad de agua para riego . . . . .	19
3.1	Composición química de la zeolita utilizada. Fuente: Ficha Técnica Zeolita Clinoptilolita-Mordenita, Zeolita del Maule . . . . .	21
3.2	Composición química de la caliza utilizada. Fuente: Ficha Técnica Piedra Caliza Guarello, Empresa CAP de acero. . . . .	22
3.3	Concentraciones objetivo, del agua potable y resultantes. . . . .	27
3.4	Límites de detección (LOD) según equipo: Espectrometría de Emisión Óptica (ICP-OES) y Cromatógrafo Iónico (CI) . . . . .	30
4.1	Matriz de correlación entre el pH y concentración de Al . . . . .	53
4.2	Tabla comparativa de experiencias previas que utilizaron humedales construidos para la remoción de As desde agua ácida. . . . .	54
B.1	Datos en bruto de primera réplica de humedal con caliza como medio de soporte	75
B.2	Datos en bruto de segunda réplica de humedal con caliza como medio de soporte	76
B.3	Datos en bruto de tercera réplica de humedal con caliza como medio de soporte	77
B.4	Datos en bruto de primera réplica de humedal con zeolita como medio de soporte	78
B.5	Datos en bruto de segunda réplica de humedal con zeolita como medio de soporte . . . . .	79
B.6	Datos en bruto de tercera réplica de humedal con zeolita como medio de soporte	80
B.7	Datos en bruto de primera réplica de celda de control con caliza como medio de soporte . . . . .	81
B.8	Datos en bruto de segunda réplica de celda de control con caliza como medio de soporte . . . . .	82
B.9	Datos en bruto de tercera réplica de celda de control con caliza como medio de soporte . . . . .	83
B.10	Datos en bruto de primera réplica de celda de control con zeolita como medio de soporte . . . . .	84
B.11	Datos en bruto de segunda réplica de celda de control con zeolita como medio de soporte . . . . .	85
B.12	Datos en bruto de tercera réplica de celda de control con zeolita como medio de soporte . . . . .	86
B.13	Datos en bruto del agua ácida afluente al sistema . . . . .	87

# Lista de abreviaciones

Al: Aluminio.

As: Arsénico.

ASTM: Sociedad americana para pruebas y materiales. Sigla por su nombre en inglés: *American Society for Testing and Materials*.

B: Boro.

Ca: Calcio.

CEGA: Centro de Excelencia en Geotermia de los Andes.

CI: Cromatógrafo Iónico.

Cl: Cloruro.

Eh: Potencial Redox.

ET: Evapotranspiración.

ET<sub>o</sub>: Evapotranspiración de referencia.

FAO: Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. Sigla por su nombre en inglés: *Food and Agriculture Organization*.

Fe: Hierro.

FiNA: Muestra filtrada y no acidificada.

FiAc: Muestra filtrada y acidificada.

HSSF: de flujo subsuperficial horizontal. Sigla por su nombre en inglés: *Horizontal subsurface flow*.

IBC: Contenedor de granel intermedio. Sigla por su nombre en inglés: *Intermediate bulk container*.



ICP-OES: Espectrometría de Emisión Óptica.

K: Potasio.

$K_c$ : Coeficiente de cultivo.

LOD: Límite de detección. Sigla por su nombre en inglés: *Limit of detection*.

MCE: Ésteres mixtos de celulosa. Sigla por su nombre en inglés: *Mixed Cellulose Esters*.

Mg: Magnesio.

Mn: Manganeseo.

Na: Sodio.

NFAc: Muestra no filtrada y acidificada.

Pb: Plomo.

SF: de flujo superficial. Sigla por su nombre en inglés: *Surface flow*.

SSF: de flujo subsuperficial. Sigla por su nombre en inglés: *Subsurface flow*.

SO<sub>4</sub>: Sulfato.

UNT: Unidad nefelométrica de turbidez.

USEPA: Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos. Sigla por su nombre en inglés: *United States Environmental Protection Agency*.

VSSF: de flujo subsuperficial vertical. Sigla por su nombre en inglés: *Vertical subsurface flow*.

WHO: Organización Mundial de la Salud. Sigla por su nombre en inglés: *World Health Organization*.

Zn: Zinc.

$\eta$ : Porosidad.

$\tau$ : Tiempo de retención hidráulico.

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1 Motivación

Actualmente existen diversos sistemas de tratamiento de aguas. La mayoría corresponde a sistemas convencionales que requieren de altas cantidades de energía, personal capacitado y diversos insumos para su correcto funcionamiento. Como alternativa a ellos, existen los sistemas naturales, como los humedales construidos o artificiales, que son fácilmente operados y mantenidos con un bajo costo energético (Kivaisi, 2001). Esto se debe a que los procesos de remoción son productos de la interacción entre las componentes naturales de un humedal, es decir, el medio de soporte, la vegetación y los microorganismos. Los humedales construidos son capaces de remover de las aguas contaminadas diversas sustancias como metaloides, metales, sólidos suspendidos, materia orgánica y nutrientes (Kadlec & Wallace, 2008). La motivación de este trabajo es estudiar un sistema de tratamiento natural para remoción de arsénico (As) y otros contaminantes que se encuentran presente con él en el río Azufre, que sea económicamente viable para pequeñas comunidades rurales con altos niveles de As en sus fuentes de agua, y que también pueda ser una alternativa complementaria a los sistemas de tratamiento convencionales.

El As es un metaloide altamente reactivo que se encuentra presente de forma natural en la corteza terrestre, desde donde es liberado en erupciones volcánicas y por la erosión de minerales que contienen As (ATSDR, 2009). Generalmente el As se encuentra presente junto a contaminantes como el hierro (Fe) y manganeso (Mn) (Armienta & Segovia, 2008), pero también se puede encontrar junto al aluminio (Al), boro (B), calcio ( $\text{Ca}^{+2}$ ), cloruro ( $\text{Cl}^-$ ), magnesio ( $\text{Mg}^{+2}$ ), Plomo (Pb), potasio ( $\text{K}^+$ ), sodio ( $\text{Na}^+$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{-2}$ ) y cinc (Zn), tal como ocurre en el río Azufre ubicado en la XV Región de Arica y Parinacota, Chile. El As es un elemento tóxico para las personas y su exposición prolongada puede provocar múltiples enfermedades como también diversos tipos de cáncer (ATSDR, 2009). Existen numerosos casos de contaminación de agua con As. A nivel mundial, se encuentra el mayor caso de envenenamiento de una población que corresponde a la contaminación del agua subterránea en Bangladesh perjudicando a millones de personas (Smith *et al.*, 2000). A nivel nacional, históricamente el norte de Chile ha presentado altos niveles de As en sus fuentes de agua que exceden el límite de  $0,01 \text{ mg/L}$  que establece la norma chilena de agua potable NCh409/1, un ejemplo de ello son las localidades de Putre, Alto Hospicio, Cachiyuyo e Incahuasi.

Diversos estudios (Buddhawong *et al.*, 2005; Henry, 2015; Lizama, 2013; Lizama *et al.*, 2011a, 2012; Rahman *et al.*, 2011; Zurita *et al.*, 2012, entre otros) han mostrado la efectividad de los humedales construidos a escala microcosmos en la remoción de arsénico de agua contaminada. En particular, Lizama (2013) da un importante e innovador avance en este tema al utilizar medios de soporte alternativos como la piedra caliza y zeolita y la planta *Phragmites Australis* obteniendo altas eficiencias en la remoción. Sin embargo, es necesario dar respuestas a interrogantes no respondidas como la contribución de la vegetación en la remoción, la pérdida de agua mediante evapotranspiración y cómo afecta el tiempo de operación a la capacidad de remoción de los humedales construidos.

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 General

El trabajo de título tiene como objetivo general cuantificar la capacidad de remoción de arsénico y otros contaminantes en humedales construidos de flujo subsuperficial horizontal (HSSF) a escala de laboratorio, utilizando zeolita y piedra caliza como medios de soporte y la planta *Phragmites Australis* como vegetación.

### 1.2.2 Específicos

Los objetivos específicos del trabajo de título se detallan a continuación:

1. Construcción y puesta en marcha de un sistema de humedales a escala de laboratorio.
2. Evaluar el efecto del tipo de medio de soporte en la remoción de arsénico y otros contaminantes en el sistema de humedales construidos.
3. Identificar el rol de la vegetación en la capacidad de remoción de arsénico y otros contaminantes en humedales construidos.
4. Cuantificar la evapotranspiración en el sistema de humedales construidos.
5. Determinar el efecto del tiempo de operación del sistema en la capacidad de remoción de arsénico y otros contaminantes.

## 1.3 Contenidos del informe

Los contenidos de este trabajo de título se describen a continuación:

- I **Capítulo 1 “Introducción”**: En este capítulo se expone la motivación y objetivos de la investigación junto a la estructura del presente informe.
  
- II **Capítulo 2 “Revisión Bibliográfica”**: En este capítulo se presentan y discuten los antecedentes revisados con relación al tema de la investigación. Se comienza con una descripción del arsénico, incluyendo su interacción en ambientes acuáticos, su impacto en la salud humana y los procesos convencionales de remoción de As del agua utilizados en la actualidad. Luego, se presentan los tipos de humedales construidos que existen y sus aplicaciones en el tratamiento de aguas. En particular, se discuten las experiencias previas de otros autores con la remoción de As en humedales construidos. Finalmente se presenta el caso de estudio, donde se incluye una breve descripción de los contaminantes estudiados en este trabajo y las distintas normativas nacionales e internacionales relevantes.
  
- III **Capítulo 3 “Montaje Experimental”**: En este capítulo se describe la metodología utilizada en todas las etapas del estudio para cumplir los objetivos propuestos. En primer lugar, se comienza con las características de los medios de soporte y tipo de vegetación utilizada. En segundo lugar, se presenta la instalación experimental junto a las dimensiones de los humedales y sus características operacionales. En tercer lugar, se sigue con la descripción de cómo se preparó el agua sintética a tratar y su calidad. Luego, se detalla el muestreo y análisis realizado durante el periodo de estudio. Finalmente, se describe cómo se midió la evapotranspiración en el sistema de humedales.
  
- IV **Capítulo 4 “Resultados y Discusión”**: En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos de la experiencia realizada. En particular, se analizan las concentraciones de los contaminantes estudiados antes y después del tratamiento con humedales construidos y su variación con el transcurso del tiempo. Además, se presentan los resultados de la medición directa de la evapotranspiración en el sistema de humedales, la cual se compara con la evapotranspiración estimada mediante el método convencional FAO Penman-Monteith.
  
- V **Capítulo 5 “Conclusiones y Recomendaciones”**: En este capítulo se presentan las principales conclusiones obtenidas a partir del análisis de resultados y relacionadas con los objetivos propuestos. Además, se presentan algunas recomendaciones para futuros trabajos relacionados con el tema de investigación.

# Capítulo 2

## Revisión bibliográfica

### 2.1 El arsénico y su ocurrencia en el ambiente

El arsénico es un elemento químico clasificado como metaloide que se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre debido a que es liberado en erupciones volcánicas y también por la erosión de minerales que lo contienen (ATSDR, 2009). Los estados de oxidación en que se puede presentar el As son cuatro y se presentan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1: Estados de oxidación del As

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

Este elemento es altamente reactivo y puede encontrarse en la naturaleza en compuestos orgánicos, inorgánicos o como gas arsina (Lizama *et al.*, 2011b). En los compuestos orgánicos, el As se combina con carbono e hidrógeno y puede ser encontrado en algunas especies marinas como peces y mariscos en forma natural. En los compuestos inorgánicos, el As se combina con elementos como el oxígeno, cloro o azufre, siendo su combinación con oxígeno la forma más común de encontrarlo en ambientes acuáticos. Cabe destacar que el As inorgánico se cataloga como sustancia carcinogénica en seres humanos (ATSDR, 2007). El gas arsina ( $AsH_3$ ) se produce cuando entran en contacto ácidos fuertes con metales contaminados con As, o metales calientes contaminados al contacto con el agua. La intoxicación por arsina tiene un alto índice de mortalidad (Bucio, 2005).

Los compuesto de As típicamente se encuentra asociado con óxidos de hierro en ambientes aeróbicos y con minerales de pirita ( $FeS_{2(s)}$ ) en ambientes anóxicos (Meng *et al.*, 2002). También es común encontrarlo junto a altas concentraciones de fluoruro, hierro y manganeso en aguas subterráneas (Armienta & Segovia, 2008). La Figura 2.1 muestra las regiones contaminadas con arsénico del mundo, incluyendo la fuente de arsénico y una estimación de personas en riesgo de una exposición crónica.

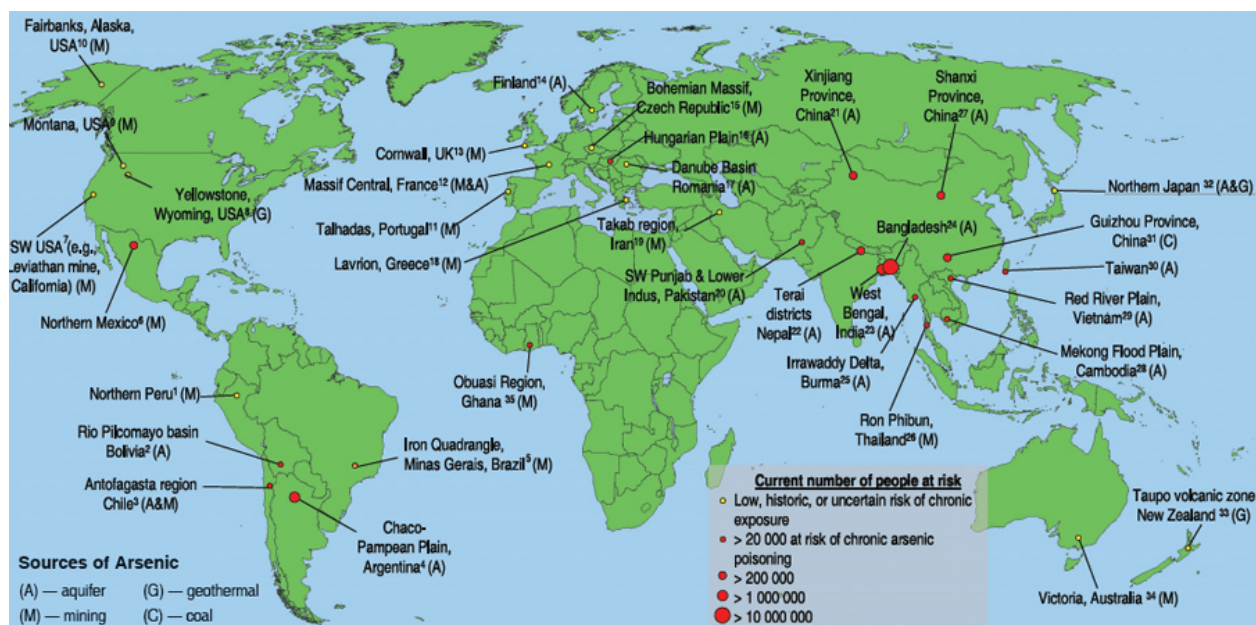


Figura 2.1: Distribución mundial de las regiones contaminadas con arsénico, incluyendo la fuente de arsénico y el número de personas en riesgo de una exposición crónica (Garelick & Jones, 2008).

### 2.1.1 Interacción del arsénico en ambientes acuáticos

La especiación del As en agua está controlada principalmente por el pH y el potencial redox (Eh). En aguas naturales, generalmente el As se encuentra presente en su forma inorgánica tanto como As(III), en forma de arsenito  $AsO_3^{-3}$ , y como As(V) en forma de arseniato  $AsO_4^{-3}$  (Smedley & Kinniburgh, 2002). En ambientes reductores, como las aguas subterráneas y las aguas hidrotermales, la forma que prevalece es el As(III), en cambio, el As(V) generalmente se encuentra presente en ambientes oxidantes como las aguas superficiales. La Figura 2.2 presenta la especiación del arsenito (a) y arseniato (b) en función del pH, mientras que la Figura 2.3 muestra el diagrama Eh-pH para las especies acuosas del As (a) y también considerando la presencia de azufre (b).

En aguas naturales, bajo condiciones de pH neutras (6-9) y ambientes reductores, el arsenito es comúnmente encontrado como ácido arsenioso ( $H_3AsO_3$ ) y sólo para  $pH > 9$ , el arsenito es encontrado como  $H_2AsO_3^-$  y  $HAsO_3^{-2}$ , especies cargadas negativamente. Por otro lado, bajo ambientes oxidantes y pH menor a 7, la especie dominante que contiene arseniato es el ( $H_2AsO_4^-$ ), mientras que a pH mayores la especie dominante es  $HAsO_4^{-2}$ . El ácido arsénico ( $H_3AsO_4$ ) y el arseniato ( $AsO_4^{-3}$ ) predominan bajo condiciones de pH muy ácido o muy básico respectivamente.

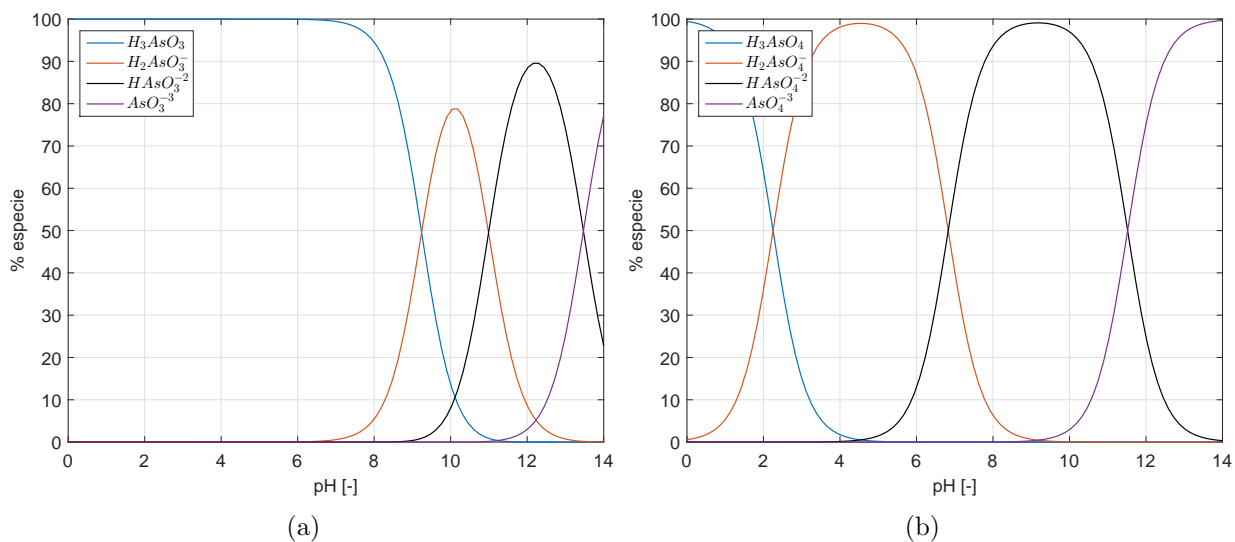


Figura 2.2: Especiación del arsenito (a) y arseniato (b) en función del pH.

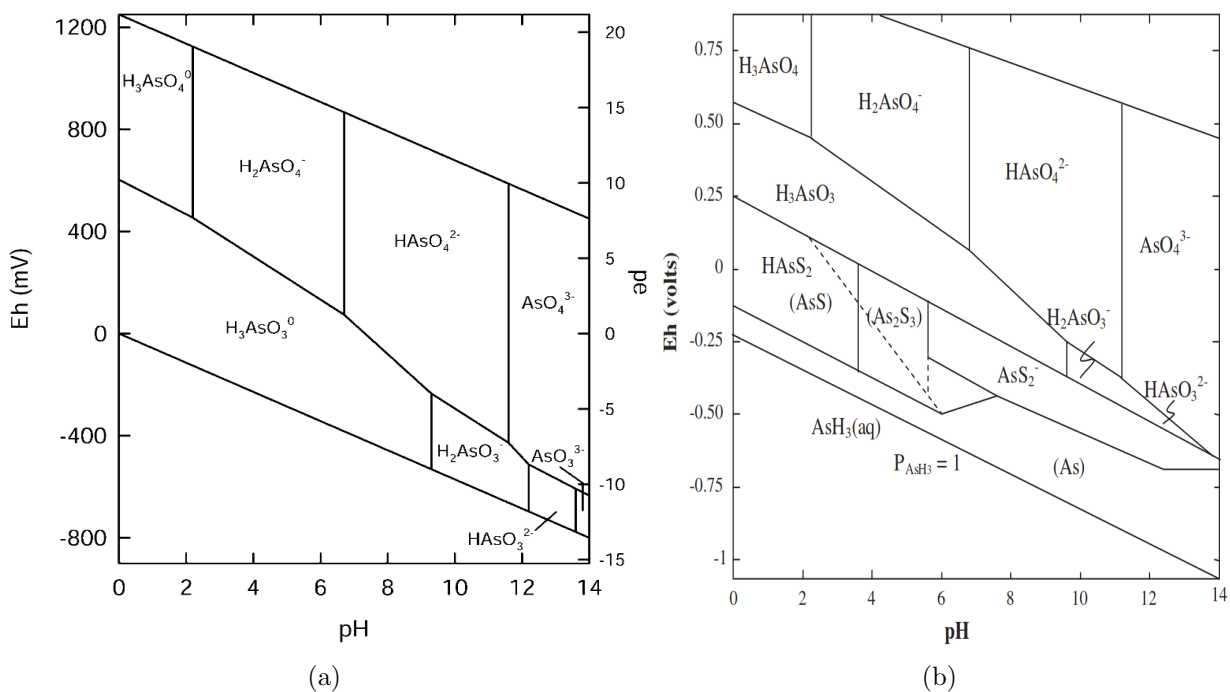


Figura 2.3: Diagrama Eh-pH para especies acuosas de As en el sistema  $As-O_2-H_2O$  a  $25^\circ C$  y 1 bar de presión total (a) (Smedley & Kinniburgh, 2002) y en el sistema  $As-S-O_2-H_2O$  a  $25^\circ C$  y 1 atm de presión total con arsénico total  $10^{-5}$  M y azufre total  $10^{-3}$  M (b) (Wang & Mulligan, 2006).

Las concentraciones típicas de As disuelto en aguas naturales no contaminadas varían entre  $1-10 \mu g/L$  alcanzando rangos de  $100-5000 \mu g/L$  en áreas donde ocurre mineralización

de sulfuros y explotación minera (Mandal & Suzuki, 2002). Diversos países como Argentina, Bangladesh, Chile, China, Estados Unidos, Hungría, México, entre otros, han reportado contaminación de agua por arsénico (Carotenuto *et al.*, 2014; Choong *et al.*, 2007; Mandal & Suzuki, 2002; Mohan & Pittman, 2007; Smedley & Kinniburgh, 2002). En particular, sólo en Bangladesh sobre 100 millones de personas consumen agua con concentraciones de As de hasta 1 *mg/L*, lo cual es 100 veces la recomendación de la Organización Mundial de la Salud (WHO) (Mohan & Pittman, 2007). A nivel nacional, existen varias cuencas como la del río San José, río Lluta y río Loa que presentan altas concentraciones de As (Jiménez, 2013; Leiva *et al.*, 2014; Marshall *et al.*, 2007). En el río Azufre, ubicado en la XV Región de Arica y Parinacota, Chile y perteneciente a la parte alta de la cuenca del río Lluta, las concentraciones de As llegan incluso a los 3 *mg/L* (DGA, 2008).

### 2.1.2 Toxicidad del arsénico y su impacto en la salud humana

La contaminación de aguas naturales con arsénico es un problema mundial debido a su alta toxicidad y a la cantidad de personas que afecta. La toxicidad del arsénico está relacionada en parte con su forma, valencia, solubilidad y tasa de absorción y eliminación del cuerpo (ATSDR, 2009). La forma inorgánica del As es más tóxica que la forma orgánica, y dentro de los compuestos inorgánicos, el arsenito es mucho más tóxico que el arseniato (Garelick & Jones, 2008; Jain & Ali, 2000; Mandal & Suzuki, 2002). Además, el arseniato es más fácil de remover bajo condiciones neutras debido a que las especies de arseniato, en general, se encuentran cargadas y permiten ser removidas por diferentes procesos de sorción e intercambio aniónico (Lizama, 2013).

El consumo de agua contaminada con arsénico puede causar diferentes tipos de enfermedades dependiendo del grado de exposición. Generalmente se reconocen cuatro etapas de la arsenicosis o envenenamiento crónico de arsénico (Choong *et al.*, 2007):

1. *Preclínico*: El paciente no muestra síntomas pero el arsénico puede ser detectado en la orina.
2. *Clínico*: La manifestación temprana debido a la intoxicación incluye sequedad de la boca y de la garganta, disfasia, vómitos, abundante diarrea, y hematuria. Algunos efectos pueden ser observados sobre la piel en esta etapa, como el oscurecimiento de la piel (melanosis) principalmente en las manos, y manchas oscuras en la espalda y pecho. El síntoma más serio es la queratosis o endurecimiento de la piel en nódulos, que aparecen en las palmas y planta de los pies. La WHO estima que esta etapa requiere entre 5 y 10 años de exposición al arsénico.
3. *Complicaciones*: Los síntomas clínicos se agudizan y los órganos internos son afectados. Algunas investigaciones indican que la conjuntivitis, bronquitis y diabetes pueden estar relacionadas con la exposición al arsénico en esta etapa.
4. *Maligno*: Aparecen tumores o cánceres que afectan la piel, pulmón, vejiga u otros órganos.



### 2.1.3 Procesos de remoción de arsénico del agua

Existen diferentes procesos convencionales que se utilizan hoy en día para la remoción de As del agua, entre las cuales se destacan la coagulación y floculación, precipitación, adsorción, intercambio iónico y membranas de filtración (Bissen & Frimmel, 2003; Carotenuto *et al.*, 2014; Choong *et al.*, 2007; Mohan & Pittman, 2007). Sin embargo, debido a las variaciones en la especiación del As y a la concentración de As del afluente a tratar, a menudo más de una técnica debe ser utilizada (Henke, 2009).

La coagulación y floculación es una de las técnicas más comunes empleadas para remover arsénico del agua (Carotenuto *et al.*, 2014). Se utilizan coagulantes de sales de aluminio o de hierro para desestabilizar los coloides neutralizando las fuerzas que los mantienen separados, luego, se adicionan polímeros floculantes formando así los flocs que unidos conforman grandes conglomerados de partículas ricas en As que son separadas del agua vía filtración. Por otro lado, la adsorción consiste en la acumulación de As en la superficie del medio sorbente. Existen muchos medios sorbentes, siendo los más utilizados el carbón activado, alúmina activada, derivados de productos férricos como hidróxido férrico o una combinación de los anteriores (Choong *et al.*, 2007). En cuanto al proceso de precipitación, éste se basa en agregar un compuesto de aluminio o hierro como el cloruro férrico ( $FeCl_3$ ) al agua a tratar. De esta forma, el As se combina con el hierro formando precipitados y quedando retenido en la fase sólida. El intercambio iónico por su parte, consiste en que al medio sorbente se le agrega una resina que posee sitios intercambiables que usualmente son ocupados por el ion cloruro y que al pasar agua contaminada con As, éste se intercambia con el cloruro quedando retenido en el medio (Choong *et al.*, 2007). Es importante destacar que las especies de As deben tener la carga necesaria para realizar el intercambio iónico, además, la existencia de otros aniones, como el sulfato ( $SO_4^{-2}$ ), puede limitar la aplicabilidad de este proceso (Wilkie & Hering, 1996). Finalmente, las membranas de filtración consisten en pasar agua contaminada a presión a través de una membrana con un cierto tamaño de poro, de tal manera que los compuestos con arsénico quedan retenidos en la membrana. Para la remoción de As se puede utilizar nanofiltración y ósmosis inversa, las cuales tienen tamaño de poros entre 0,001-0,003  $\mu m$  y  $\approx$  0,0005  $\mu m$  respectivamente. No obstante, las membranas de filtración son justificadas cuando el agua a tratar tiene alta cantidad de sólidos disueltos totales como sulfatos, nitratos y carbonatos que necesitan ser removidos (Choong *et al.*, 2007).

En general, los sistemas convencionales funcionan de manera efectiva en la remoción de As de grandes cantidades de agua. Sin embargo, existen desventajas en cada uno de los procesos, por ejemplo: el carbón activado tiene asociado un alto costo (Choong *et al.*, 2007), la coagulación, adsorción y precipitación tienen una alta producción de lodo tóxico (Jain & Singh, 2012) y las membranas de filtración tienen altos costos de inversión y operación, generan concentrados tóxicos y tienen la necesidad de contar con un personal calificado que opere y mantenga la planta (Mohan & Pittman, 2007).

El desafío para los sistemas de tratamiento de arsénico es ser económicamente viable, especialmente para pequeñas comunidades con altos niveles de arsénico en sus fuentes de agua, ubicadas en sectores de difícil acceso, con bajo desarrollo tecnológico y con limitaciones de energía. Cabe destacar que en el año 1969 las plantas de tratamiento de agua potable de Antofagasta y Calama fueron acondicionadas para que puedan remover As y así mitigar el problema, sin embargo, comunidades rurales del sector aun utilizan fuentes de agua con altos contenidos de As (Smedley & Kinniburgh, 2002). En este sentido, los sistemas de tratamiento naturales, como los humedales construidos, son una alternativa a los sistemas de tratamiento convencionales debido a su bajos costos energéticos y operacionales. Esto es posible gracias a que los mecanismos de remoción que ocurren dependen principalmente de las componentes naturales de los humedales. Además, pueden ofrecer una estética agradable y beneficios ecológicos.

## 2.2 Humedales construidos

Un humedal puede ser definido como: “tierra donde el nivel del agua está sobre o a nivel del suelo por un tiempo tal que el suelo está saturado y permite que crezca vegetación” (Crites *et al.*, 2006), mientras que, un humedal construido es un sistema de ingeniería diseñado para simular a un humedal natural para tratamiento de agua (Kadlec & Wallace, 2008). Los humedales construidos se han utilizado en todo el mundo durante las últimas décadas para mejorar la calidad del agua de una amplia variedad de tipos de aguas residuales (Vymazal, 2009). Los componentes principales de un humedal son el suelo, la vegetación y los microorganismos. En ellos se combinan diferentes procesos físicos, químicos y biológicos que ocurren naturalmente como la adsorción, filtración, oxidación/reducción microbiana, precipitación, incorporación a la planta (*plant uptake*), etc, que permiten la remoción de contaminantes y propicia que los humedales sean considerados complejos biorreactores (Lizama, 2013). A diferencia de los sistemas convencionales, los humedales construidos tienen un bajo costo energético debido a que sólo se necesita un sistema de bombas para trasladar el agua pre y post tratamiento, más aun, si las condiciones donde se emplaza el humedal lo permiten, el sistema puede no apoyarse en equipos mecánicos ni depender de una fuente de energía externa para efectos de tratamiento. Sin embargo, los humedales construidos necesitan extensas áreas de terreno para tener una eficiencia comparable con los sistemas convencionales.

Los humedales construidos se pueden clasificar en dos grupos según el tipo de flujo (Kadlec & Wallace, 2008):

- 1) Humedales de flujo superficial (SF): El agua contaminada fluye sobre el medio de soporte. La Figura 2.4 muestra un esquema de un humedal SF.
- 2) Humedales de flujo subsuperficial (SSF): El agua fluye a través del medio de soporte y el nivel del agua se mantiene totalmente bajo la superficie del sustrato. Los humedales SSF a su vez pueden ser clasificados según la dirección del flujo, HSSF para el de flujo

horizontal y VSSF para el de flujo vertical. La Figura 2.5 muestra un esquema de un humedal de tipo HSSF (a) y de tipo VSSF (b).

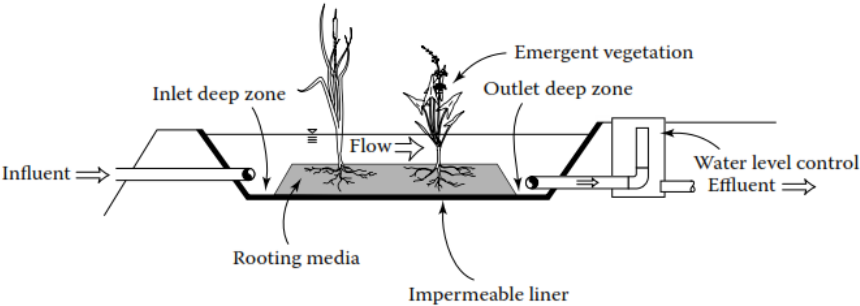


Figura 2.4: Esquema de humedal de tipo SF (Kadlec & Wallace, 2008).

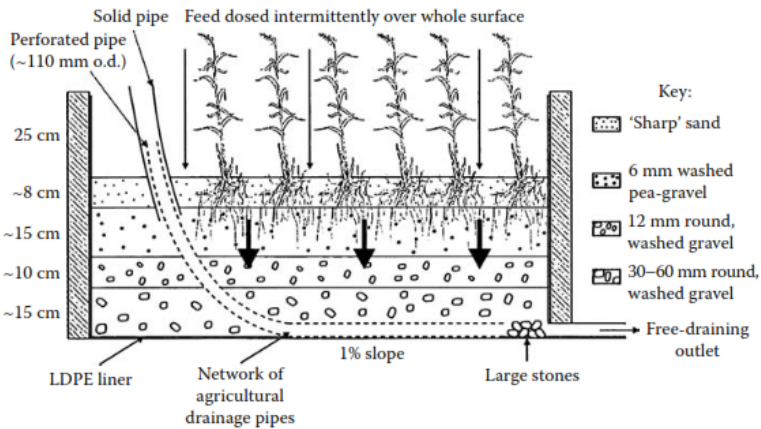
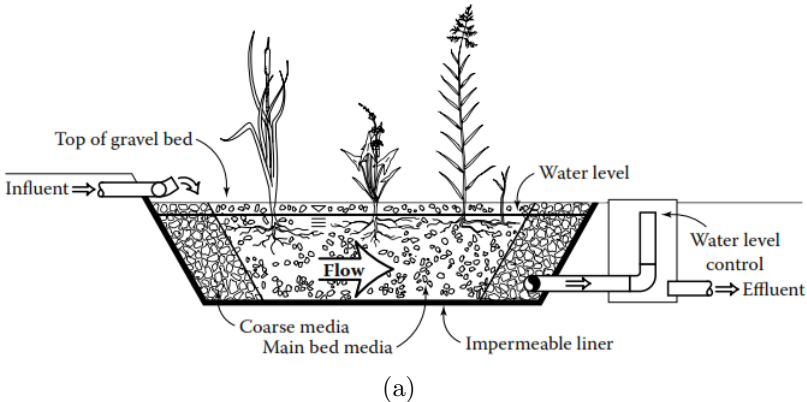


Figura 2.5: Esquemas de humedales de tipo HSSF (a) y de tipo VSSF (b) (Kadlec & Wallace, 2008).

Los humedales de tipo SF tienden a atraer diversos animales como insectos y aves debido a su parecido a los humedales naturales y a la disponibilidad de agua expuesta (Kadlec & Knight, 1996). Su principal aplicación es para tratar esorrentías de aguas de lluvia dada su capacidad para manejar los flujos de pulso y los cambios en los niveles de agua (Kadlec & Wallace, 2008). También son frecuentemente utilizados para tratar effluente minero (Buddhawong *et al.*, 2005).

Por otro lado, los humedales SSF permiten un mayor contacto entre los contaminantes y el medio de soporte, lo que podría ofrecer una mayor y más fiable capacidad de tratamiento que los humedales SF (Lizama *et al.*, 2012). Esto dado que el sustrato en los humedales SSF contribuye a una mayor superficie para el crecimiento microbiológico y también se desempeña como medio de adsorción y filtración. Este tipo de humedales son comúnmente utilizados para el tratamiento secundario a nivel domiciliario o de pequeñas comunidades (Wallace & Knight, 2006), sin embargo, también suele ser utilizado para el tratamiento avanzado de aguas residuales industriales (Kadlec & Wallace, 2008; Vymazal, 2009) y para el tratamiento de contaminantes emergentes, incluidos los compuestos farmacéuticos (Lee *et al.*, 2011). Cabe destacar que los humedales VSSF tienen una elevada capacidad para transferir oxígeno en comparación con los humedales HSSF, por lo que establecen un ambiente más oxidante (Kadlec & Wallace, 2008).

### 2.2.1 Medios de soporte y vegetación

El medio de soporte es el componente fundamental de un humedal construido de tipo SSF debido a que proporciona el sustento a las plantas y/o microorganismos para que puedan existir. Además, puede generar diferentes condiciones ambientales como zonas con o sin oxígeno, y proveer de recursos para que se generen reacciones biogeoquímicas que promuevan algunos procesos de remoción (Lizama, 2013). Sin embargo, la activación y efectividad de estos procesos dependen de la interacción físico-química del contaminante particular con el medio de soporte. Los medios de soporte típicos utilizados en humedales construidos SSF son grava y arena (Kadlec & Wallace, 2008). No obstante, otros medios han sido utilizados para remover distintos contaminantes. En particular, Lizama *et al.* (2011a) propone el uso de medios alternativos como la piedra caliza y zeolita para la remoción de As. Cabe destacar que la piedra caliza ha sido utilizada como tratamiento preliminar con el objetivo de aumentar el pH del agua a tratar.

La vegetación en humedales construidos tiene distintas funciones dependiendo del contaminante a tratar. Por ejemplo, la vegetación tiene un rol activo en el tratamiento de nutrientes debido a que los absorbe, en cambio, para el tratamiento de metales y metaloides se considera que la vegetación tiene un rol indirecto ya que, en general, no absorbe directamente los metales pero sí puede generar condiciones que favorecen su remoción del agua mediante otros procesos (García *et al.*, 2010). Un ejemplo de ello es la denominada *iron plaque*, que consiste en la formación de hidróxidos de hierro en las raíces de las planta que permite que algunos metales y metaloides co-precipiten con el hierro como el Zn y As (Buddhawong

*et al.*, 2005). No obstante, existen algunas plantas llamadas hiperacumuladoras que tienen la capacidad de acumular metales y metaloides en sus raíces y hojas a una concentración mayor a la que existe en el suelo y que podrían tener un rol más directo en la remoción. La vegetación típica utilizada en humedales construidos son las plantas macrófitas como la *Phragmites* o comúnmente denominado carrizo, *Typha* y *Scirpus* (Kadlec & Wallace, 2008), debido a que son especies adaptadas en ecosistemas acuáticos. Cabe destacar que una posible desventaja de la presencia de vegetación es que disminuye el tiempo de retención del humedal, reduciendo el tiempo de contacto entre el contaminantes y las distintas componentes de un humedal construido (Marchand *et al.*, 2010). La disminución del tiempo de retención de los humedales se debe a que se generan flujos preferenciales que tienen una trayectoria menos tortuosa que la trayectoria esperada sin la presencia de vegetación.

## 2.2.2 Evapotranspiración en humedales construidos

La evapotranspiración (ET) es un proceso complejo que incluye las pérdidas de agua hacia la atmósfera como resultado de la evaporación directa del agua y del suelo, y la humedad que pasa a través de las plantas vasculares a la atmósfera vía transpiración (Kadlec & Wallace, 2008). La principal ruta de pérdida de agua dentro de un humedal construido se da mediante la ET. Esto debido a que otras pérdidas como la infiltración pueden ser reducidas, incluso eliminadas, con un buen diseño y construcción de los humedales construidos. En regiones áridas como el norte de Chile, donde las tasas de ET son altas y el efluente tratado se considera un recurso valioso para ser reutilizado, la pérdida de cantidades significativas de agua a través de ET puede ser indeseable (Headley *et al.*, 2012). Además, la pérdida de agua conlleva un menor volumen de agua tratada, un incremento en la concentración de los distintos elementos del efluente y también aumenta el tiempo de retención del agua en el humedal HSSF, por lo que es muy importante estimar con exactitud la ET para que el diseño de los humedales construidos tenga en cuenta estos aspectos.

### 2.2.2.1 Efecto de la evapotranspiración en el tiempo de retención hidráulico

Una forma razonable para calcular el tiempo de retención hidráulico de un humedal ( $\tau$ ) es mediante la Ecuación 2.1 (Kadlec & Wallace, 2008).

$$\tau = \eta \frac{V}{\frac{Q_e + Q_s}{2}} \quad (2.1)$$

Donde,

$\eta$ : Porosidad del medio [-].

$V$ : Volumen del humedal [ $L^3$ ].

$Q_e$ : Caudal de entrada al humedal [ $L^3/T$ ].

$Q_s$ : Caudal de salida del humedal [ $L^3/T$ ].

En caso de que las pérdidas de agua sean atribuibles exclusivamente a la ET, se cumple:

$$Q_s = Q_e - Q_{ET} \quad (2.2)$$

Por lo tanto, la ecuación que representa el porcentaje de aumento del tiempo de retención considerando la evapotranspiración es la siguiente:

$$\frac{\tau}{\tau_{nom}} = \frac{2 \eta V}{\frac{2Q_e - Q_{ET}}{2 \eta V}} \quad (2.3)$$

Donde,

$\tau_{nom}$ : Tiempo de retención nominal. Se calcula considerando ET=0 [T].

$Q_{ET}$ : Caudal evapotranspirado en el humedal [ $L^3/T$ ].

Finalmente, al simplificar la Ecuación 2.3 se obtiene una expresión que relaciona el aumento del tiempo de retención con la pérdida de agua del humedal (Ecuación 2.4).

$$\frac{\tau}{\tau_{nom}} = \frac{1}{1 - \frac{1}{2} \frac{Q_{ET}}{Q_e}} \quad (2.4)$$

Donde,

$Q_{ET}/Q_e$ : Razón de pérdida de agua en un humedal por ET [-].

La Figura 2.6 muestra el aumento del tiempo de retención en un humedal con respecto a la pérdida de agua debido a la ET. Por ejemplo, para una pérdida de agua del 20% el tiempo de retención en el humedal aumenta  $\approx 10\%$ .

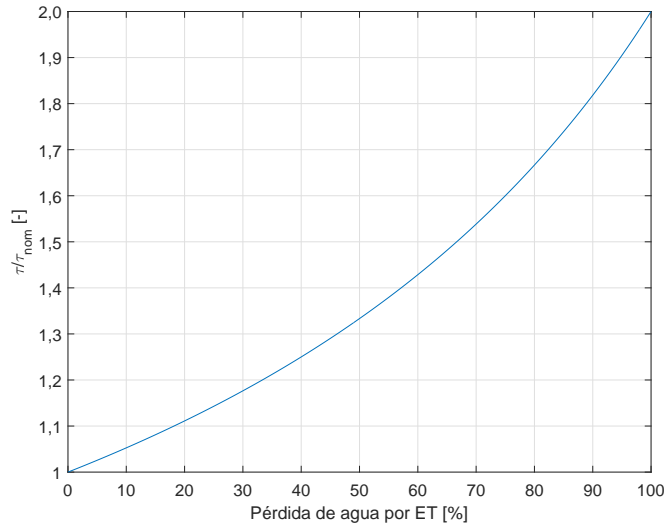


Figura 2.6: Aumento del tiempo de retención hidráulico en un humedal construido considerando pérdidas de agua por ET.

### 2.2.2.2 Estimación de la evapotranspiración

En general, la ET en un sistema de humedales es difícil de cuantificar mediante medición directa. Sin embargo, se puede estimar mediante la multiplicación entre la evapotranspiración de referencia ( $ET_o$ ) y un coeficiente de cultivo ( $K_c$ ) (Ecuación 2.5). La  $ET_o$  representa la demanda de ET de la atmósfera sobre una superficie con un cultivo de referencia estándar, además considera que no hay limitación de agua disponible y sólo utiliza variables climáticas. El método más recomendado para estimar la  $ET_o$  es el FAO Penman-Monteith (Ecuación 2.6) debido a que tiene bases físicas e incorpora explícitamente parámetros fisiológicos y aerodinámicos (FAO, 2006). El  $K_c$  por su parte, integra los efectos de las características que distinguen la superficie cultivada con la superficie de referencia. El  $K_c$  varía a lo largo del crecimiento del cultivo y se representa con tres valores:  $K_{c\ ini}$ ,  $K_{c\ med}$  y  $K_{c\ fin}$  que corresponden al coeficiente del cultivo en la etapa inicial, mediados de temporada y etapa final respectivamente. En particular, la planta *Phragmites australis* en suelos húmedos tiene los siguientes valores:  $K_{c\ ini}=0,9$ ,  $K_{c\ med}=1,2$  y  $K_{c\ fin}=0,7$  (FAO, 2006). Cabe destacar que los  $K_c$  pueden variar dependiendo del sitio, la estación y las características de los humedales. Se destaca que este enfoque es el mismo que se utiliza para programar el riego en la agricultura.

$$ET = K_c \cdot ET_o \quad (2.5)$$

$$ET_o = \frac{0,408 \Delta (R_n - G) + \gamma \frac{900}{T + 273} u_2 (e_s - e_a)}{\Delta + \gamma (1 + 0,34 u_2)} \quad (2.6)$$

Donde,

$ET_o$ : Evapotranspiración de referencia [ $mm/d$ ].

$R_n$ : Radiación neta en la superficie del cultivo [ $MJ/m^2 d$ ].

$G$ : Flujo de calor del suelo [ $MJ/m^2 d$ ].

$T$ : Temperatura media del aire [ $^{\circ}C$ ].

$u_2$ : Velocidad del viento a 2 m de altura [ $m/s$ ].

$e_s$ : Presión de vapor de saturación [ $kPa$ ].

$e_a$ : Presión real de vapor [ $kPa$ ].

$\Delta$ : Pendiente de la curva de presión de vapor [ $kPa/^{\circ}C$ ].

$\gamma$ : Constante psicrométrica [ $kPa/^{\circ}C$ ].

## 2.3 Humedales construidos para la remoción de arsénico

Distintos esfuerzos se han enfocado en entender el comportamiento y destino del As en los humedales construidos. En particular, Lizama *et al.* (2011b) ha identificado las principales rutas de remoción de arsénico en humedales construidos pudiendo determinar cuáles de ellas son las más importantes.

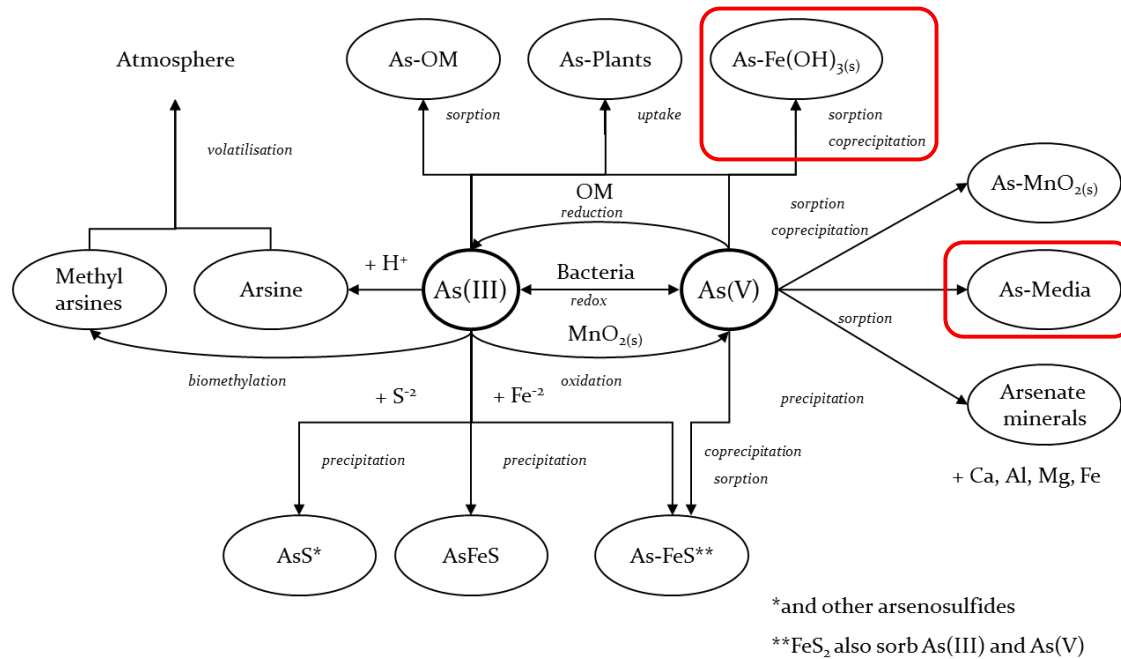


Figura 2.7: Rutas de remoción del arsénico en humedales construidos (Lizama *et al.*, 2011b).

La Figura 2.7 muestra las distintas interacciones del As con los componentes de un humedal construido y los diferentes procesos de remoción que se pueden llevar a cabo si se cumplen las condiciones necesarias. Los procesos de remoción más relevantes están marcados con negrita. La actividad bacteriana junto a la reducción de la materia orgánica y a la oxidación mediante óxidos de manganeso ( $MnO_{2(s)}$ ) son los responsables de las reacciones redox dentro del humedal construido, pudiendo transformar el arsenito a arseniato y viceversa. Además, tanto el arsenito como el arseniato pueden ser sorbidos por la materia orgánica, incorporados a las plantas o sorbidos/co-precipitados por hidróxidos de hierro ( $Fe(OH)_{3(s)}$ ) o con el mineral piritita ( $FeS_{2(s)}$ ). El arseniato puede ser sorbido/co-precipitado mediante  $MnO_{2(s)}$ , sorbido por el medio o formar minerales precipitados en la presencia de calcio, aluminio, magnesio y hierro. El arsenito por su parte, puede reaccionar con hidrógeno y formar gas arsina o ser biometilizado y formar arsinas asociadas a grupos metilos. Ambos tipos de arsina pueden ser volatilizadas a la atmósfera. Además, el arsenito puede precipitar con sulfuro/hierro formando minerales como el realgar ( $AsS$ ) y arsenopiritita ( $AsFeS$ ).



Por otro lado, existen distintos estudios donde se ha analizado la remoción de arsénico en humedales construidos. Buddhawong *et al.* (2005) encontró que los humedales construidos SSF, con grava como medio de soporte, son más efectivos que los SF en la remoción de arsénico. Además, plantea que el Fe disuelto en el agua y la disolución de Fe presente en la grava, ayudan en la remoción de As debido a que el Fe disuelto actúa como un agente de co-precipitación, especialmente en las zonas óxicas de la rizósfera. Resultado dispar obtiene Arroyo *et al.* (2013) en su experiencia utilizando grava silíceas como medio de soporte. Esto debido a que los humedales SF resultaron ser más efectivos en la remoción de As que los humedales SSF. Sin embargo, en ambos casos la eficiencia de remoción no supera el 30%. Lo anterior indica que la remoción de As depende más del medio de soporte que del tipo de flujo en el humedal. Zurita *et al.* (2012) por su parte, utilizó un sustrato de óxidos de hierro en humedales SSF y obtuvo una remoción sobre el 80% para los primeros dos meses, pero luego la eficiencia decreció considerablemente. Además, la presencia de vegetación (*A. californica*) en humedales construidos incrementó la remoción de As del agua en un  $\approx 15\%$ . Valor cercano obtuvo Rahman *et al.* (2011) en la influencia de la vegetación con su experiencia con humedales SSF utilizando grava como medio de soporte y la planta *J. effusus* como vegetación. En esta experiencia la remoción de As alcanzó un máximo de 61% en humedales con vegetación y un 44% en humedales sin vegetación. Cabe destacar que en la experiencia de Arroyo *et al.* (2013), la presencia de la planta *P. australis* aumentó más la eficiencia de remoción de As que la planta *T. latifolia* que es otra planta de humedales.

En general, el uso de grava como medio de soporte en humedales construidos ha mostrado una capacidad limitada para remover As del agua (Arroyo *et al.*, 2013; Buddhawong *et al.*, 2005; Rahman *et al.*, 2011). Lizama *et al.* (2011a) estudió el uso de medios de soporte alternativos: zeolita y piedra caliza, en humedales construidos de tipo VSSF. Sus resultados mostraron una remoción de As promedio de  $>98\%$  durante los solamente dos meses que se extendió el estudio. Lizama *et al.* (2012) por su parte, estudió los mismos medios alternativos en humedales VSSF pero con agua ácida ( $\text{pH} \approx 2$ ) obteniendo igualmente resultados satisfactorios de  $>90\%$  de remoción de As. Este estudio se extendió durante un poco más de tres meses. Un solo estudio (Lizama *et al.*, 2014), ha investigado la remoción de As en humedales construidos HSSF utilizando zeolita y piedra caliza/turba de coco como medios de soporte y la planta *Phragmites australis* como vegetación. Los resultados mostraron una remoción de As  $>99\%$  en ambos tipos de humedales durante los seis meses que se extendió el estudio.

A pesar de que ya se ha estudiado la remoción de As en humedales construidos HSSF utilizando los medios de soporte piedra caliza y zeolita, aun es necesario dar respuestas a interrogantes no respondidas como la contribución de la vegetación en la remoción de As, en particular con la planta *P. australis* utilizando dichos medios de soporte, la pérdida de agua mediante evapotranspiración y cómo afecta el tiempo de operación a la capacidad de remoción de los humedales construidos, considerando principalmente las variaciones de temperatura y su efecto en la actividad microbiana, crecimiento de las plantas y solubilidad de minerales.

## 2.4 Caso de estudio: Río Azufre, Chile

El norte de Chile es una zona árida donde el recurso hídrico se considera valioso debido a su escasez. Este recurso podría tener alto contenido de As y otros contaminantes, por lo que el uso de esta agua contaminada tiene un riesgo transversal en los ecosistemas. Frente a este escenario, generalmente se instala un sistema de tratamiento para mejorar la calidad del agua y su posterior utilización, ya sea para agua potable y/o riego. El caso de estudio es el río Azufre que presenta altas concentraciones de As y otros contaminantes. La Tabla 2.2 muestra las concentraciones promedio de los contaminantes según muestras tomadas en el río durante campañas de terreno realizadas entre los años 2007 y 2012. Cabe destacar que estos contaminantes se encuentran en su fase disuelta por las condiciones ácidas que presenta el río Azufre ( $\text{pH} \approx 1,9$ ).

Tabla 2.2: Concentraciones promedio de las especies químicas más importantes que se encuentran presente en el río Azufre. Adaptado de Guerra *et al.* (2016)

Parámetro	Concentración <i>mg/L</i>
Al Total	145,2
As Total	2,0
B Total	18,2
Fe Total	59,1
Zn Total	9,8
Mg <sup>+2</sup>	175
Na <sup>+</sup>	360
Ca <sup>+2</sup>	293
K <sup>+</sup>	92
Cl <sup>-</sup>	1320
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	3104

El río Azufre se localiza en la parte alta de la cuenca del río Lluta a una altitud media de 4250 *msnm* en la XV Región de Arica y Parinacota, Chile. Se origina a los pies del volcán Tacora y llegando a la confluencia con el río Caracarani pasa a denominarse río Lluta, tal como se aprecia en la Figura 2.8. El caudal del río Azufre varía en un rango de 21 y 1180 *L/s* con un promedio de 89 *L/s* (Guerra *et al.*, 2016). La mala calidad del río Azufre se debe principalmente a manantiales hidrotermales ricos en arsénico disuelto que contribuyen al río y a la exposición de minerales sulfurados a condiciones atmosféricas que genera drenaje ácido (Leiva *et al.*, 2014). Cabe destacar que los minerales sulfurados del lugar son residuos de una explotación minera de azufre en el pasado y que hoy en día se encuentra abandonada. Además, es importante mencionar que el río Azufre es el principal responsable de la presencia de As en el río Lluta (DGA, 2008) y que el uso de suelo en el sector bajo del valle es agrícola (DGA, 2004).

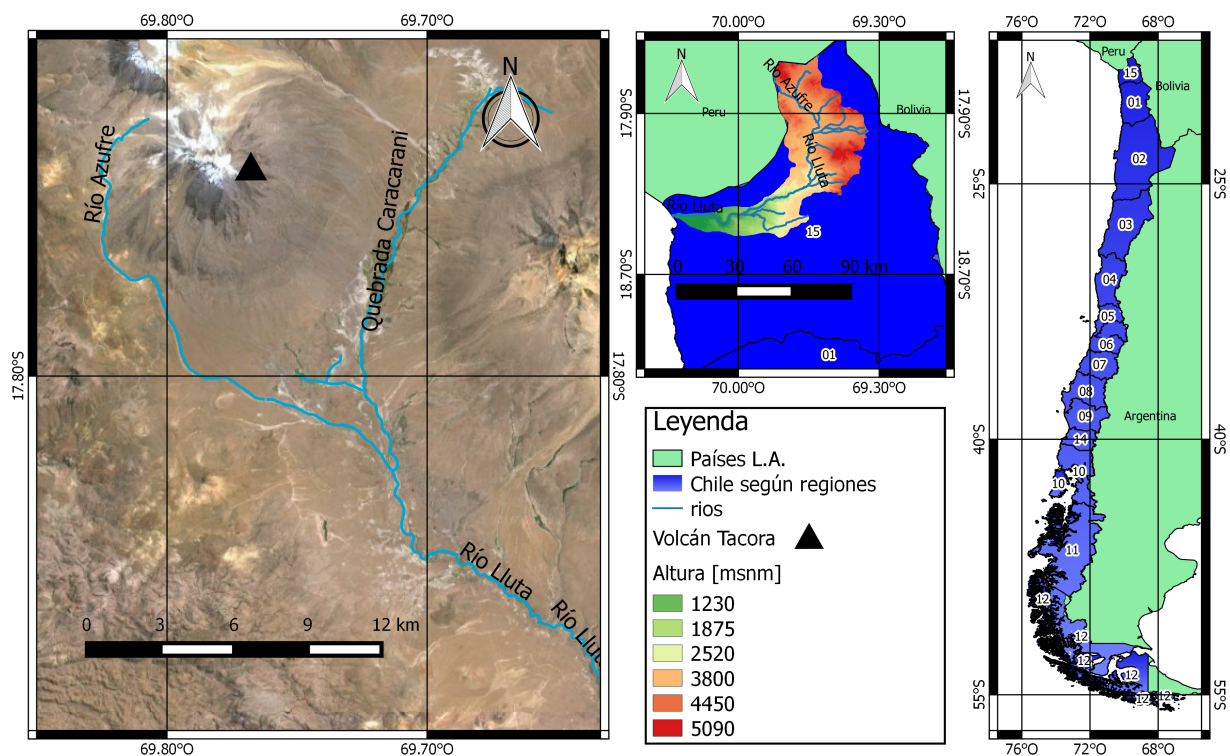


Figura 2.8: Río Azufre localizado en la cuenca del Río Lluta que se origina a los pies del volcán Tacora.

En el anexo A se presenta una breve descripción de los contaminantes que se encuentran presente junto al As en el río Azufre (WHO, 2011).

## 2.4.1 Normativas nacionales e internacionales

Algunos elementos presentes en el agua pueden representar un riesgo para la salud de las personas, ya sea mediante consumo directo como agua potable o indirecto como agua para riego utilizada en la agricultura. Debido a esto, distintos organismos internacionales como la Organización Mundial de la Salud (WHO), la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) y la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA) tienen recomendaciones que establecen las concentraciones máximas aceptables de los contaminantes para resguardar la salud de las personas. Además, cada país tiene sus propias directrices que generalmente se basan en estas recomendaciones, sin embargo, en algunos casos puede ser diferente.

Las Tablas 2.3 y 2.4 presentan un resumen de las concentraciones máximas permitidas de los contaminantes presentes en el río Azufre según la normativa de Chile y según la recomendación de algunos organismos internacionales para el agua potable y agua para riego respectivamente.

Tabla 2.3: Cuadro comparativo de criterios de calidad de agua potable

Parámetro	NCh 409 <sup>1</sup> mg/L	WHO <sup>2</sup> mg/L	USEPA <sup>3</sup> mg/L
Al	-	-	0,05 - 0,2
As	0,01	0,01	0,01
B	-	2,4	-
Ca	-	-	-
Fe	0,3	-	0,3
Mg	125	-	-
Mn	0,1	-	0,05
Pb	0,05	0,01	0,015
K	-	-	-
Na	-	-	-
Zn	3	-	5
Cl	400	-	250
SO <sub>4</sub>	500	-	250

<sup>1</sup>: Año 2005

<sup>2</sup>: Año 2011

<sup>3</sup>: Año 2009

Tabla 2.4: Cuadro comparativo de criterios de calidad de agua para riego

Parámetro	NCh 1333 <sup>1</sup> mg/L	FAO <sup>2</sup> mg/L	USEPA <sup>3</sup> mg/L
Al	5	5	5
As	0.1	0.1	0.1
B	0.75	0.7 - 3	0.75
Ca	-	-	-
Fe	5	5	5
Mg	-	-	-
Mn	0.2	0.2	0.2
Pb	5	5	5
K	-	-	-
Na	-	-	-
Zn	2	2	2
Cl	200	-	-
SO <sub>4</sub>	250	-	-

<sup>1</sup>: Año 1987

<sup>2</sup>: Año 1985

<sup>3</sup>: Año 2012

# Capítulo 3

## Materiales y montaje experimental

### 3.1 Medios de soporte y vegetación

El medio de soporte es el componente fundamental de un humedal construido de tipo HSSF debido a que proporciona el sustento a las plantas y/o microorganismos para que puedan existir. En esta investigación se utilizaron dos tipos de medios: zeolita Clinoptilolita-Mordenita y piedra caliza Guarello.

Por otro lado, la vegetación dentro del humedal construido cumple con la función de proveer oxígeno y compuestos necesarios para la actividad microbiana en la zona de raíces (Colmer, 2003) que podría ayudar de manera indirecta en la remoción de metales y metaloides del agua (García *et al.*, 2010). En esta investigación se utilizó la especie *Phragmites australis* como vegetación de los humedales construidos.

#### 3.1.1 Zeolita clinoptilolita-mordenita

La zeolita es un mineral aluminosilicato microporoso que puede ser encontrado de forma natural en rocas sedimentarias de origen volcánico o también pueden ser sintetizado artificialmente (Sanhueza *et al.*, 2004). Entre las propiedades que destacan de la zeolita se pueden encontrar la adsorción, intercambio catiónico, deshidratación-rehidratación y catálisis, las cuales contribuyen directamente con una variedad de aplicaciones en materiales de construcción, en tratamiento de aguas y aguas residuales mediante la remoción de metales pesados y nutrientes, en suplementos dietéticos para mejorar la producción animal, en desodorización de ambientes y otros usos beneficiosos (Mumpton, 1999).

El sustrato utilizado en este estudio es zeolita Clinoptilolita-Mordenita natural proveniente de la localidad de Quinamávida ubicada en la VII Región del Maule, Chile. Cabe destacar que los nombres de Clinoptilolita y Mordenita hacen referencia a diferentes composiciones químicas y estructurales del material, siendo la zeolita utilizada un agregado de ambas composiciones. La Figura 3.1 muestra la ficha técnica de la zeolita otorgada por la empresa Zeolita del Maule.

Tabla 3.1: Composición química de la zeolita utilizada. Fuente: Ficha Técnica Zeolita Clinoptilolita-Mordenita, Zeolita del Maule

Componente	Porcentaje másico [%]
$SiO_2$	64,19
$TiO_2$	0,51
$Al_2O_3$	11,65
$Fe_2O_3$	2,53
$MnO$	0,03
$MgO$	0,66
$CaO$	3,42
$Na_2O$	0,75
$K_2O$	1,60
$P_2O_5$	0,03
$PxC$	14,64

### 3.1.1.1 Granulometría

El análisis granulométrico por tamizado de la zeolita fue efectuado en el Laboratorio de Sólidos y Medios Particulados de la Universidad de Chile. Se realizó para tres muestras desde el tamiz No. 4 hasta el tamiz No. 100 obteniendo la curva granulométrica que se presenta en la Figura 3.1.

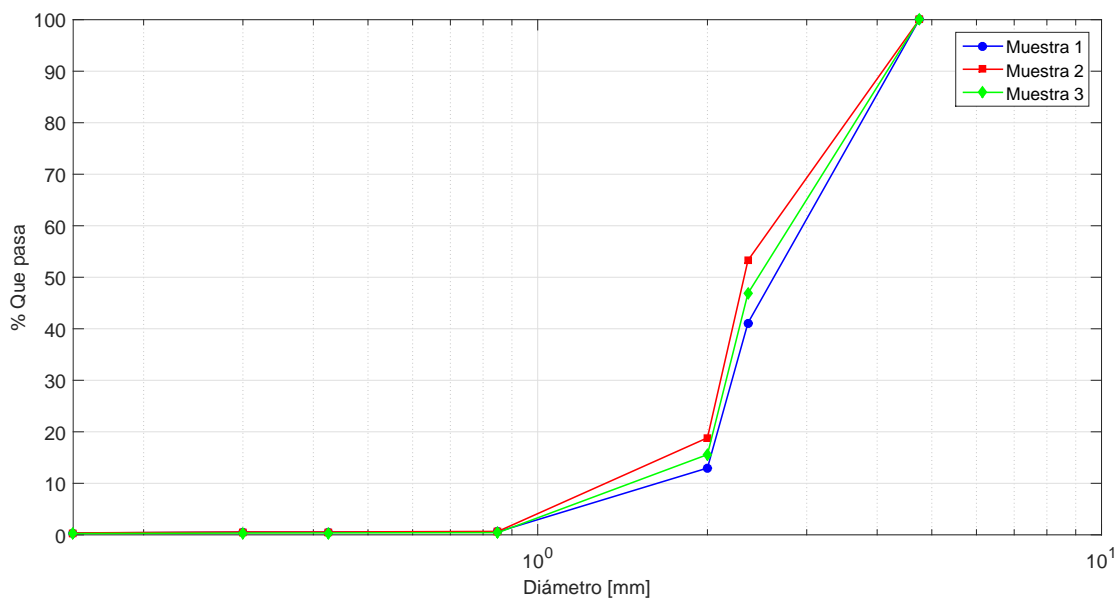


Figura 3.1: Curva granulométrica de la zeolita utilizada.

De la curva granulométrica se observa que sobre un 80% de los granos tiene un tamaño mayor a 2 *mm* pero no superior a los 5 *mm*. Además, el coeficiente de uniformidad *Cu* tiene un valor aproximado de  $Cu = 1,9$ , por lo que según el sistema unificado de clasificación de suelos (ASTM, 2011), la zeolita utilizada se cataloga como arena gruesa pobremente graduada.

### 3.1.2 Piedra caliza guarello

La piedra caliza es una roca sedimentaria formada por precipitación química y se compone principalmente por carbonato de calcio. El principal uso de la caliza es como agregado en la construcción y como materia prima para la producción de cemento (Oates, 2008). En Chile, existen diversos yacimientos de caliza ubicados a lo largo del país y son explotados principalmente por la industria cementera. Cabe destacar que el nombre Guarello se debe a que la caliza utilizada proviene de la isla Guarello, ubicada en el Archipiélago Madre de Dios en la XII Región de Magallanes y Antártica Chilena. La Tabla 3.2 presenta la ficha técnica de la piedra caliza otorgada por la empresa CAP Acero quien extrae el material y lo comercializa.

Tabla 3.2: Composición química de la caliza utilizada. Fuente: Ficha Técnica Piedra Caliza Guarello, Empresa CAP de acero.

Componente	Porcentaje másico [%]
$CaCO_3$	94 - 98
$SiO_2$	0,4 - 1,0
$Fe_2O_3$	0,1 - 1,0
$MgO$ o $MgCO_3$	0 - 0,1

#### 3.1.2.1 Granulometría

El análisis granulométrico por tamizado de la piedra caliza fue efectuado en el Laboratorio de Sólidos y Medios Particulados de la Universidad de Chile. Se realizó para tres muestras desde el tamiz No. 4 hasta el tamiz No. 100 obteniendo la curva granulométrica que se presenta en la Figura 3.2.

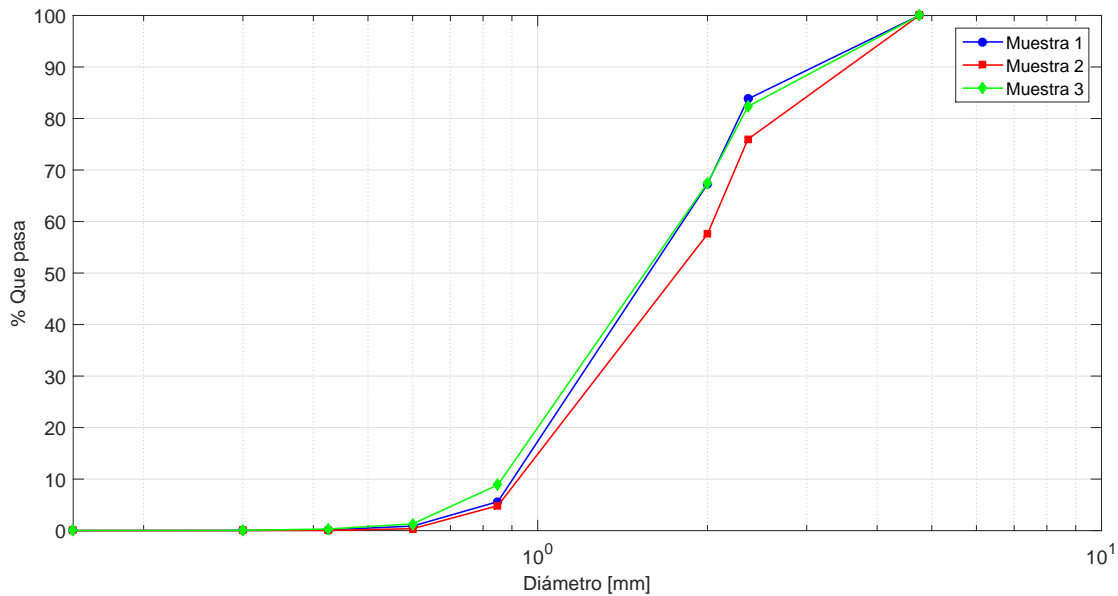


Figura 3.2: Curva granulométrica de la piedra caliza utilizada.

De la curva granulométrica se observa que aproximadamente un 65% de los granos tiene un tamaño entre  $0,425\text{ mm}$  y  $2\text{ mm}$ , mientras que el resto del material es mayor a  $2\text{ mm}$  pero no superior a los  $5\text{ mm}$ . Además, el coeficiente de uniformidad  $Cu$  tiene un valor aproximado de  $Cu = 2,1$ , por lo que según el sistema unificado de clasificación de suelos (ASTM, 2011), la piedra caliza utilizada se cataloga como arena media pobremente graduada.

### 3.1.3 *Phragmites australis*

La *Phragmites australis*, comúnmente denominada carrizo, es una planta macrófita o acuática de la familia de las Poaceae que crece en ambientes húmedos como en los márgenes de lagunas, en los costados de cursos de aguas lentas y en humedales naturales. Esta especie juega un rol fundamental en muchos ecosistemas de humedales (Engloner, 2009), y es frecuentemente una de las plantas más utilizadas en humedales construidos para el tratamiento de aguas residuales urbanas e industriales que contienen metales. Esto se debe a que puede soportar la presencia de contaminantes tóxicos como metales pesados (Bonanno & Giudice, 2010).



## 3.2 Descripción del sistema de humedales construidos y su operación

Se construyeron 12 humedales HSSF en celdas de acrílico transparente con el fin de observar el medio de soporte, raíces de las plantas y el flujo de agua. Las celdas tenían un espesor de 10 mm y sus dimensiones eran de 1900 mm de largo, 500 mm de ancho y 500 mm de alto. Además, dentro de cada celda existían 5 compartimientos donde dos correspondían a aquietadores (200 mm), dos secciones de filtración que contenían grava de tamaño 10-20 mm (100 mm) y una sección para el medio de soporte (1300 mm) (Ver Figura 3.3). Las celdas se montaron sobre una estructura de acero que se encontraba expuesta a condiciones naturales de viento y luz solar y poseía un techo para proteger a los humedales en caso de lluvia y evitar el contacto entre las aguas. Además, cada celda se cubrió por los costados con plástico negro cuando no estaban siendo observadas para prevenir que la luz solar fomentara el crecimiento de algas dentro del material de soporte.

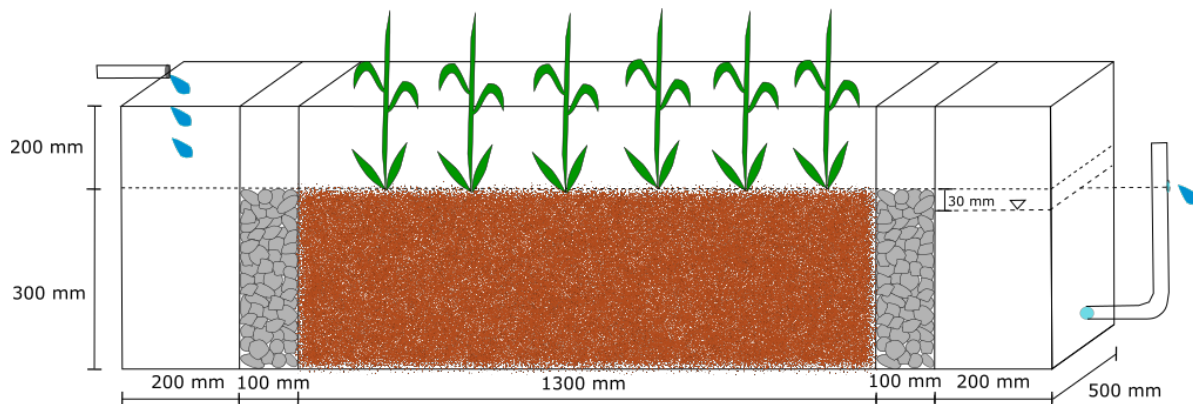


Figura 3.3: Esquema referencial de un humedal construido.

Los humedales usaban piedra caliza o zeolita como medio de soporte y la planta *Phragmites australis* como vegetación. Para evaluar el efecto por separado del medio de soporte y la vegetación en la remoción de los contaminantes, se construyeron cuatro tipos de humedales diferentes: piedra caliza con y sin vegetación y zeolita con y sin vegetación. Para cada tipo se construyeron tres réplicas lo que conformaban 12 unidades en total. El medio de soporte tenía una altura de 30 cm y una densidad relativa de 70%. Para no obstruir con material particulado las mangueras utilizadas, se lavó el medio antes de comenzar el experimento con una malla N° 60 para eliminar el material más fino (Henry, 2015). Además, el tiempo de acondicionamiento de las plantas en su nuevo ambiente tuvo una duración aproximada de 18 meses, en los cuales crecieron nuevas plantas con abundantes raíces que se encontraban distribuidas uniformemente en todo el material de soporte (Ver Figura 3.4).

Por otro lado, el agua sintética contaminada se almacenó en un estanque de polietileno de 2000 L de capacidad y el volumen almacenado se encontraba en constante agitación con 6 aireadores de acuario ( $4 \text{ L}_{\text{aire}}/\text{min c/u}$ ). Además, el estanque se encontraba conectado

a una bomba peristáltica Masterflex L/S modelo 07557-00, Cole Parmer, encargada de distribuir un caudal de  $19\text{ L/día}$  a cada humedal, resultando en una carga hidráulica de  $20\text{ mm/día}$  y un tiempo de retención hidráulico nominal aproximado de 7,5 y 9 días para los humedales con piedra caliza ( $\eta_{cal}=0,43$  [-]) y zeolita ( $\eta_{zeo}=0,58$  [-]) respectivamente. El agua era conducida desde la bomba peristáltica hacia los humedales mediante mangueras Tygon E-Lab, muy resistentes a cambios de temperatura y a ácidos fuertes. Además, dentro del humedal el agua mantuvo un nivel constante e inferior al medio de soporte ( $<3\text{ cm}$ ), permitiendo que el humedal fuera de flujo subsuperficial (HSSF). Esto se logró gracias a la implementación de un sifón en la zona de la salida, tal como se muestra en las Figuras 3.3 y 3.5 (a).

El agua tratada de cada humedal se recolectaba y almacenaba en un contenedor de polipropileno de  $60\text{ L}$  de capacidad. De esta manera, se cuantificó el volumen de agua tratada y se estimó la pérdida de agua por evapotranspiración. Luego, esta agua se volvía a almacenar en cinco estanques IBC de  $1000\text{ L}$  de capacidad que se encontraban conectados a la red de alcantarillado. El descarte de agua se realizó a la red de alcantarillado cumpliendo la normativa chilena vigente DS609/98, que establece la regulación de contaminantes asociados a la descarga de residuos industriales líquidos a sistemas de alcantarillado. Las Figuras 3.5 y 3.6 muestran el montaje experimental construido, el cual se encontraba ubicado en las dependencias de la Universidad de Chile, específicamente en el patio del laboratorio de procesos mecánicos del Depto. de Ingeniería Mecánica, Santiago de Chile.



Figura 3.4: Desarrollo del sistema radicular de las plantas en un humedal construido con zeolita como medio de soporte. En los humedales con caliza el crecimiento radicular fue similar.





(a)



(b)

Figura 3.5: Vista de frente (a) y de lado (b) de un humedal construido utilizado.



Figura 3.6: Vista general de la instalación experimental.

### 3.3 Agua sintética contaminada

El agua sintética contaminada que se preparó fue representativa del río Azufre, curso de agua superficial ubicado en la XV Región de Arica y Parinacota, Chile. Para ello, se adoptaron concentraciones objetivo para cada especie química presente el río en base a la información proporcionada en la Tabla 2.2. Las concentraciones objetivos se presentan en la tercera columna de la Tabla 3.3.

El agua sintética contaminada fue preparada usando agua potable más la adición de los siguientes reactivos químicos de grado analítico: sulfato de magnesio heptahidratado ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ), cloruro de sodio ( $NaCl$ ), sulfato de aluminio octadecahidratado ( $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ), cloruro de potasio ( $KCl$ ), sulfato de zinc heptahidratado ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ), sulfato de manganeso hidratado ( $MnSO_4 \cdot H_2O$ ), sulfato de plomo ( $PbSO_4$ ), cloruro de calcio ( $CaCl_2$ ), cloruro de hierro ( $FeCl_3$ ) o sulfato férrico ( $Fe_2(SO_4)_3$ ), ácido bórico ( $H_3BO_3$ ), pentóxido de diarsénico ( $As_2O_5$ ), y ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ). Para lograr las concentraciones requeridas se calculó la masa necesaria de cada reactivo con el software Phreeqc v3.3.7. Este software está diseñado para resolver una amplia variedad de cálculos geoquímicos acuosos, en particular, resuelve las ecuaciones de equilibrio y de cargas en su conjunto para entregar la cantidad de moles transferidos desde una fase sólida a la fase acuosa dentro de límites de incertidumbre especificados (Parkhurst *et al.*, 2013). La Tabla 3.3 presenta las concentraciones objetivo, la concentración en el agua potable utilizada y las concentraciones resultantes (promedio  $\pm$  desviación estándar).

Tabla 3.3: Concentraciones objetivo, del agua potable y resultantes.

Parámetro	Unidad	Objetivo	Agua Potable	Resultados
Mg <sup>+2</sup>	mg/L	125	14,8	129 $\pm$ 4 (7) <sup>a</sup>
Na <sup>+</sup>	mg/L	350	117	356 $\pm$ 24 (7)
Ca <sup>+2</sup>	mg/L	265	138	296 $\pm$ 26 (7)
K <sup>+</sup>	mg/L	70	3,84	67 $\pm$ 13 (7)
Al Total	mg/L	60	0,005	57 $\pm$ 3 (11)
As Total	mg/L	2,0	0,0011	2 $\pm$ 0,2 (11)
B Total	mg/L	4,0	0,282	4 $\pm$ 0,4 (11)
Fe Total	mg/L	60	0,011	64 $\pm$ 6 (11)
Mn Total	mg/L	10	0,0001	11 $\pm$ 0,5 (11)
Pb Total	mg/L	1,0	0,018	0,89 $\pm$ 0,11 (11)
Zn Total	mg/L	10	0,0035	12 $\pm$ 1,4 (11)
Cl <sup>-</sup>	mg/L	957	197	974 $\pm$ 13 (2)
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	mg/L	1880	291	2171 $\pm$ 60 (2)
pH	-	2,0	7,2	2,0 $\pm$ 0,1 (19)

<sup>a</sup>: Número de mediciones

La Tabla 3.3 representa las concentraciones objetivos a partir del día 03/10. Anterior a esta fecha algunos contaminantes tenían otra concentración objetivo. Estos contaminantes eran: Fe, Pb, Mn, Zn,  $\text{SO}_4^{-2}$  y  $\text{Cl}^-$  donde las concentraciones objetivos eran 100, 1,5, 12, 13, 3200 y 975  $\text{mg/L}$  respectivamente. Además, la concentración de B objetivo en una primera instancia fue de 30  $\text{mg/L}$ , luego de redujo a 10  $\text{mg/L}$  el día 05/09 y finalmente a partir del 03/10 se volvió a reducir a 4  $\text{mg/L}$ . Cabe destacar que el número de mediciones para calcular la desviación estándar se contabilizó a partir del último cambio en la concentración objetivo según contaminante y de los análisis de concentraciones disponibles. Es importante mencionar que la primera preparación de agua sintética contaminada se agregó una masa mayor de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a la calculada, lo que se tradujo en que la concentración de  $\text{SO}_4^{-2}$  fue más alta que la de diseño, el pH fue más bajo que el diseño y también se obtuvo una alta conductividad eléctrica en comparación con otras preparaciones de agua sintética contaminada.

### 3.4 Muestreo y análisis

El sistema de humedales comenzó a funcionar el día 16 de agosto, 2016 y a la fecha aun sigue operando. Las muestras de agua del estanque de entrada fueron recolectadas después de cada preparación de agua sintética, siendo ésto una vez a la semana, mientras que las muestras del flujo de salida fueron recolectadas una vez a la semana durante 11 semanas y luego cada 2 semanas. Este trabajo abarcó los resultados de las primeras 20 semanas de operación del sistema de humedales. Las muestras tenían un volumen aproximado de 300  $\text{mL}$ , suficiente para el análisis de los parámetros *in situ*, metales totales, alcalinidad, dureza y sulfato. Además, para cada muestra se guardaron cuatro respaldos que consisten en: muestra natural (NFNA), muestra no filtrada acidificada (NFAc), muestra filtrada no acidificada (FiNA) y muestra filtrada acidificada (FiAc). Los filtros utilizados eran de membrana MCE de tamaño de poros de 0,45  $\mu\text{m}$ . Las muestras se refrigeraron a  $\approx 5^\circ\text{C}$  y se utilizó ácido nítrico concentrado (65%) como preservante hasta llegar a un  $\text{pH} < 2$ , tal como se describe en el *Standards Methods; 1060C Sample Storage and Preservation*.

El análisis de la alcalinidad, dureza, sulfato y los parámetros *in situ*: pH, temperatura, conductividad eléctrica, potencial redox y turbiedad, se realizó el mismo día del muestreo en el Laboratorio de Calidad de Aguas Gabriela Castillo de la Universidad de Chile. Por otro lado, el análisis de las concentraciones de As, Al, B, Fe, Mn, Pb, Zn,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , y  $\text{SO}_4^{-2}$  se realizó sólo en las muestras sin filtrar en el Laboratorio de Geoquímica de Fluidos perteneciente al Centro de Excelencia en Geotermia de los Andes (CEGA), Universidad de Chile. Es importante mencionar que los resultados de los parámetros relacionados a una concentración fueron corregidos por el efecto de la ET mediante la Ecuación 3.1. Los datos de concentraciones sin corregir por ET se encuentran en el anexo B.

$$C_{\text{corregida}} = C \cdot \frac{Q_{\text{sal}}}{Q_{\text{ent}}} \quad (3.1)$$

Donde  $C_{\text{corregida}}$  es la concentración corregida,  $Q_{\text{ent}}$  es el caudal de entrada y  $Q_{\text{sal}}$  es el caudal de salida, según cada celda que conforma el sistema de humedales.

Para el análisis estadístico de la efectividad de remoción de cada contaminante, se consideró que las concentraciones de los elementos en los muestreos donde no fueron detectados tienen una concentración igual a la mitad del límite de detección según el contaminante en particular.

### 3.4.1 Instrumentos y equipos

A continuación se detallan los instrumentos utilizados en el trabajo rutinario de laboratorio y los equipos empleados para medir los parámetros *in situ*:

- ◇ Micropipetas Brand de 100-1000  $\mu\text{L}$  y 10-100  $\mu\text{L}$
- ◇ Pipetas aforadas Corex Num 7100-A de 2 y 10  $\text{mL}$
- ◇ Matraces aforados Pyrex de 50  $\text{mL}$  y 1000  $\text{mL}$
- ◇ Matraz Erlenmeyer Pyrex de 250  $\text{mL}$
- ◇ Probetas Isolab de 50  $\text{mL}$
- ◇ Secadora de Material Memmert, modelo typ UFB500, Alemania.
- ◇ Meter Hanna HI 2550, utilizado para medir pH y temperatura.
- ◇ Meter Hach HQ40d, utilizado para medir potencial redox y temperatura.
- ◇ Conductivímetro Corning Check Mate 90, utilizado para medir conductividad eléctrica, sólidos disueltos totales y temperatura.
- ◇ Turbidímetro Hach 18900, utilizado para medir turbiedad.

Además, para determinar la alcalinidad y dureza de las muestras se utilizaron las metodologías descritas en el *Standards Methods; 2320B Titration Method* y *2340C EDTA Titrimetric Method* respectivamente.

Por otro lado, los equipos utilizados por el Laboratorio de Geoquímica de Fluidos para la medición de arsénico y otros contaminantes son:

- ◇ Espectrometría de Emisión Óptica con fuente de plasma de acoplamiento inductivo, ICP-OES, Perkin Elmer Precisely Optima 7300 V para el análisis de los siguientes elementos As, Fe, B, Pb, Zn, Al, Mn, Ca, Mg, K, Na.
- ◇ Cromatógrafo Iónico Thermo Scientific Dionex ICS-2100 para el análisis de los aniones:  $\text{SO}_4^{-2}$  y  $\text{Cl}^-$ .

Los límites de detección de los elementos dependen del equipo utilizado y se muestran en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4: Límites de detección (LOD) según equipo: Espectrometría de Emisión Óptica (ICP-OES) y Cromatógrafo Iónico (CI)

	ICP-OES $\mu\text{g/L}$	CI $\mu\text{g/L}$
Mg <sup>+2</sup>	1,2	-
Na <sup>+</sup>	94	-
Ca <sup>+2</sup>	14	-
K <sup>+</sup>	44	-
Al Total	54	-
As Total	36	-
B Total	4,6	-
Fe Total	4,1	-
Mn Total	0,9	-
Pb Total	18	-
Zn Total	4,2	-
Cl <sup>-</sup>	-	30
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	-	30

### 3.5 Medición directa y estimada de la evapotranspiración

La medición directa de la ET en el sistema de humedales consistió en estimar el volumen evapotranspirado por unidad de área durante un cierto periodo de tiempo. La medición directa se realizó antes y durante la operación del sistema. Para el primer caso (antes del periodo de operación), se midió regularmente la altura de agua en cada celda que conforma el sistema de humedales; mientras que para el segundo caso (durante la operación del sistema), en cada celda se midió el caudal de entrada y el volumen de agua tratada acumulada durante un cierto periodo de tiempo. De esta manera, para cada periodo de tiempo (dos o tres días) se tenía un volumen que entra al sistema y un volumen que sale, por lo que fue posible estimar la evapotranspiración mediante la diferencia de volúmenes considerando el área superficial de las celdas. Además, para tener una comparación entre ambos métodos para un mismo periodo tiempo, se construyó una nueva celda que era independiente al sistema de humedales y estaba destinada únicamente para medir regularmente la altura de agua dentro de la celda y así estimar la ET durante el periodo de operación del sistema. Esta celda era de 20 *cm* de alto, 20 *cm* de ancho y 60 *cm* de largo y se utilizó piedra caliza como medio de soporte.

Por otro lado, la  $ET_o$  se estimó mediante el método FAO Penman-Monteith (Ecuación 2.6) utilizando los datos de la estación meteorológica Parque O'Higgins ubicada  $\approx 1,3$  *km* en línea recta de la instalación del sistema de humedales. Los datos de las variables meteorológicas disponibles en la estación y que se utilizaron para calcular la  $ET_o$  son la humedad relativa del aire, temperatura ambiente y velocidad del viento. Cabe destacar que los datos se encontraban a nivel horario y la  $ET_o$  se calculó a nivel diario.

En el anexo C se explica detalladamente cómo se obtuvieron los valores de  $ET_o$ .



# Capítulo 4

## Resultados y Discusión

### 4.1 Rendimiento general del sistema de humedales construidos

Los humedales construidos presentaron distintas eficiencias de remoción dependiendo del contaminante en cuestión y del tipo de medio utilizado. Después de 16 semanas de operación del sistema, el As no fue detectado en el agua tratada de ningún tipo de humedal o celda de control. Otros contaminantes que presentaron una alta remoción en ambos tipos de humedales y celdas de control son el Fe y el Pb. Además, los humedales y celdas de control con caliza como medio de soporte fueron efectivos en la remoción de Al y de capacidad limitada para el Mn, mientras que los humedales y celdas de control con zeolita como medio de soporte mostraron buenos resultados en la remoción de los cationes  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ . También, todos los tipos de tratamiento mostraron una alta capacidad para remover Zn, capacidad limitada para el  $\text{SO}_4^{-2}$  y  $\text{Cl}^-$  y remoción nula para el B. En el caso de los cationes  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$ , la concentración efluente de todos los tipos de tratamiento fue mayor que la concentración afluente. Esto último se debió a que ambos medios de soporte aportaron  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$  que aumentaron la concentración del contaminante en vez de reducirla.

La eficiencia de remoción de la mayoría de los contaminantes dependió principalmente del tipo de medio de soporte utilizado y no de la presencia de vegetación. Según las mediciones disponibles, la vegetación sólo pudo haber influido en la remoción de Pb y Zn, mientras que en los otros elementos no se identificaron resultados cuantitativos concluyentes respecto a la contribución de la vegetación en la efectividad de remoción de los contaminantes.

Con respecto a los parámetros ambientales, la vegetación no tuvo influencia mientras que el tipo de medio utilizado tuvo distintos grados de influencia en ellos. Los parámetros que fueron más afectados por el medio de soporte utilizado son el pH, potencial redox (Eh) y alcalinidad, mientras que los parámetros levemente afectados son la conductividad eléctrica y turbiedad. La dureza no se vio afectada ni por la vegetación ni por el tipo de medio.

## 4.2 Remoción de metales y metaloides

### 4.2.1 Hierro

La Figura 4.1 muestra los perfiles de la concentración de entrada y salida de Fe total (a) y de eficiencia de remoción (b) según los cuatro tipos de tratamiento. Cabe destacar que algunas concentraciones no se muestran en el gráfico porque todas las réplicas del tipo de tratamiento tuvieron una concentración de Fe menor al límite de detección, por ejemplo: Zeo y Zeo Veg. en el día 22/08 y Cal en los días 7/11 y 5/12. Además, sólo se analizó la concentración de Fe de los muestreos de las fechas 22 de agosto, 5 y 12 de septiembre, 11 de octubre, 7 de noviembre y 5 de diciembre. Lo anterior es aplicable a todos los gráficos de los contaminantes presentados en esta sección.

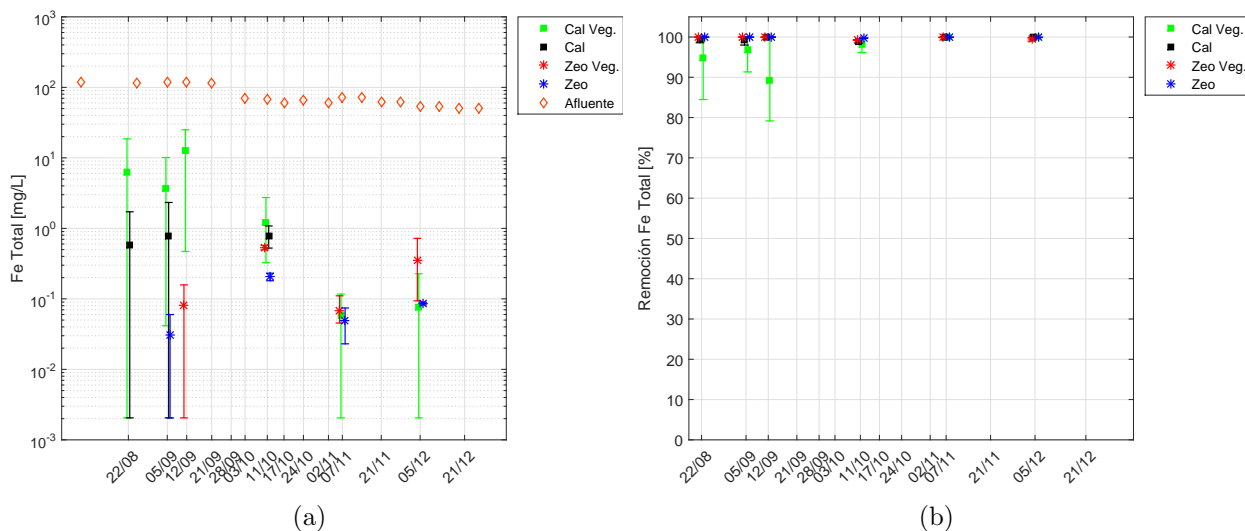


Figura 4.1: Perfil de concentraciones promedio de Fe total afluente y efluentes (a) y perfil de remociones (b) según tipo de tratamiento. Las barras de error indican el valor de la concentración/remoción máxima y mínima según réplicas. LOD Fe = 0,0041 mg/L.

Como se muestra en la Figura 4.1, tanto los humedales como las celdas de control con zeolita mostraron remociones  $>99\%$  durante todo el periodo analizado. Los humedales con piedra caliza tuvieron en promedio la remoción más baja durante las primeras semanas ( $>89\%$ ), pero luego aumentaron su eficiencia igualando las remociones de los otros tipos de tratamiento ( $>99\%$ ). También se observó que las celdas de control tenían en promedio mayor eficiencia de remoción que los humedales tanto de caliza como de zeolita, lo que indicaría que la presencia de vegetación no aumenta la remoción de Fe sino que la disminuye. Sin embargo, en algunos casos el efluente de una réplica de las celdas de control tenía una concentración de Fe mayor que un efluente de una réplica de los humedales para un mismo muestreo en ambos tipos de medios de soporte, por lo que no se tienen resultados concluyentes con respecto a la contribución de la vegetación en la remoción de Fe. Por otro lado, si bien los humedales con caliza aumentaron su eficiencia con el tiempo, en los otros tipos de tratamiento no se observó

una tendencia de la remoción de Fe, más aun, en las celdas de control con caliza el Fe se detectó en los primeros dos muestreos y luego el muestreo del día 11/10, para volver a no ser detectado en los muestreos posteriores. Finalmente, mencionar que desde la fecha 03/10 hubo un cambio en la concentración de entrada de Fe de 100 a 60  $mg/L$  aproximadamente, lo que pudo haber influido en el aumento de la eficiencia de remoción en el tiempo de los tratamientos con caliza.

## 4.2.2 Plomo

La Figura 4.2 muestra los perfiles de la concentración de entrada y salida de Pb total (a) y de eficiencia de remoción (b) según los cuatro tipos de tratamiento.

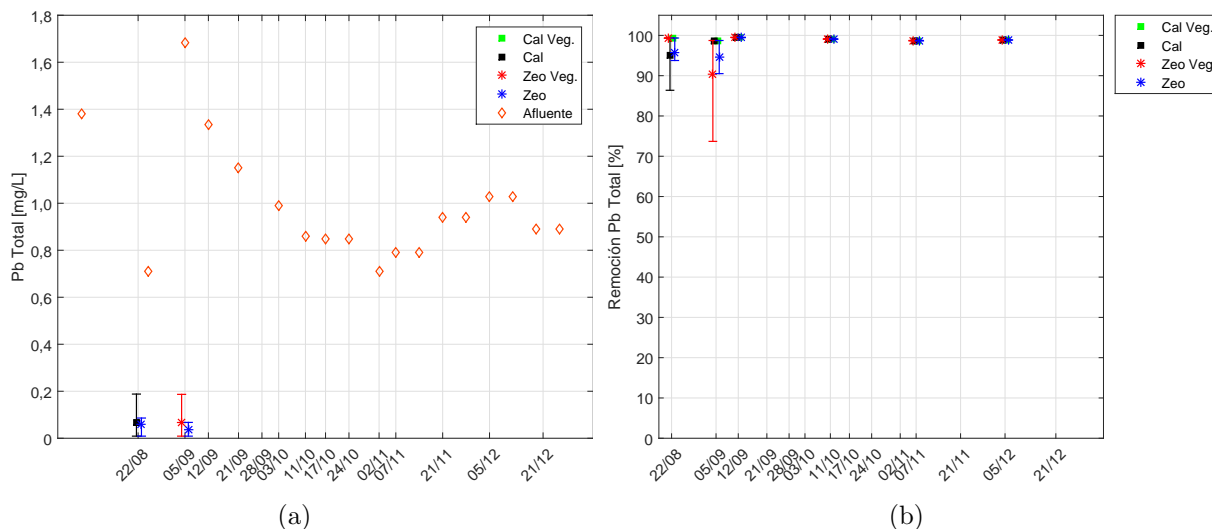


Figura 4.2: Perfil de concentraciones promedio de Pb total afluente y efluentes (a) y perfil de remociones (b) según tipo de tratamiento. Las barras de error indican el valor de la concentración/remoción máxima y mínima según réplicas. LOD Pb = 0,018  $mg/L$ .

En la Figura 4.2 se observa que el Pb sólo se detectó hasta el segundo muestreo del día 5/09 en los humedales con zeolita y en las celdas de control con caliza y zeolita. En los humedales con caliza no se detectó en ningún muestreo durante el periodo de análisis, lo que podría deberse a la presencia de vegetación. Cabe destacar que la eficiencia de remoción promedio de Pb en los muestreos que se detectó es siempre mayor a un 90% en todos los tipos de tratamiento, teniendo una remoción mínima de 75% en una de las réplicas de los humedales con zeolita. Además, durante gran parte del periodo analizado no existieron grandes diferencias cuantitativas en la eficiencia de remoción entre los tratamientos con caliza y zeolita respectivamente. Por otro lado, con los datos disponibles no fue posible apreciar una tendencia en la remoción de Pb para ningún tipo de tratamiento.

### 4.2.3 Aluminio

La Figura 4.3 muestra los perfiles de la concentración de entrada y salida de Al total (a) y de eficiencia de remoción (b) según los cuatro tipos de tratamiento.

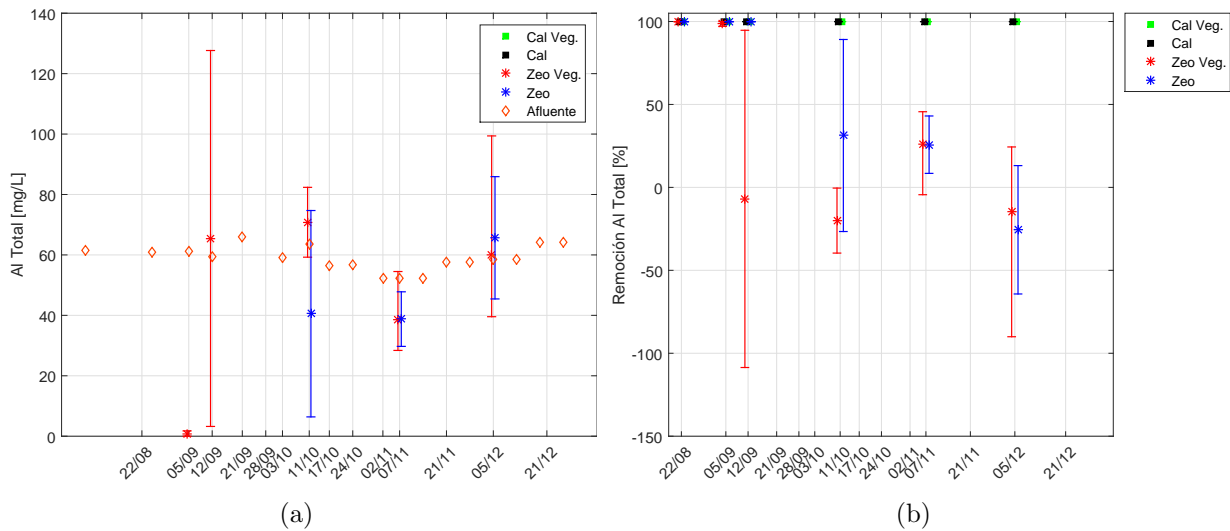


Figura 4.3: Perfil de concentraciones promedio de Al total afluente y efluentes (a) y perfil de remociones (b) según tipo de tratamiento. Las barras de error indican el valor de la concentración/remoción máxima y mínima según réplicas. LOD Al = 0,054 mg/L.

Como se observa en la Figura 4.3, tanto en los humedales como en las celdas de control con caliza no se detectó Al durante el periodo de análisis. En los humedales con zeolita el Al se comenzó a detectar en el muestreo del día 05/09, mientras que en las celdas de control con zeolita el primer registro fue en el muestreo del día 11/10. Esta diferencia en el tiempo de más de un mes es explicada por la correlación que existe entre la concentración de Al y el pH que se presenta en el punto 4.6 y no por la presencia de vegetación. Además, la gran dispersión en los datos de concentraciones de Al del muestreo del día 12/09 en los humedales con zeolita también es explicada con esta correlación. Es importante mencionar que en los tratamientos con zeolita, en algunas réplicas las concentraciones efluentes fueron mayores a las afluentes. Esto puede ser explicado debido a que el Al es uno de los elementos principales en la composición de la zeolita (Figura 3.1), pudiendo disolverse y aumentar la concentración de Al en el agua. Debido a esto, las zeolitas no tuvieron capacidad de remover Al del agua.

## 4.2.4 Cinc

La Figura 4.4 muestra los perfiles de la concentración de entrada y salida de Zn total (a) y de eficiencia de remoción (b) según los cuatro tipos de tratamiento.

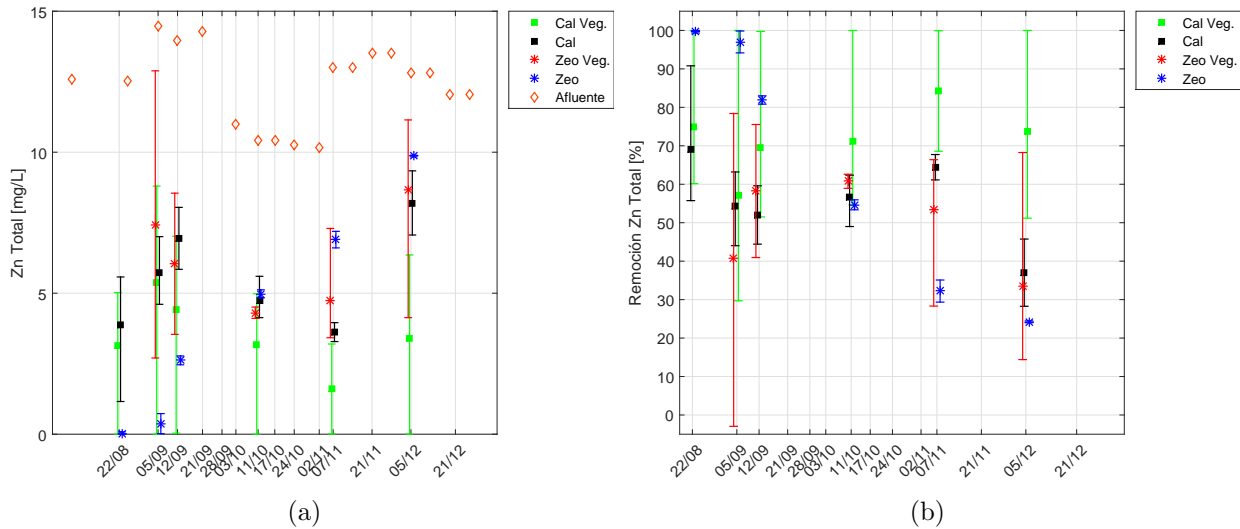


Figura 4.4: Perfil de concentraciones promedio de Zn total afluente y efluentes (a) y perfil de remociones (b) según tipo de tratamiento. Las barras de error indican el valor de la concentración/remoción máxima y mínima según réplicas. LOD Zn = 0,0042 mg/L.

Como se muestra en la Figura 4.4, las eficiencias de remoción promedio de todos los tipos de tratamiento fueron relativamente altas. Esto debido a que la remoción promedio durante el periodo analizado alcanzó un 72%, 65%, 56% y 50% en los humedales con caliza, las celdas de control con zeolita, las celdas de control con caliza y humedales con zeolita respectivamente. Cabe destacar que en una de las réplicas de los humedales con caliza siempre se tuvo una eficiencia de remoción  $>99\%$  durante todo el periodo analizado. Por otro lado, los humedales con caliza tuvieron una mayor remoción promedio que las celdas con caliza durante todo el tiempo de análisis, más aun, el muestreo del día 07/11 y 05/12 se observó que la presencia de vegetación aumentó la remoción de Zn en un 20% y 30% respectivamente. Sin embargo, no existieron diferencias concluyentes entre las remociones promedio de los tratamientos con zeolita, por lo que la presencia de vegetación no contribuyó en la remoción de Zn utilizando zeolita como medio de soporte. Además, el único tipo de tratamiento que mostró una tendencia en la remoción de Zn es la celda de control con zeolita, la cual fue disminuyendo su eficiencia de remoción con el transcurso del tiempo.

## 4.2.5 Manganeso

La Figura 4.5 muestra los perfiles de la concentración de entrada y salida de Mn total (a) y de eficiencia de remoción (b) según los cuatro tipos de tratamiento.

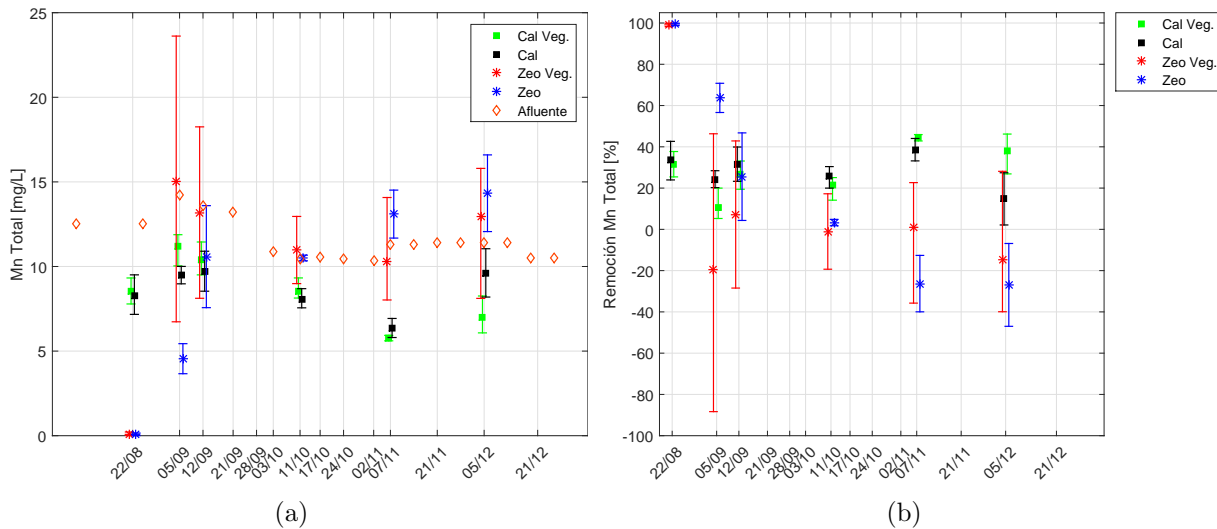


Figura 4.5: Perfil de concentraciones promedio de Mn total afluente y efluentes (a) y perfil de remociones (b) según tipo de tratamiento. Las barras de error indican el valor de la concentración/remoción máxima y mínima según réplicas. LOD Mn = 0,009 mg/L.

En la Figura 4.5 se aprecia que las celdas y humedales con caliza removieron Mn pero las eficiencias fueron limitadas ya que no superaron el 45% y en promedio tuvieron un 28%. Además, los resultados no mostraron una tendencia clara en la remoción de Mn en el tiempo. En el caso de las celdas de control con zeolita, se tuvo que la concentración efluente es baja en el primer muestreo y luego va en aumento con el transcurso del tiempo. Se destaca que desde el muestreo del día 11/10, la concentración efluente comenzó a ser mayor que la afluente en este tipo de tratamiento. En los humedales con zeolita se tuvo un comportamiento similar pero la concentración efluente fue mayor que la afluente desde el muestreo del día 05/09. Las altas concentraciones en los efluentes de los tratamientos con zeolita pueden ser explicados por la disolución de Mn presente en el medio de soporte (Figura 3.1). Otra explicación es que el Mn retenido en las primeras semanas de operación del sistema se fue liberando de a poco en el tiempo y permitió que la concentración de Mn efluente fuera mayor que la afluente. Por otro lado, la presencia de vegetación en los tratamientos con caliza, en promedio, no favoreció la remoción de Mn desde el comienzo de la operación del sistema hasta el muestreo del día 11/10, sin embargo, los resultados de los muestreos posteriores indicaron que, en promedio, sí favoreció la remoción de Mn. No obstante, y al igual que con el Fe, no existieron diferencias cuantitativas concluyentes para determinar si la presencia de vegetación contribuyó en la remoción de Mn. Además, tampoco se observaron diferencias entre los resultados del tratamiento con humedales y celdas de control con zeolita como medio de soporte.

## 4.2.6 Boro

La Figura 4.6 muestra los perfiles de la concentración de entrada y salida de B total (a) y de eficiencia de remoción (b) según los cuatro tipos de tratamiento.

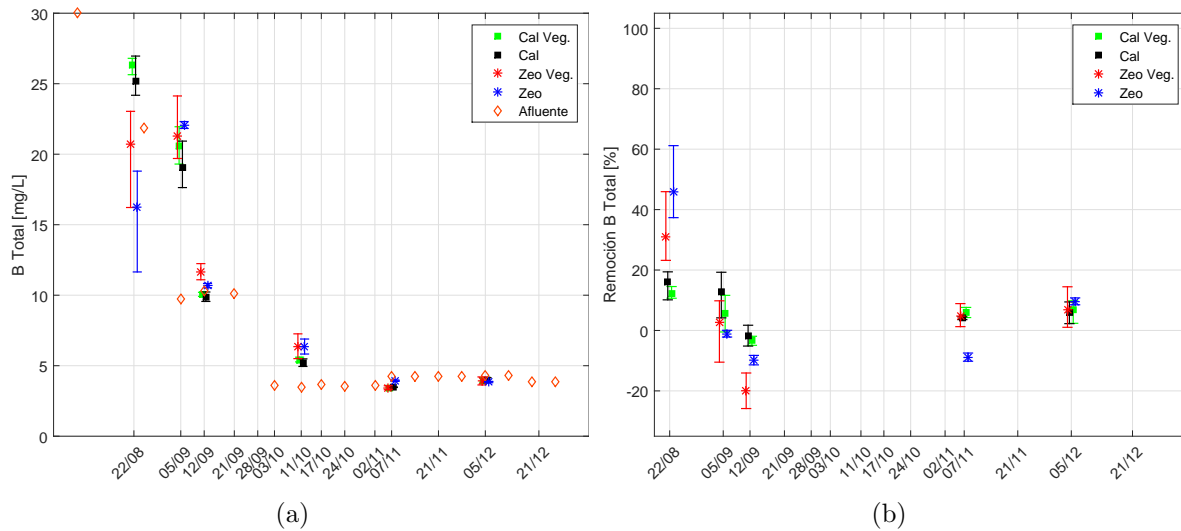


Figura 4.6: Perfil de concentraciones promedio de B total afluente y efluentes (a) y perfil de remociones (b) según tipo de tratamiento. Las barras de error indican el valor de la concentración/remoción máxima y mínima según réplicas. LOD B = 0,0046 mg/L.

En la Figura 4.6 se observa que las eficiencias de remoción de todos los tipos de tratamiento fueron cercanas al 0%, lo que indica que los tratamientos empleados no tuvieron ningún efecto en la concentración de B del agua contaminada. Cabe destacar que hubo cambios en la concentración de B en el afluente, de  $\approx 30$  a  $\approx 10$  mg/L, y luego de  $\approx 10$  a  $\approx 4$  mg/L. Además, se observó que en el muestreo del día 11/10 las concentraciones efluentes fueron mayores a la afluente. Esto se debe a que la concentración de B en ese instante aun estaba influenciada por la concentración de B ingresada a partir del día 21/09. Cabe destacar que una investigación reciente (Fuentealba, 2017), indica que el tiempo de retención real de los humedales tiende a ser mayor que el tiempo nominal corregido por la ET (Figura 2.6). Este estudio utilizó humedales construidos HSSF con zeolita como medio de soporte y la planta *Phragmites australis* como vegetación, además, la relación de aspecto (largo/ancho) es la misma que se utilizó en este trabajo.

## 4.3 Remoción de otros contaminantes

### 4.3.1 Sulfato

La Figura 4.7 muestra los perfiles de la concentración de entrada y salida de  $\text{SO}_4^{-2}$  (a) y de eficiencia de remoción (b) según los cuatro tipos de tratamiento. Cabe destacar que sólo se analizó la concentración de  $\text{SO}_4^{-2}$  de los muestreos de las fechas 22 de agosto, 5 y 12 de septiembre y 11 de octubre. Lo anterior es aplicable a todos los gráficos de los contaminantes presentados en esta sección.

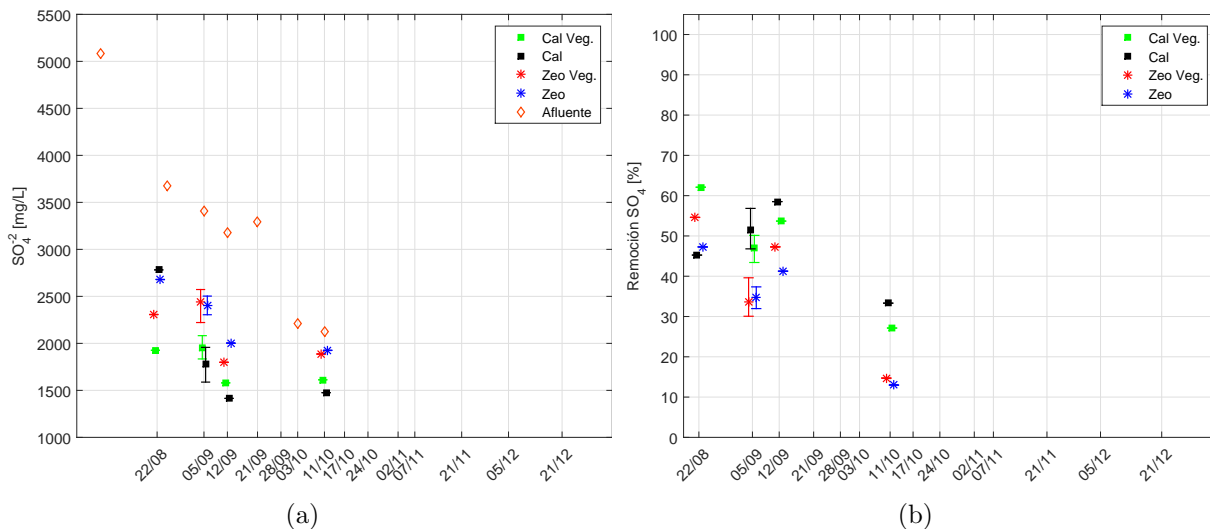


Figura 4.7: Perfil de concentraciones promedio de  $\text{SO}_4^{-2}$  afluente y efluentes (a) y perfil de remociones (b) según tipo de tratamiento. Las barras de error indican el valor de la concentración/remoción máxima y mínima según réplicas.  $\text{LOD SO}_4^{-2} = 0,03 \text{ mg/L}$ .

Como se observa en la Figura 4.7, durante las primeras semanas de funcionamiento del sistema todos los tipos de tratamiento tuvieron una considerable remoción de  $\text{SO}_4^{-2}$ , siendo los tratamientos con caliza los que tuvieron una mayor remoción promedio ( $>47\%$ ) en comparación con los tratamientos de zeolita ( $>34\%$ ). Sin embargo, en el muestreo del día 11/10, la remoción promedio disminuyó llegando sólo a 30% en los tratamientos con caliza y 13% en los tratamientos con zeolita. Por otro lado, los humedales con caliza mostraron una menor remoción promedio que las celdas con caliza, excepto en el primer muestreo del día 22/08, mientras que los humedales con zeolita tuvieron una mayor remoción que las celdas de control con zeolita. Lo anterior indica que no se tiene información concluyente respecto a la contribución de la presencia de vegetación en la remoción de  $\text{SO}_4^{-2}$ . Cabe destacar que la concentración afluente de  $\text{SO}_4^{-2}$  esperada antes de la fecha 03/10 era de 3200  $\text{mg/L}$  aproximadamente y posterior a la fecha era de 1880  $\text{mg/L}$  aproximadamente. No obstante, estos valores son referenciales debido a las posibles fluctuaciones de la concentración de sulfato en el agua potable utilizada, que incluso pudo llegar a los 400  $\text{mg/L}$  según la norma chilena de agua potable NCh 409 (Ver Tabla 2.3).



### 4.3.2 Cloruro

La Figura 4.8 muestra los perfiles de la concentración de entrada y salida de  $\text{Cl}^-$  (a) y de eficiencia de remoción (b) según los cuatro tipos de tratamiento.

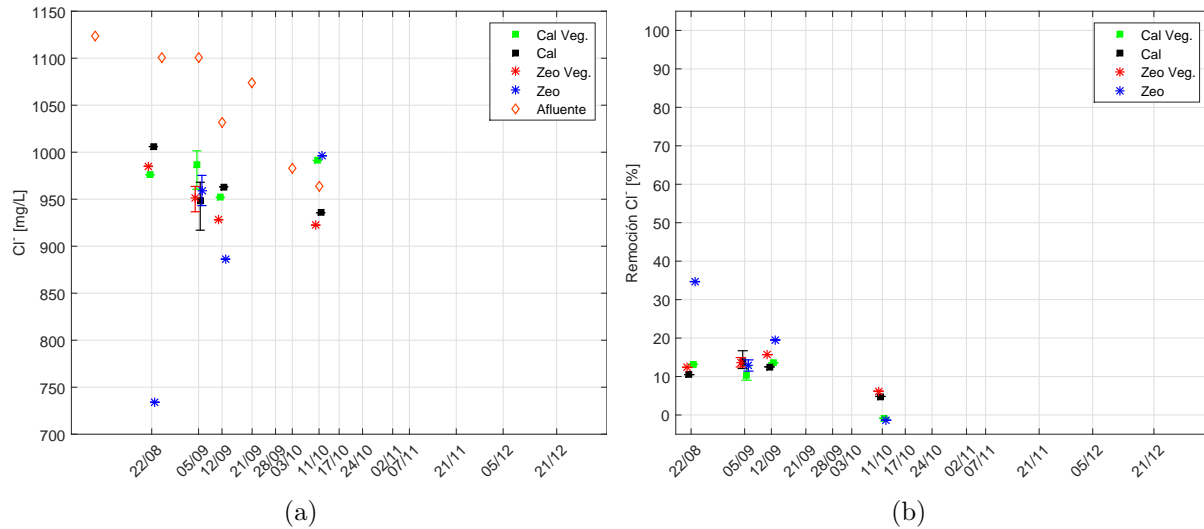


Figura 4.8: Perfil de concentraciones promedio de  $\text{Cl}^-$  afluente y efluentes (a) y perfil de remociones (b) según tipo de tratamiento. Las barras de error indican el valor de la concentración/remoción máxima y mínima según réplicas.  $\text{LOD Cl}^- = 0,03 \text{ mg/L}$ .

En la Figura 4.8 se aprecia que hasta el tercer muestreo se tiene una baja remoción de  $\text{Cl}^-$ , donde el tratamiento con mayor eficiencia fue la celda de zeolita ( $>13\%$ ). En el muestreo del día 11/10, las concentraciones de  $\text{Cl}^-$  de los efluentes fueron mayores que la concentración afluente en los humedales con caliza y en las celdas de control con zeolita. Esto último se puede deber a que el  $\text{Cl}^-$  retenido en las primeras semanas de operación del sistema se fue liberando de a poco en el tiempo y permitió que la concentración de  $\text{Cl}^-$  efluente fuera mayor que la afluente. Cabe destacar que en el primer muestreo del día 22/08 se observó una remoción de 35% en el efluente de la celda de control con zeolita, lo que fue muy diferente a las remociones de los otros otros tipos de tratamiento ( $\approx 10\%$ ). Lo anterior posiblemente sea un error de medición. Por otro lado, con los resultados obtenidos no se apreció una diferencia entre los tratamientos con distinto medio de soporte, ni se observó una tendencia de remoción en ningún tipo de tratamiento y tampoco se observó una contribución en la remoción de  $\text{Cl}^-$  con la presencia de vegetación en ambos tipos de medios. Lo anterior era esperable debido a que el  $\text{Cl}^-$  sirve como trazador del movimiento del agua debido a que es considerado conservativo por su baja reactividad (Kadlec & Wallace, 2008). Finalmente, mencionar que la concentración afluente de  $\text{Cl}^-$  varió en un rango de  $200 \text{ mg/L}$ , probablemente debido a las posibles fluctuaciones de la concentración de  $\text{Cl}^-$  en el agua potable utilizada, que incluso pudo llegar a los  $500 \text{ mg/L}$  según la norma chilena de agua potable (Ver Tabla 2.3).

### 4.3.3 Sodio y Potasio

Las Figuras 4.9 y 4.10 muestran los perfiles de la concentración de entrada y salida y de eficiencia de remoción de  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  respectivamente según los cuatro tipos de tratamiento. Cabe destacar que en el muestreo del día 11/10 sólo se analizó la concentración de  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  para los tratamientos que utilizan zeolita como medio de soporte.

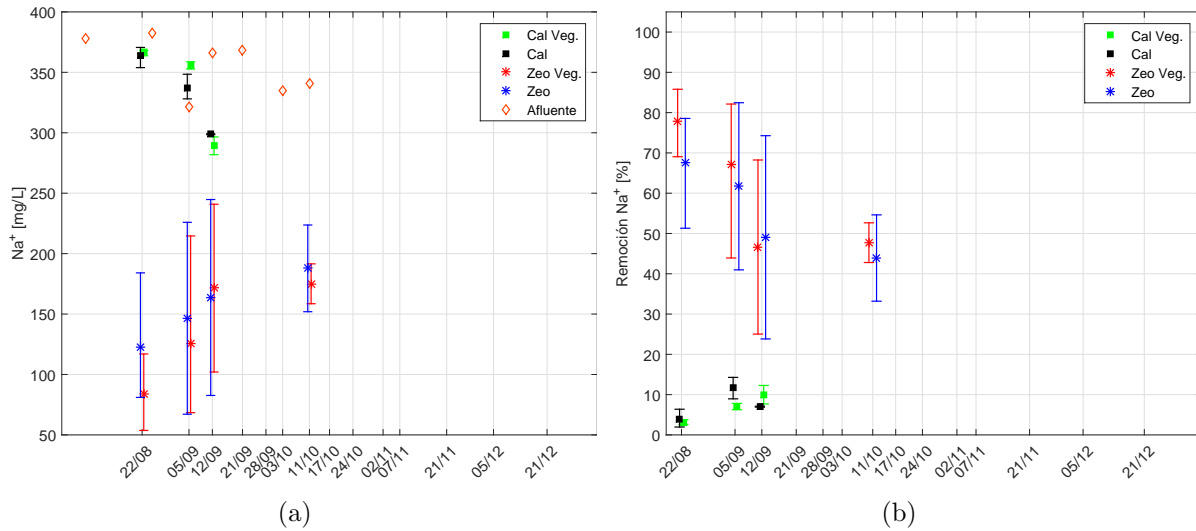


Figura 4.9: Perfil de concentraciones promedio de  $\text{Na}^+$  afluente y efluentes (a) y perfil de remociones (b) según tipo de tratamiento. Las barras de error indican el valor de la concentración/remoción máxima y mínima según réplicas.  $\text{LOD Na}^+ = 0,094 \text{ mg/L}$ .

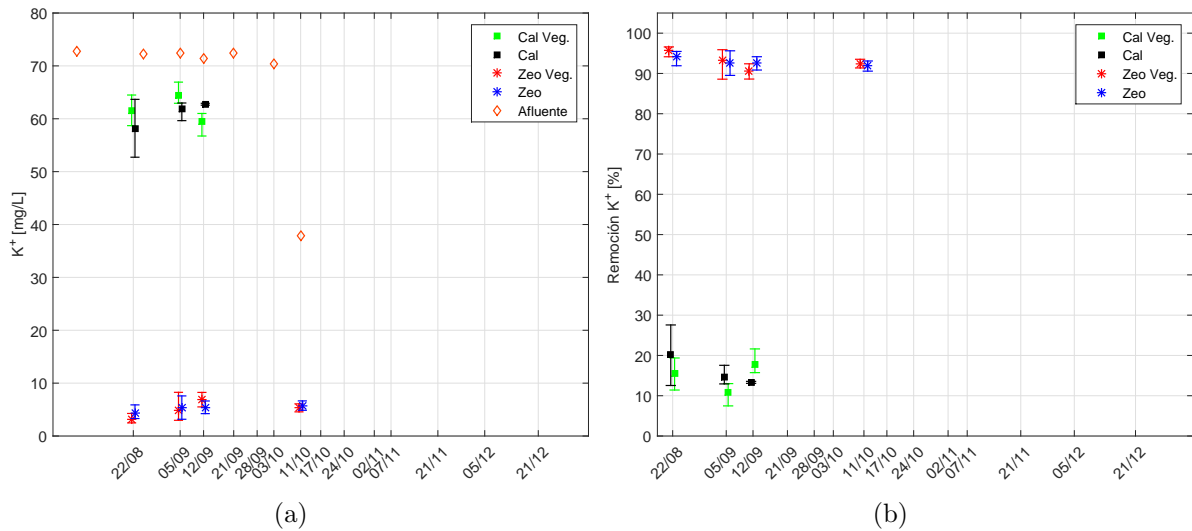


Figura 4.10: Perfil de concentraciones promedio de  $\text{K}^+$  afluente y efluentes (a) y perfil de remociones (b) según tipo de tratamiento. Las barras de error indican el valor de la concentración/remoción máxima y mínima según réplicas.  $\text{LOD K}^+ = 0,044 \text{ mg/L}$ .

Como se observa en las Figuras 4.9 y 4.10, las celdas y humedales con caliza mostraron una baja remoción que no superó el 20% de ambos elementos en ambos tipos de tratamiento, en cambio, en las celdas y humedales con zeolita se tuvo remociones promedio  $>45\%$  para el  $\text{Na}^+$  y  $>90\%$  para el  $\text{K}^+$ . Esta gran diferencia entre las eficiencias de remoción de los medios de soporte se debe a que en la zeolita ocurre intercambio catiónico, el cual es el principal mecanismo de remoción de estos contaminantes, mientras que en la caliza no ocurre este mecanismo de remoción. Cabe destacar que no existieron diferencias entre los humedales y celdas de control, ya sea de caliza o zeolita, por lo que se infiere que la vegetación no contribuyó en la remoción de ninguno de los dos contaminantes. Además, en los humedales y celdas de control con zeolita se observó una gran dispersión entre los valores de la concentración de  $\text{Na}^+$  según las réplicas, mientras que en las concentraciones de  $\text{K}^+$  no se observó dicha dispersión. Esto indica que el intercambio catiónico es más efectivo en la remoción de  $\text{K}^+$  en vez de  $\text{Na}^+$  en la zeolita. Por otro lado, existió una tendencia en la remoción de  $\text{Na}^+$  tanto en los humedales como en las celdas de control con zeolita, mientras que los tratamientos con caliza la tendencia mostró un leve aumento en la remoción pero siempre con una eficiencia menor al 12%. Para el  $\text{K}^+$ , en todos los tipos de tratamiento se tuvo una remoción casi constante en el tiempo. Finalmente, mencionar que la concentración afluente de  $\text{K}^+$  el día 11/10 probablemente tenga un error en la medición debido a que se registró  $38 \text{ mg/L}$  en comparación con los  $\approx 70 \text{ mg/L}$  objetivo.

#### 4.3.4 Calcio y Magnesio

Las Figuras 4.11 y 4.12 muestran los perfiles de la concentración de entrada y salida y de eficiencia de remoción de  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$  respectivamente según los cuatro tipos de tratamiento. Cabe destacar que en el muestreo del día 11/10 sólo se analizó la concentración de  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$  para los tratamientos que utilizan zeolita como medio de soporte.

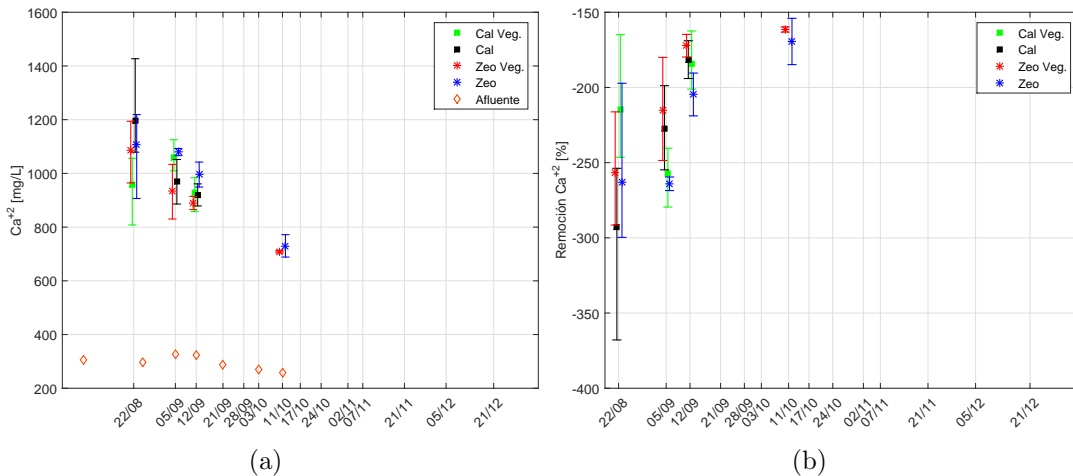


Figura 4.11: Perfil de concentraciones promedio de  $\text{Ca}^{+2}$  afluente y efluentes (a) y perfil de remociones (b) según tipo de tratamiento. Las barras de error indican el valor de la concentración/remoción máxima y mínima según réplicas.  $\text{LOD Ca}^{+2} = 0,014 \text{ mg/L}$ .

En la Figura 4.11 se aprecia que en todos los tipos de tratamiento se tuvo que la concentración efluente es de dos a cuatro veces mayor que la concentración afluente. En los tratamientos con caliza esto puede ser explicado debido a que el componente principal de la caliza es  $\text{CaCO}_3$  (Tabla 3.2), pudiendo disolverse y aumentar la concentración de  $\text{Ca}^{+2}$  disuelto. Por otro lado, a pesar de que el  $\text{Ca}^{+2}$  no es parte de los componentes principales de la zeolita (Figura 3.1), las altas concentraciones de  $\text{Ca}^{+2}$  en el efluente también pueden ser explicadas por la disolución de  $\text{Ca}^{+2}$  presente en la zeolita. Además, todos los tipos de tratamiento mostraron una tendencia a disminuir la liberación de  $\text{Ca}^{+2}$  en el tiempo, lo que indica un agotamiento de calcio disponible que puede disolverse. Cabe destacar que la concentración efluente de  $\text{Ca}^{+2}$  promedio en las celdas con zeolita fue siempre mayor que en los humedales con zeolita, lo que podría indicar que la presencia de vegetación disminuyó la liberación de  $\text{Ca}^{+2}$  por parte del medio. Sin embargo, las diferencias son mínimas, por lo que no se tuvieron resultados concluyentes con respecto a la contribución de la vegetación en la liberación de  $\text{Ca}^{+2}$ . Tampoco existieron diferencias entre los distintos tipos de medio. Es importante mencionar que en la mayoría de los muestreos se tuvo una alta dispersión en la concentración  $\text{Ca}^{+2}$  de todos los efluentes, especialmente en el primer muestreo del día 22/08. Lo anterior puede indicar que el mecanismo de liberación de  $\text{Ca}^{+2}$  puede ser sensible a variables que están fuera del alcance de este estudio.

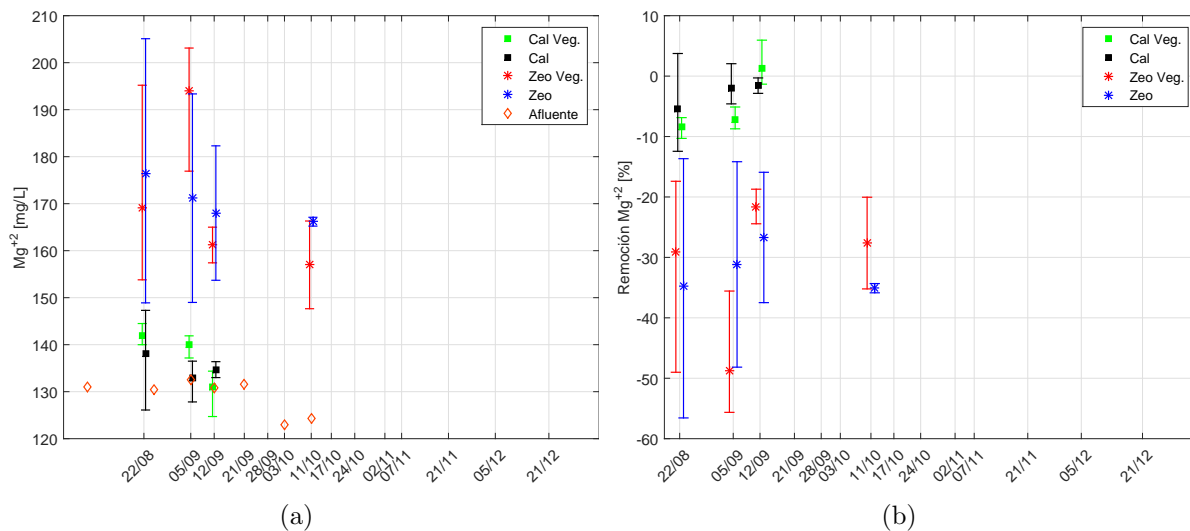


Figura 4.12: Perfil de concentraciones promedio de  $\text{Mg}^{+2}$  afluente y efluentes (a) y perfil de remociones (b) según tipo de tratamiento. Las barras de error indican el valor de la concentración/remoción máxima y mínima según réplicas.  $\text{LOD Mg}^{+2} = 0,0012 \text{ mg/L}$ .

La Figura 4.12 muestra que la concentración de  $\text{Mg}^{+2}$  en los efluentes de los tratamientos con zeolita fueron mayores que la concentración afluente en no más de 1,5 veces, mientras que los tratamientos con caliza la concentración promedio efluente fue levemente mayor que la afluente. Lo anterior puede ser explicado debido a que la liberación de  $\text{Mg}^{+2}$  es más susceptible en la zeolita porque existe intercambio catiónico entre el  $\text{Mg}^{+2}$  y  $\text{H}^+$  o algún

cación, lo cual no ocurre en la caliza. Los resultados de las concentraciones de  $Mg^{+2}$  de los tratamientos con zeolita, al igual que en el  $Na^{+}$ , tuvieron una alta dispersión, especialmente en las celdas de control. Esta dispersión nuevamente se le puede atribuir a que el mecanismo de liberación de  $Mg^{+2}$  puede ser sensible a variables que están fuera del alcance de este estudio. Por otro lado, se observó que las concentraciones de  $Mg^{+2}$  promedio tuvieron una leve tendencia a disminuir en el tiempo en las celdas de control con zeolita y humedales con caliza, mientras que las celdas de control con caliza y los humedales con zeolita también disminuyeron pero la tendencia no es clara. Esto último indica que la capacidad para liberar  $Mg^{+2}$  disminuyó en el tiempo para ambos medios de soporte. Además, no se cuenta con resultados concluyentes para afirmar que la presencia de vegetación juega un rol en la liberación de  $Mg^{+2}$ .

Cabe destacar que el mecanismo de liberación de  $Ca^{+2}$  y  $Mg^{+2}$  en los efluentes de los tratamientos con zeolita fue el intercambio catiónico. Este intercambio se produce entre los protones ( $H^{+}$ ) o cationes presentes en solución del agua sintética con el  $Ca^{+2}$  y  $Mg^{+2}$  presente en el medio de soporte. En la caliza por su parte, el mecanismo de liberación de  $Ca^{+2}$  y  $Mg^{+2}$  fue la disolución del medio de soporte.

## 4.4 Cambios en parámetros ambientales de calidad de agua

### 4.4.1 pH

La Figura 4.13 muestra la evolución en el tiempo del pH en el afluente y efluentes según los cuatro tipos de tratamiento.

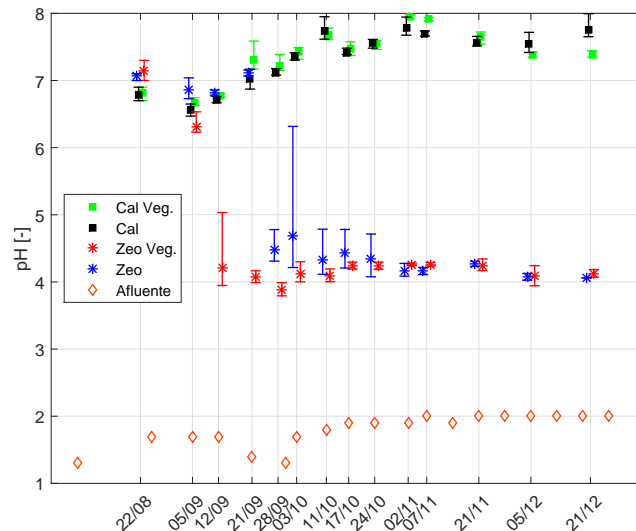


Figura 4.13: Perfil de pH promedio del afluente y efluentes según tipo de tratamiento. Las barras de error indican el valor máximo y mínimo según réplicas.

Como se observa en la Figura 4.13, el pH del agua tratada fue neutro con la piedra caliza ( $\approx 7,5$ ) mientras que con la zeolita tendió a ser ácido ( $\approx 4$ ), por lo que la capacidad para elevar el pH del afluente es mayor en la caliza que en la zeolita. Lo anterior se debió a que en la caliza se tiene disolución de la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) que liberó una importante reserva de carbonatos ( $\text{CO}_3^{-2}$ ) que le permitió captar los protones ( $\text{H}^+$ ) en solución y así elevó el pH del afluente, mientras que la zeolita sólo captó  $\text{H}^+$  mediante la adsorción por el medio y a la posible formación de ácido silícico ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{pK}_{a1}=9,84$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) debido al silicio (Si) presente en la zeolita. Por otro lado, la presencia de vegetación no parece afectar el pH salvo en los tratamientos con caliza en los muestreos de los días 05 y 12 de diciembre, donde la presencia de vegetación disminuyó levemente el pH del agua tratada. Además, se observó que el efluente de las celdas de control con zeolita tendió a ser ácido desde el muestreo del día 28/09, mientras que el efluente de los humedales con zeolita tendió a ser ácido desde el muestreo del día 12/09. Esta diferencia de dos semanas en el tiempo pudo ser provocada por la presencia de vegetación debido a que las plantas pudieron haber usado algunas bases conjugadas varias presentes en la zeolita que eventualmente hubieran sido utilizadas para captar protones. Es importante mencionar que la diferencia de tiempo es mínima en comparación con el periodo analizado, por lo que se supone que la cantidad de bases conjugadas disponibles en las celdas de control para captar protones era baja. Cabe destacar que en el muestreo de día 03/10, en el efluente de una de las réplicas de las celdas de control con zeolita existió una singularidad en el pH medido en comparación con el muestreo anterior y posterior. Esto se debió a un error de operación debido a que se ingresó agua potable a la réplica lo que hizo aumentar el pH.

## 4.4.2 Potencial redox

La Figura 4.14 muestra la evolución en el tiempo del Eh en el afluente y efluentes según los cuatro tipos de tratamiento.

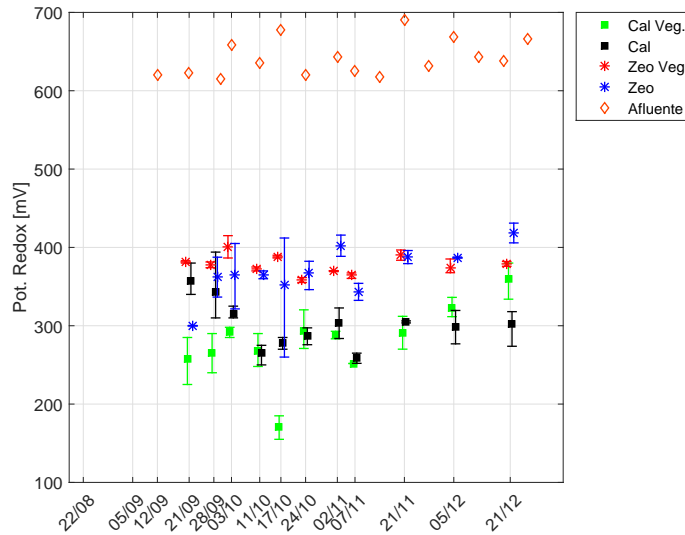


Figura 4.14: Perfil de Eh promedio del afluente y efluentes según tipo de tratamiento. Las barras de error indican el valor máximo y mínimo según réplicas.

La Figura 4.14 muestra que todos los tipos de tratamiento disminuyeron el Eh del agua sintética de  $\approx 650 \text{ mV}$  a  $\approx 380 \text{ mV}$  en los tratamientos con zeolita y  $\approx 290 \text{ mV}$  en los tratamientos con caliza. Es importante destacar que todos los resultados de Eh en los efluentes del sistema tuvieron valores positivos, lo que indica que en ambos tipos de medio se tienen ambientes oxidantes, siendo la zeolita el medio que permitió un ambiente más oxidante. Por otro lado, no se observaron tendencias ni diferencias entre los humedales y celdas de control con zeolita como medio de soporte. Sin embargo, en los humedales con caliza se apreció una leve tendencia a aumentar el Eh con el transcurso del tiempo, mientras que las celdas de control con caliza se apreció una leve tendencia a disminuir el Eh con tiempo. Esto puede indicar que la presencia de vegetación en la caliza favoreció ambientes más oxidantes en el tiempo, lo que tiene sentido considerando el transporte de  $\text{O}_2$  hacia la zona de las raíces por las plantas. Cabe mencionar en el muestreo del día 17/10 existió una singularidad en el Eh de los humedales con caliza debido a que tuvieron valores pequeños en comparación con los otros resultados. Lo anterior posiblemente se deba a un error en la medición debido a que, en el mismo muestreo, existió una gran dispersión entre las réplicas de las celdas de control con zeolita.

### 4.4.3 Turbiedad

La Figura 4.15 muestra la evolución en el tiempo de la turbiedad en el afluente y efluentes según los cuatro tipos de tratamiento.

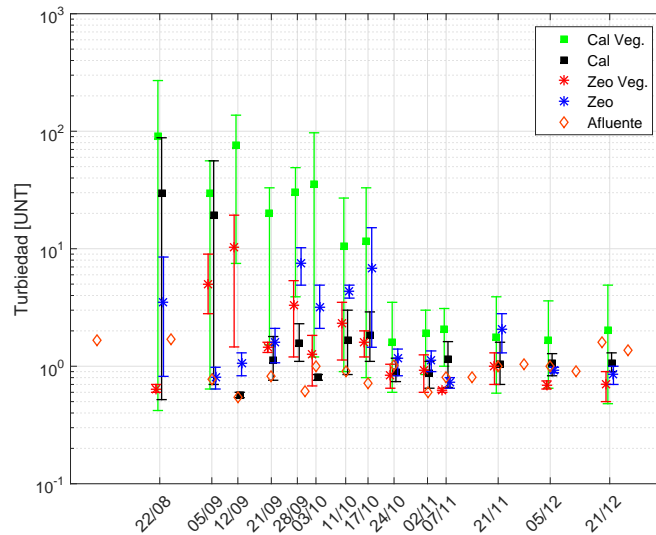


Figura 4.15: Perfil de la turbiedad promedio del afluente y efluentes según tipo de tratamiento. Las barras de error indican el valor máximo y mínimo según réplicas.

La Figura 4.15 muestra que existió una gran diferencia en la turbiedad de los tratamientos con caliza y los con zeolita durante las primeras semanas de operación del sistema. Los humedales con caliza siempre mostraron los valores más altos en promedio ( $>30 UNT$ ), sin embargo, existió una réplica que consistentemente tuvo una turbiedad del mismo orden del afluente ( $\approx 2 UNT$ ), por lo que esta diferencia no se le puede atribuir a la vegetación. Tampoco existieron diferencias significativas entre humedales y celdas de control con zeolita, por lo que la vegetación no tuvo influencia en la turbiedad. En promedio, todos los tipos de tratamientos tuvieron una turbiedad  $\approx 2 UNT$  a partir del muestreo del día 24/10. Cabe destacar que las muestras de los tratamientos con caliza que presentaron los valores más altos de turbiedad visualmente tenían un color anaranjado, lo que indica que el aumento en la turbiedad de los efluentes se debió principalmente a la formación hidróxidos de Fe que no fueron retenidos dentro del medio de soporte ni en la sección filtradora con grava.



#### 4.4.4 Conductividad eléctrica

La Figura 4.16 muestra la evolución en el tiempo de la conductividad eléctrica en el afluente y efluentes según los cuatro tipos de tratamiento.

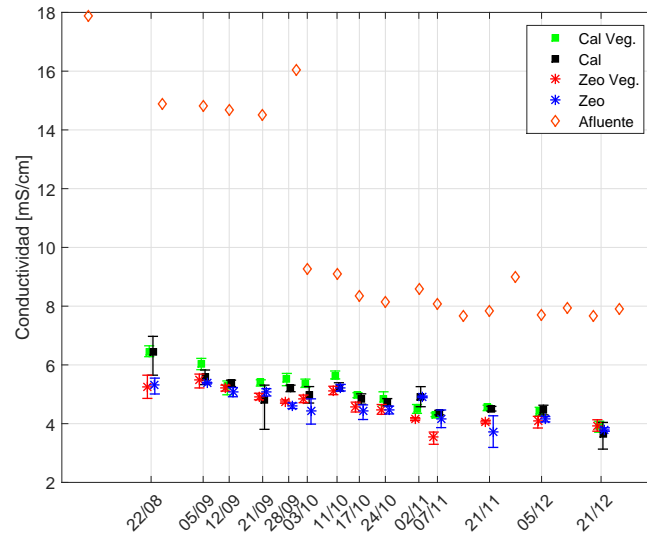


Figura 4.16: Perfil de la conductividad promedio del afluente y efluentes según tipo de tratamiento. Las barras de error indican el valor máximo y mínimo según réplicas.

Como se aprecia en la Figura 4.16, todos los tipos de tratamiento disminuyeron la conductividad del afluente a valores entre 4 y 5  $mS/cm$  que representa una disminución de un  $\approx 38-50\%$ . Además, se apreció que generalmente los efluentes de los tratamientos con caliza tuvieron valores de conductividad levemente mayores que los tratamientos con zeolita. Lo anterior se podría explicar porque los tratamientos con caliza, a diferencia de los tratamientos con zeolita, aportaron grandes cantidades de carbonato ( $CO_3^-$ ) que afectó directamente la conductividad aumentándola. Por otro lado, no se observó una diferencia entre los humedales y las celdas de control, por lo que la presencia de vegetación no influyó en la conductividad de los efluentes en ningún tipo de tratamiento. Con respecto a la conductividad del afluente, ésta presentó grandes cambios de acuerdo a lo indicado en la sección 3.3 y los cambios en las concentraciones objetivos. Es importante mencionar que a pesar de los cambios de conductividad en el afluente, la conductividad en los efluentes se mantuvo casi constante durante todo el periodo de análisis. Por último, destacar que la conductividad es una medida indirecta de los iones presentes en solución, por lo que su resultado es la combinación de todos los iones estudiados y también de los no estudiados como el mismo  $CO_3^-$  u otro.

### 4.4.5 Dureza

La Figura 4.17 muestra la evolución en el tiempo de la dureza en el afluente y efluentes según los cuatro tipos de tratamiento.

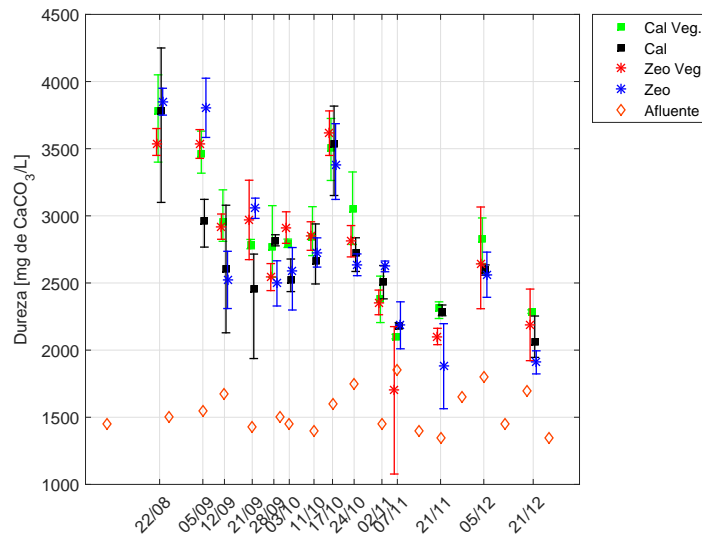


Figura 4.17: Perfil de la dureza promedio del afluente y efluentes según tipo de tratamiento. Las barras de error indican el valor máximo y mínimo según réplicas.

Como se muestra en Figura 4.17, todos los tipos de tratamiento aumentaron la dureza del afluente ( $\approx 1500 \text{ mg de CaCO}_3/\text{L}$ ) hasta un rango que varió principalmente entre  $2600\text{-}4300 \text{ mg de CaCO}_3/\text{L}$ . Cabe destacar que este rango está dentro de la clasificación de aguas muy duras. La variabilidad y alta dureza de los efluentes de todos los tratamientos se debió a la misma variabilidad y altas concentraciones de los cationes presentes de  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$ , que son las principales especies que aportan dureza. Sin embargo, a pesar de que la concentración de  $\text{Ca}^{+2}$  tendió a disminuir en el tiempo, la dureza no mostró la misma tendencia. Esto se podría explicar por la presencia de otros cationes polivalentes que aportaron dureza pero en menor cantidad.

## 4.4.6 Alcalinidad

La Figura 4.18 muestra la evolución en el tiempo de la alcalinidad en el afluente y efluentes según los cuatro tipos de tratamiento. Cabe destacar que por definición de alcalinidad total, las soluciones que tienen un  $\text{pH} < \approx 4,7$  no tienen alcalinidad sino acidez.

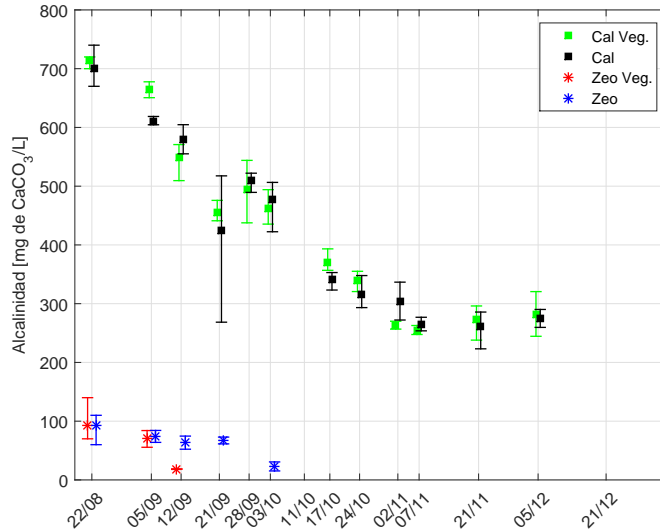


Figura 4.18: Perfil de la alcalinidad promedio del afluente y efluentes según tipo de tratamiento. Las barras de error indican el valor máximo y mínimo según réplicas.

En la Figura 4.18 se observa que los tratamientos con caliza aumentaron la alcalinidad hasta los  $\approx 700 \text{ mg de CaCO}_3/\text{L}$  durante las primeras semanas de operación del sistema, para luego comenzar una disminución progresiva de la alcalinidad con el transcurso del tiempo hasta llegar a los  $\approx 280 \text{ mg de CaCO}_3/\text{L}$  en el muestreo del día 05/12. Esta disminución se tradujo en una menor capacidad para captar protones y la tendencia se explica por el agotamiento de las bases conjugadas en solución que aportaban alcalinidad, especialmente del carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) y bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ). Cabe destacar que no se observaron diferencias entre los humedales y celdas de control con caliza como medio de soporte. Los efluentes de los tratamientos con zeolita por su parte, sólo tuvieron alcalinidad cuando tuvieron un  $\text{pH} > \approx 4,7$ , lo que se cumplió hasta el muestreo del día 12/09 en el caso de los humedales con zeolita y el muestreo del día 03/10 para el caso de las celdas de control con zeolita. Esta diferencia en el tiempo se debió a que, al igual que con el pH, las plantas pudieron haber consumido algunas bases conjugadas que aportaban alcalinidad. Cabe mencionar que la alcalinidad en los tratamientos con zeolita no superaron los  $100 \text{ mg de CaCO}_3/\text{L}$  promedio.

## 4.5 Otros cambios observados

Durante el periodo de operación del sistema se detectaron cambios visuales tanto en los humedales como celdas de control. Particularmente en los tratamientos con caliza, se observó una coloración anaranjada formada por precipitados de hidróxidos de hierro que avanza en dirección del flujo en el tiempo tal como se muestra en la Figura 4.19.

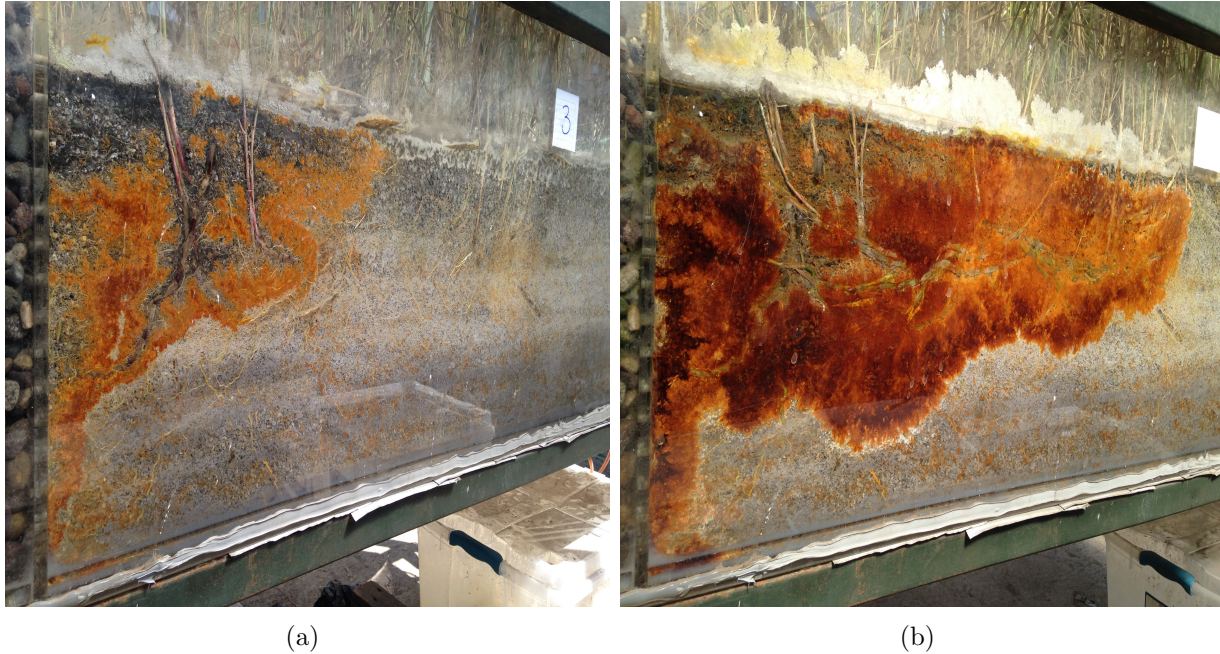


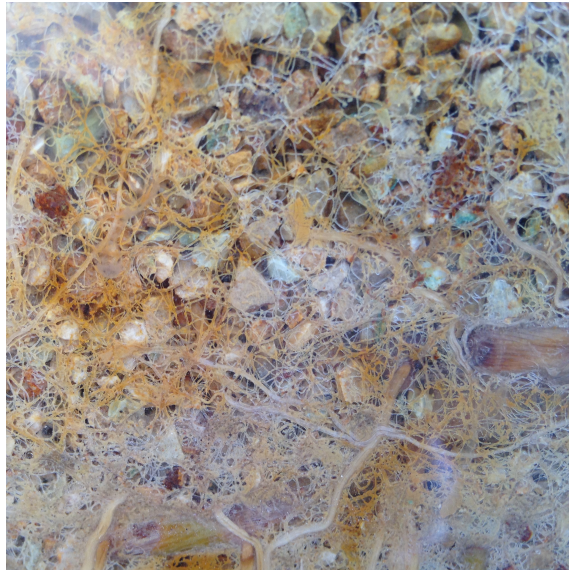
Figura 4.19: Coloración que avanza en dirección del flujo en el tiempo. La imagen de la izquierda (a) muestra el avance de la coloración luego de 46 días de operación del sistema, mientras que la imagen de la derecha (b) muestra la coloración luego de 150 días de operación del sistema.

Por otro lado, en las celdas de control y humedales con zeolita, particularmente en este último, también se observaron hidróxidos de hierro formados en la matriz del medio de soporte. La Figura 4.20 muestra los hidróxidos de Fe formados que tienen un color anaranjado. Además, se observó que en todos los tipos de tratamiento se forman sólidos en la superficie del medio de soporte. Se infiere que los sólidos formados eran mayoritariamente  $\text{CaSO}_4$ , dado que se cumplen sus condiciones para su formación ( $\text{pK}_{so}=3,7$ ). La Figura 4.21 muestra imágenes de los sólidos formados.





(a)



(b)

Figura 4.20: Hidróxidos de Fe formados en la zeolita. La imagen de la izquierda (a) muestra los sólidos formados en una celda de control, mientras que la imagen de la derecha (b) corresponde a un humedal.



(a)



(b)

Figura 4.21: Sólidos formados en la superficie de una celda de control con caliza (a) y en un humedal con zeolita (b).

## 4.6 Correlación entre la concentración de aluminio y pH

Con los resultados obtenidos se identificó una correlación entre la concentración de Al y el pH de los efluentes. La Figura 4.22 muestra dicha relación, en donde se ve que las altas concentraciones de Al en los tratamientos con zeolita sólo se detectaron cuando el efluente tiene  $\text{pH} < 5$ . Esto se debe a que a pH mayores a  $\approx 4,5$ , el Al tiende a precipitar en forma de hidróxidos de aluminio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) y se retiene en el medio de soporte. Esto explica las altas concentraciones de Al en los tratamientos con zeolita, ya que el pH en estos casos fue ácido ( $\text{pH} \approx 4$ ).

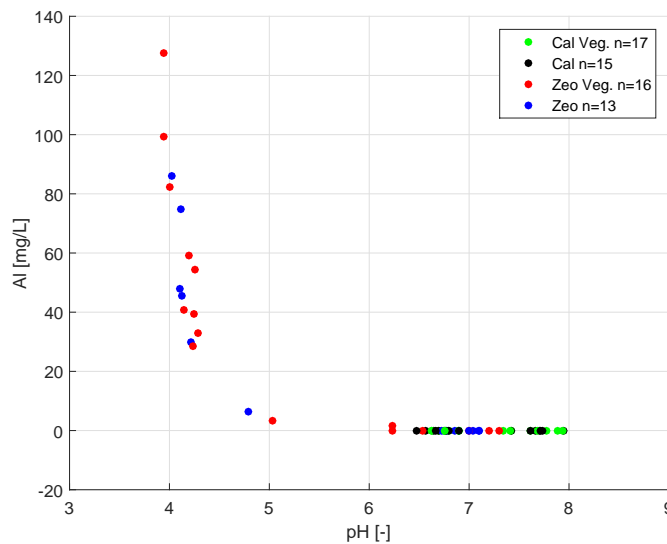


Figura 4.22: Relación entre el pH y la concentración de Al según tipo de tratamiento.

La Tabla 4.1 presenta la matriz de correlación entre el pH y la concentración de Al. El coeficiente al ser cercano a la unidad y negativo indica una alta correlación inversa entre las dos variables. Cabe destacar el coeficiente de correlación es el de Pearson y para su cálculo se utilizó la concentración de  $\text{H}^+$  en solución en vez del pH para corregir la diferencia de escalas entre las dos variables.

Tabla 4.1: Matriz de correlación entre el pH y concentración de Al

	pH	Al [mg/L]
pH	1	
Al [mg/L]	-0,97	1

N° de datos: 61 pares

No se observó otra relación entre el pH y otro parámetro.

## 4.7 Comparación con trabajos similares

La Tabla 4.2 presenta una comparación de los parámetros de diseño y resultados entre seis experiencias previas de otros autores que estudiaron la remoción de As desde agua ácida utilizando humedales construidos con zeolita como medio de soporte y la planta *Phragmites australis* como vegetación. Debido a que no todos los diseños incluían una sección filtradora y para realizar una correcta comparación entre los distintos trabajos, el tiempo de retención hidráulico ( $\tau$ ) se consideró solamente en el medio de soporte.

Tabla 4.2: Tabla comparativa de experiencias previas que utilizaron humedales construidos para la remoción de As desde agua ácida.

	Unidad	Lizama A. et al (2014)	Henry (2015)	Jaque (2017)	Fuentealba (2017)	Fuentealba (2017)	Fuentealba (2017)
As inicial	mg/L	2,6	3,0	2,00	1,1	1,1	1,1
Fe inicial	mg/L	97	100	60	51	51	51
Largo medio	mm	435	350	1300	500	500	500
Ancho	mm	200	150	500	200	200	200
Profundidad	mm	600	120	280	150	150	150
Carga superficial	mm/d	30	9,6	20	20	50	80
Qe	L/d	3,6	0,5	19	2,4	6,0	9,6
$\tau_{zeo}$	días	8,4	7,3	5,6	3,6	1,5	0,9
Remoción	%	>99,8	>98,9	>98,2	>99,8	>99,8	>99,9
Tiempo de operación	semanas	22	8	16	4	4	4

En las experiencias de Fuentealba (2017) se observó la mayor remoción en un menor tiempo de retención, sin embargo, sus experiencias sólo tuvieron una duración de cuatro semanas y también tenían la menor concentración inicial de As. En este trabajo y en el de Lizama A. et al (2014) se tuvieron los mayores tiempos de operación con altas eficiencias de remoción.

## 4.8 Medición directa y estimada de la evapotranspiración

La ET en el sistema de humedales se midió antes y durante la operación del sistema. La Figura 4.23 (a) muestra la ET promedio de los humedales y de las celdas de control antes del periodo de operación, mientras que la Figura 4.23 (b) muestra la ET promedio de los humedales y celdas de control durante el periodo de operación.

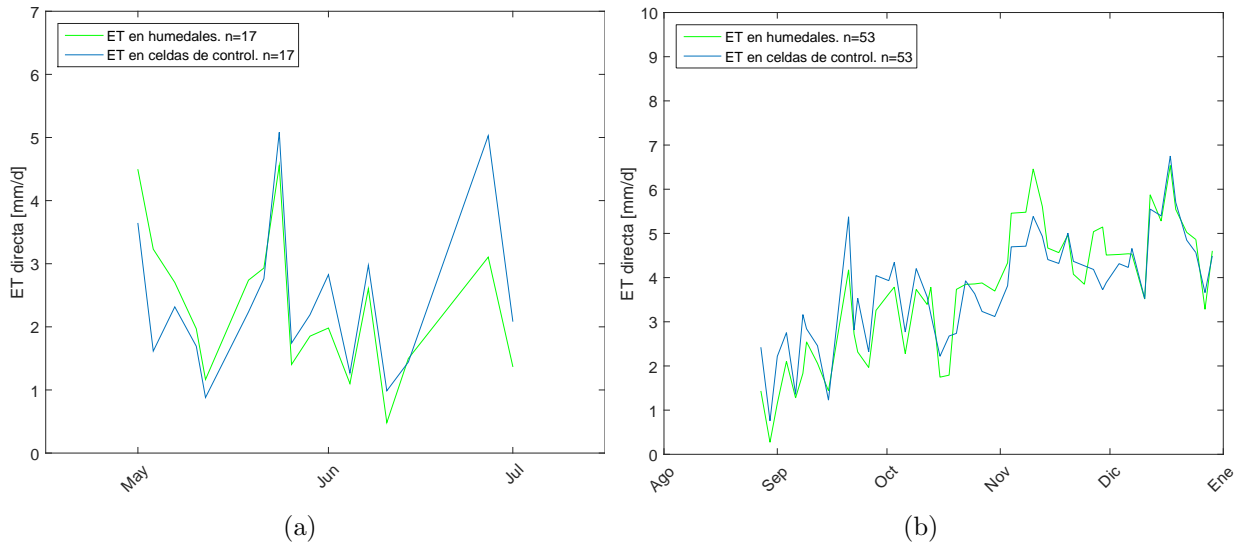


Figura 4.23: ET medida en humedales y celdas de control antes del periodo de operación del sistema (a) y ET medida en humedales y celdas de control durante la operación del sistema (b).

La Figura 4.23 muestra que en ambos casos no se observaron grandes diferencias entre los humedales y las celdas de control, por lo que el coeficiente del cultivo se estimó en  $K_{Phrag} \approx 1$ , en comparación con el valor propuesto en la literatura que corresponde a  $K_{Phrag} \approx 1,2$  (FAO, 2006). Cabe destacar que las mediciones de la Figura 4.23 (a) se realizaron durante los meses de Mayo y Junio 2016, mientras que las mediciones de la Figura 4.23 (b) se realizaron entre los meses de Septiembre y Diciembre 2016.

Para comparar las distintas formas de medir la ET en un mismo periodo de tiempo (Ver sección 3.5), se midió la ET en una celda independiente del sistema de humedales durante el periodo de operación del sistema. La Figura 4.24 muestra todas las mediciones de ET realizadas. Cabe destacar que se consideró el promedio entre los humedales y celdas de control para las mediciones directas de la ET durante el período de operación del sistema asumiendo que el coeficiente de cultivo es igual a 1.



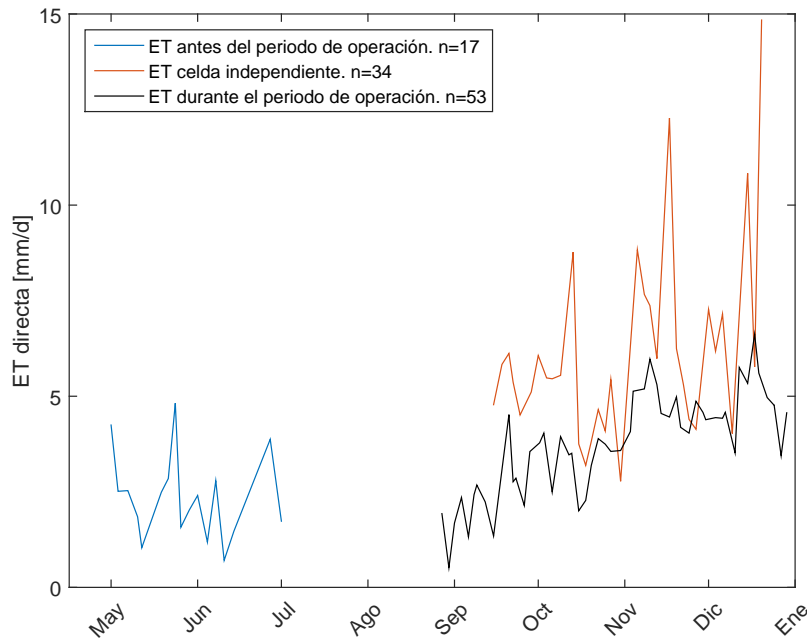


Figura 4.24: Mediciones de ET en el sistema de humedales construidos durante todo el periodo de estudio.

Como se muestra en la Figura 4.24, en general la ET medida en la celda independiente al sistema es mayor que la ET medida en el sistema de humedales cuando el sistema se encuentra en operación. Si bien los métodos para medir la ET en ambos casos fue distinto, en teoría el resultado debe ser igual. Además, se observó que los valores *peak* de ambas curvas coinciden, pero con la salvedad de que los *peak* de la ET medida en la celda independiente son más acentuados y con valores más altos. Cabe destacar que el valor más alto registrado durante el periodo de operación del sistema es  $14,8 \text{ mm/d}$  en la celda independiente y  $6,6 \text{ mm/d}$  en el sistema de humedales. Como se indicó en la sección 3.5; en la celda independiente se estimó la ET midiendo la altura de agua mientras que en el sistema de humedales la ET se estimó midiendo los caudales de entrada y salida. Con respecto a la medición de ET antes del periodo de operación del sistema, ésta tuvo valores bajos con respecto a la medición de la ET en la celda independiente. Esto tiene sentido debido a que en el primer caso corresponde a la ET a finales de otoño mientras que en el segundo caso corresponde a la ET de los meses primaverales y estivales en donde se espera que la ET sea mayor.

Por otro lado, la evapotranspiración potencial ( $ET_o$ ) estimada mediante el método FAO Penman-Monteith se muestra en la Figura 4.25. Cabe destacar que los valores obtenidos son razonables para las distintas épocas del año y temperaturas registradas.

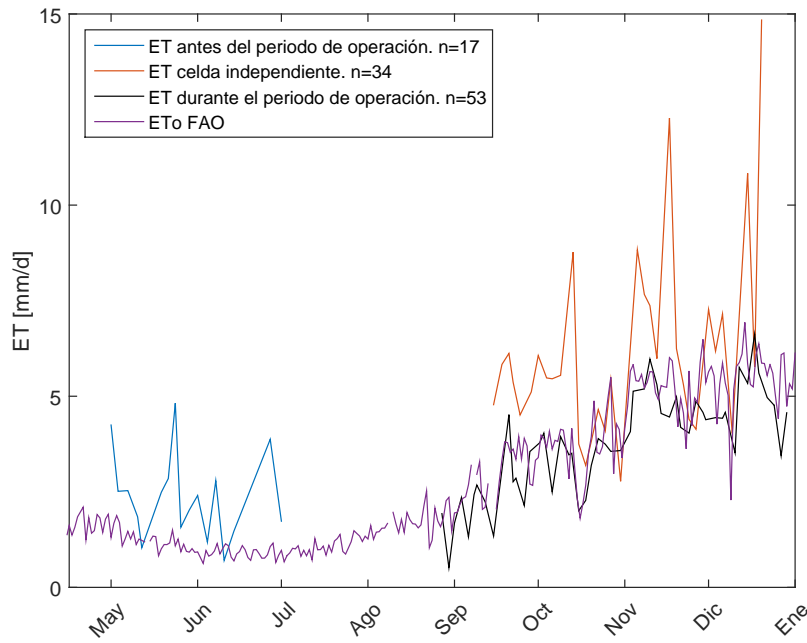


Figura 4.25: ET medida y  $ET_o$  estimada con el método FAO Penman-Monteith.

Como se observa en la Figura 4.25, la medición de la ET en el sistema de humedales durante el periodo de operación se asemejó bastante bien a la  $ET_o$ , teniendo valores semejantes durante todos los meses de medición. La ET medida antes del periodo de operación y la ET medida en la celda independiente tuvieron valores más altos que la  $ET_o$ . Esto indica que una buena aproximación para cuantificar la evapotranspiración de un sistema de humedales construidos en condiciones semejantes a la instalación experimental sería estimar la  $ET_o$  y considerar que el  $K_c \approx 1$ .

#### 4.8.1 Análisis de la evapotranspiración

La  $ET_o$  se puede considerar la ET real del sistema debido a que no se observaron diferencias entre las mediciones de ET de los humedales y celdas de control ( $K_{Phrag} \approx 1$ ) y también por su gran semejanza con los valores obtenidos de la ET medida durante el periodo de operación. De esta manera, la pérdida de agua del sistema en los meses de verano fue en promedio un 25%, mientras que en los meses de invierno la pérdida de agua fue de un 7,5%. En caso de considerar que la ET real corresponde a las mediciones realizadas en la celda independiente y antes de la operación del sistema, la pérdida de agua en los meses cálidos registrados (Septiembre a Diciembre) sería en promedio de un 37% y en los meses fríos registrados (Mayo y Junio) sería de 12% en promedio. Cabe destacar que la ET influye en el tiempo de retención de los humedales construidos, siendo a mayor ET un mayor tiempo de retención. Esto se debe a que una mayor ET se traduce en un menor caudal de salida, aumentando el tiempo de retención.

Es importante mencionar el hecho de que según los resultados obtenidos, podría existir una relación directa entre el tiempo de retención y la remoción de contaminantes como el Pb y Fe. Esto debido a que cuando la ET fue baja, y por ende el tiempo de retención real se aproxima al tiempo de retención nominal (Ver sección 3.2), existieron concentraciones más altas que cuando la ET fue alta y por lo tanto un mayor tiempo de retención que el tiempo nominal. Este mayor tiempo de retención permitiría un mayor tiempo de interacción entre los contaminantes con las distintas componentes de un humedal disminuyendo su concentración. Además, según la experiencia en reactores batch de Henry (2015), la zeolita utilizada en este estudio aumenta la adsorción de Fe a medida que aumenta el tiempo de contacto. No obstante, los valores de concentraciones presentados fueron corregidos por evapotranspiración y las diferencias entre las efectividades de remoción de Fe y Pb al comienzo y final del periodo de operación del sistema se puede deber a la disminución de la concentración afluente de Fe y Pb, por lo que se debe analizar cuál de los fenómenos domina con respecto al otro.

# Capítulo 5

## Conclusiones y Recomendaciones

El desarrollo de este trabajo permitió operar satisfactoriamente un sistema de humedales construidos HSSF a escala de laboratorio para el tratamiento de agua ácida representativa del río Azufre, en donde se monitorearon los parámetros *in situ* más importantes y se analizaron las diferencias en la capacidad de remoción de As y otros contaminantes durante el periodo de operación, considerando dos tipos de medios de soporte y también la presencia o no de vegetación (*P. australis*). Además, se cuantificó la ET en el sistema de humedales construidos mediante medición directa y se comparó con la ET estimada mediante el método FAO Penman-Monteith.

### 5.1 Efecto del medio de soporte en la remoción de contaminantes

La caliza con y sin vegetación mostró ser muy efectiva en la remoción de As, Fe, Pb y Al alcanzando remociones totales mayores a 96% durante todo el periodo de estudio. Se infiere que el principal mecanismo de remoción de As en la caliza es la coprecipitación con los hidróxidos de hierro formados, esto considerando la capacidad de la caliza para elevar el pH (Figura 4.13) y la coloración anaranjada observada en el medio (Figura 4.19). Lo anterior indica que la presencia de Fe en el agua de entrada al sistema es fundamental para alcanzar una alta efectividad de remoción. Cabe destacar que el As también pudo ser retenido vía sorción por el  $\text{CaCO}_3$  (Armienta *et al.*, 2009), que es el principal componente de la caliza utilizada (Tabla 3.2). Por otro lado, la caliza mostró tener una buena remoción de Zn (>58%), remoción moderada o baja de Mn,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$  y  $\text{Cl}^-$  (<50%), remoción nula de B y liberación de  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$  que permitió que las concentraciones efluentes de dichos contaminantes fueran mayores que la afluente. Por lo tanto, el uso de caliza en humedales construidos se recomienda si el contaminante objetivo a reducir desde agua ácida es el As, Fe, Pb, Al o posiblemente el Zn. Para los demás contaminantes estudiados en agua ácida no se recomienda el uso de caliza como medio de soporte.

La zeolita mostró ser muy efectiva en la remoción de As, Fe, Pb y  $K^+$  alcanzando remociones totales mayores a 92% durante todo el periodo de estudio y también una buena remoción total de Zn y  $Na^+$  (>58%). Considerando que la zeolita tiene una alta capacidad de intercambio catiónico y que las concentraciones de  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$  y Al en el efluente fueron altas, se infiere que en la zeolita el principal mecanismo para aumentar el pH y para remover Fe,  $Na^+$  y  $K^+$  es el intercambio catiónico. Otro mecanismo de remoción de menor rol es la coprecipitación mediante los hidróxidos de hierro formados (Figura 4.20). Cabe destacar que si la zeolita tuviera más capacidad para aumentar el pH, la coprecipitación con hidróxidos de hierro podría tener un rol más relevante considerando la concentración de Fe en el afluente. Cabe destacar que las rutas de remoción de As en la zeolita pudieron ser estar retenido junto Fe en los sitios de intercambio de la zeolita ó coprecipitado con los hidróxidos de hierro. Por otro lado, la zeolita mostró tener una remoción moderada o baja de Mn,  $SO_4^{-2}$  y  $Cl^-$  y remoción nula de B. Por lo tanto, el uso de zeolita en humedales construidos se recomienda si el contaminante objetivo a reducir desde agua ácida es el As, Fe, Pb, K o posiblemente el Zn o Na. Para los demás contaminantes estudiados en agua ácida no se recomienda el uso de zeolita como medio de soporte.

## 5.2 Contribución de la vegetación en la remoción de contaminantes

La presencia de vegetación no influyó en la remoción de la mayoría de los contaminantes. Solamente en el Pb y Zn se observó que la presencia de vegetación aumenta la eficiencia en la remoción, sin embargo, esta relación sólo se cumplió cuando se utilizó caliza como medio de soporte. Esto podría indicar que la presencia de vegetación potencia el principal mecanismo de remoción de la caliza que es la coprecipitación junto al Fe, lo que tiene sentido considerando el fenómeno *iron plaque* que se forma en la superficie de las raíces de las plantas. Es importante mencionar el hecho de que al no detectarse el As en los efluentes de todos los tipos de tratamiento, no se pudo determinar si la presencia de vegetación contribuye en la remoción de As en humedales construidos.

Cabe destacar que cualquier planta macrófita puede ser utilizada en un humedal construido mientras soporte las condiciones del afluente (Ej. pH muy ácido o muy básico y alta concentración de metales) y condiciones meteorológicas locales del lugar donde se emplaza el humedal (Ej.  $T^\circ$  mín,  $T^\circ$  máx, humedad, etc.). En este trabajo, la planta *Phragmites australis* demostró ser resistente a la alta concentración de metales y metaloides en el afluente, a la condición ácida del afluente y también mostró una excelente adaptación en ambos materiales de soporte.

### 5.3 Efecto del tiempo de operación del sistema de humedales construidos

Los resultados de este trabajo indicaron que a mayor tiempo de operación del sistema, la eficiencia de remoción de los contaminantes tiende a disminuir. Lo anterior se observó en el Mn, Zn y  $\text{Na}^+$ , mientras que en los otros contaminantes no fue posible encontrar alguna tendencia por diversos motivos.

En los tratamientos con zeolita se observó una tendencia a disminuir la eficiencia de remoción de  $\text{Na}^+$  con el transcurso del tiempo. Si bien la remoción de  $\text{K}^+$  en los tratamientos con zeolita se mantuvo constante hasta la fecha 11/10/16, se espera que comience a disminuir en algún momento posterior a dicha fecha debido a que la zeolita tiene una capacidad limitada de retención de  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ . Además, en todos los tipos de tratamiento se observó una tendencia a disminuir la eficiencia de remoción de Mn y Zn durante los tres primeros muestreos, y en el siguiente muestreo se observó un aumento en la eficiencia, para luego volver a la tendencia de disminuir la efectividad en los muestreos posteriores. Esto se puede explicar debido a la reducción de concentraciones del afluente a partir de la fecha 03/10/16 que coincide con el aumento en la eficiencia de remoción.

Por otro lado, para el As y Pb fue imposible determinar una tendencia debido a que en la mayoría de los casos no se detectaron en el efluente, por lo que se espera que en el largo plazo exista una tendencia a disminuir la efectividad de remoción. Mismo caso para el Al en los tratamientos con caliza. Además, si bien el Fe se detectó en la mayoría de los muestreos analizados, no existió una tendencia clara. Sin embargo, la remoción promedio de Fe durante el periodo de estudio es  $>96\%$  en todos los tipos de tratamiento, lo que podría indicar que las primeras 16 semanas de operación del sistema aun era un tiempo pequeño para observar el efecto del tiempo de operación. Otros contaminantes donde no fue posible determinar una tendencia el es B debido a que no existió remoción en ningún tipo de tratamiento, el Al en la zeolita debido a que la remoción estaba totalmente influenciada por el pH,  $\text{SO}_4^{-2}$  y  $\text{Cl}^-$  debido a las grandes diferencias de magnitud en las concentraciones afluentes,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  en los tratamientos con caliza por su leve remoción y finalmente, el  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$  debido a que desde un comienzo las concentraciones efluentes son mayores que las afluentes. Cabe destacar que en el último caso se tiene una tendencia a disminuir la liberación de  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$  del medio en todos los tipos de tratamiento.

## 5.4 Evapotranspiración en los humedales construidos

La ET medida directamente en el sistema de humedales construidos durante el periodo de operación presentó valores muy semejantes a la  $ET_o$  estimada mediante el método FAO Penman-Monteith. Esto indica que la  $ET_o$  es una buena forma para estimar la ET del sistema de humedales en condiciones y ubicación semejantes a la instalación experimental de este trabajo. La ET promedio se estimó en  $2,5 \text{ mm/d}$  en septiembre,  $3,2 \text{ mm/d}$  en octubre y  $5 \text{ mm/d}$  en noviembre y diciembre. Considerando la carga hidráulica de diseño de  $20 \text{ mm/d}$ , se tiene una pérdida de agua por ET de 12,5%, 16% y 25% en los meses de septiembre, octubre y noviembre y diciembre, respectivamente. Cabe destacar que la distancia entre la instalación experimental y la estación meteorológica necesaria para estimar la  $ET_o$  es pequeña, lo que podría ser una de las razones de la buena estimación de ET a partir de la  $ET_o$ .

Las mediciones directas de la ET cuando el sistema no se encontraba en operación tienen valores más altos y con grandes variaciones en comparación con la  $ET_o$  y con la ET medida directamente cuando el sistema se encontraba en operación. Esto indica que cuando el agua se encuentra en reposo dentro de los humedales construidos la pérdida de agua por ET es mayor. La ET cuando el sistema se encuentra en reposo no se considera representativa de un sistema de humedales construidos debido a que siempre se espera que el sistema se encuentre en operación.

## 5.5 Recomendaciones

Si bien se cumplió satisfactoriamente el objetivo de construir y poner en marcha un sistema de humedales a escala de laboratorio, se tuvieron varios problemas de filtración en las uniones de las piezas de acrílico debido al desgaste en el tiempo y a los altos esfuerzos que tuvo que soportar. Esto se podría mejorar evitando las uniones de acrílico (sección inferior curva) o cambiar el acrílico por otro material más resistente. Cabe destacar que para evitar filtraciones en un sistema real, se debe considerar en el diseño una capa de un material impermeable en la parte inferior del humedal. Por otro lado, la sección de filtración diseñada para retener el material fino formado o proveniente del material de soporte no tenía un mecanismo de limpieza o de mantención, por lo que el material retenido nunca se pudo retirar de esta sección.

Una posible mejora en el diseño de los humedales construidos para el tratamiento de As y otros contaminantes puede ser utilizar zeolita como medio de soporte principal, pero con una sección de caliza antes de la zeolita para elevar el pH del agua ácida y fomentar la precipitación de hidróxidos de Fe, además de conservar la capacidad de intercambio catiónico de la zeolita. Además, la decisión de qué planta utilizar como vegetación en los humedales construidos debe considerar el contaminante objetivo a remover y su capacidad de resistir las características del agua a tratar y las condiciones ambientales. También se debe considerar que existen plantas hiperacumuladoras, las cuales podrían mejorar la

remoción del contaminante objetivo al agregar un mecanismo de remoción propia de las plantas que es el *plant uptake*. Por otro lado, para determinar el efecto del tiempo de operación en la remoción de As en las mismas condiciones de este estudio y en menos de cinco meses, se debiera aumentar la carga hidráulica de diseño considerando que no se detectó As durante el periodo de estudio. El aumento en la carga hidráulica se traduce en un menor tiempo de retención dentro del humedal, lo que podría reducir las eficiencias de remoción de los contaminantes.

Para las próximas etapas de el estudio se recomienda el análisis del medio de soporte mediante técnicas como *sequential extraction procedure* (SEP) y *scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectroscopy* (SEM-EDS) para cuantificar cuánto y qué elementos hay en la fase sólida y para observar morfologías de los minerales formados en la micro escala respectivamente. Además, se recomienda analizar el medio en búsqueda de condiciones anaeróbicas en donde podría darse la presencia de bacterias sulfato reductoras, las cuales podrían tener un rol relevante en la reducción de sulfato.

Este trabajo contribuye al estudio de la remoción de As y otros contaminantes utilizando tecnologías de bajo costo energético y amigables con el medio ambiente como los humedales construidos. En particular, se cuantificó la capacidad de remoción de un set de contaminantes utilizando humedales construidos HSSF con medios de soporte alternativos como la caliza y zeolita. El set de contaminantes incluye metales, metaloides, cationes y aniones. Además, se entregó una estimación de la pérdida de agua del sistema por ET mientras se encuentra en operación.



# Bibliografía

- APHA-AWWA-WEF (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association, Washington, DC, 21 ed.
- ARMIENTA, M., MICETE, S. & FLORES-VALVERDE, E. (2009). Feasibility of arsenic removal from contaminated water using indigenous limestone. *Natural Arsenic in Groundwater of Latin America*. In: *Bundschuh, J., Bhattacharya, P.(Eds.), Arsenic in the Environment* **1**, 505–510.
- ARMIENTA, M. & SEGOVIA, N. (2008). Arsenic and fluoride in the groundwater of Mexico. *Environmental Geochemistry and Health* **30**(4), 345–353.
- ARROYO, P., ANSOLA, G. & DE MIERA, L. E. S. (2013). Effects of substrate, vegetation and flow on arsenic and zinc removal efficiency and microbial diversity in constructed wetlands. *Ecological engineering* **51**, 95–103.
- ASTM (2011). D2487-11. *Standard Practice for Classification of Soils for Engineering Purposes (Unified Soil Classification System)*, ASTM International, West Conshohocken, PA .
- ATSDR (2007). *Resumen de Salud Pública: Arsénico CAS: 7440-38-2*. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, División de Toxicología y Medicina Ambiental.
- ATSDR (2009). *La toxicidad del arsénico*. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, División de Toxicología y Medicina Ambiental.
- BISSEN, M. & FRIMMEL, F. H. (2003). Arsenic—a review. part ii: oxidation of arsenic and its removal in water treatment. *Acta hydrochimica et hydrobiologica* **31**(2), 97–107.
- BONANNO, G. & GIUDICE, R. L. (2010). Heavy metal bioaccumulation by the organs of *Phragmites australis* (common reed) and their potential use as contamination indicators. *Ecological indicators* **10**(3), 639–645.
- BUCIO, W. (2005). Intoxicación por arsina. información y presentación de un caso. *Revista Médica del Instituto Mexicano del Seguro Social* **43**(1), 57–60.

- BUDDHAWONG, S., KUSCHK, P., MATTUSCH, J., WIESSNER, A. & STOTTMEISTER, U. (2005). Removal of arsenic and zinc using different laboratory model wetland systems. *Engineering in Life Sciences* **5**(3), 247–252.
- CAROTENUTO, M., LOFRANO, G. & SHARMA, S. K. (2014). Arsenic contamination: An overview. *Heavy Metals In Water: Presence, Removal and Safety*, 86.
- CHOONG, T. S., CHUAH, T., ROBIAH, Y., KOAY, F. G. & AZNI, I. (2007). Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *Desalination* **217**(1), 139–166.
- COLMER, T. (2003). Long-distance transport of gases in plants: a perspective on internal aeration and radial oxygen loss from roots. *Plant, Cell & Environment* **26**(1), 17–36.
- CRITES, R. W., MIDDLEBROOKS, E. J. & REED, S. C. (2006). *Natural wastewater treatment systems*. CRC Press.
- DGA (2004). *Diagnóstico y clasificación de los cursos y cuerpos de agua según objetivos de calidad. Cuenca del Río Lluta*. Ministerio de Obras Públicas, Santiago, Chile.
- DGA (2008). *Evaluación preliminar de alternativas de mitigación de contaminantes en el río Lluta a partir de una caracterización de las fuentes de contaminación*. Ministerio de Obras Públicas & DICTUC S.A., Santiago, Chile.
- ENGLONER, A. I. (2009). Structure, growth dynamics and biomass of reed (*phragmites australis*)—a review. *Flora-Morphology, Distribution, Functional Ecology of Plants* **204**(5), 331–346.
- FAO (2006). *Evapotranspiración del cultivo: guías para la determinación de los requerimientos de agua de los cultivos*, vol. 56. Food & Agriculture Organization.
- FUENTEALBA, J. (2017). *Efecto de la vegetación y la carga superficial en la distribución de tiempos de retención de humedales artificiales para la remoción de arsénico*. Universidad de Chile.
- GARCIA, J., ROUSSEAU, D. P., MORATO, J., LESAGE, E., MATAMOROS, V. & BAYONA, J. M. (2010). Contaminant removal processes in subsurface-flow constructed wetlands: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **40**(7), 561–661.
- GARELICK, H. & JONES, H. (2008). Mitigating arsenic pollution. *Chemistry International*.
- GUERRA, P., GONZALEZ, C., ESCAURIAZA, C., PIZARRO, G. & PASTEN, P. (2016). Incomplete mixing in the fate and transport of arsenic at a river affected by acid drainage. *Water, Air, & Soil Pollution* **227**(3), 1–20.

- HEADLEY, T. R., DAVISON, L., HUETT, D. O. & MÜLLER, R. (2012). Evapotranspiration from subsurface horizontal flow wetlands planted with phragmites australis in sub-tropical australia. *Water research* **46**(2), 345–354.
- HENKE, K. (2009). *Arsenic: environmental chemistry, health threats and waste treatment*. John Wiley & Sons.
- HENRY, D. (2015). *Remoción de arsénico de agua contaminada utilizando zeolita y piedra caliza: Evaluación experimental de la capacidad de remoción y su potencial aplicación como medios de soporte en humedales artificiales*. Universidad de Chile.
- JAIN, C. & ALI, I. (2000). Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. *Water Research* **34**(17), 4304–4312.
- JAIN, C. & SINGH, R. (2012). Technological options for the removal of arsenic with special reference to south east asia. *Journal of Environmental Management* **107**, 1–18.
- JIMÉNEZ, G. (2013). *Caracterización de la cuenca del río San José en arica para la evaluación a nivel de perfil de un sistema de recarga artificial de acuíferos*. Master's thesis, Universidad de Chile.
- KADLEC, R. & KNIGHT, R. (1996). Treatment wetlands. crc. *Boca Raton, FL* .
- KADLEC, R. & WALLACE, S. (2008). Treatment wetlands, 2nd. *Edition. Boca Raton, CRC Press* .
- KIVAISI, A. K. (2001). The potential for constructed wetlands for wastewater treatment and reuse in developing countries: a review. *Ecological engineering* **16**(4), 545–560.
- LEE, S., KANG, S.-I., LIM, J.-L., HUH, Y. J., KIM, K.-S. & CHO, J. (2011). Evaluating controllability of pharmaceuticals and metabolites in biologically engineered processes, using corresponding octanol–water distribution coefficient. *Ecological Engineering* **37**(10), 1595–1600.
- LEIVA, E. D., DP RÁMILA, C., VARGAS, I. T., ESCAURIAZA, C. R., BONILLA, C. A., PIZARRO, G. E., REGAN, J. M. & PASTEN, P. A. (2014). Natural attenuation process via microbial oxidation of arsenic in a high andean watershed. *Science of the Total Environment* **466**, 490–502.
- LIZAMA, K. (2013). *Subsurface flow constructed wetlands for the removal of arsenic and metals from contaminated water*. Ph.D. thesis, Departament of Civil Engineering, Monash University.
- LIZAMA, K., FLETCHER, T. & SUN, G. (2011a). Enhancing the removal of arsenic, boron and heavy metals in subsurface flow constructed wetlands using different supporting media. *Water Science and Technology* **63**(11), 2612–2618.

- LIZAMA, K., FLETCHER, T. & SUN, G. (2012). The effect of substrate media on the removal of arsenic, boron and iron from an acidic wastewater in planted column reactors. *Chemical Engineering Journal* **179**, 119–130.
- LIZAMA, K., FLETCHER, T. D. & SUN, G. (2011b). Removal processes for arsenic in constructed wetlands. *Chemosphere* **84**(8), 1032–1043.
- LIZAMA, K., MCCARTHY, D. & FLETCHER, T. (2014). The influence of media type on removal of arsenic, iron and boron from acidic wastewater in horizontal flow wetland microcosms planted with phragmites australis. *Chemical Engineering Journal* **246**, 217–228.
- MANDAL, B. K. & SUZUKI, K. T. (2002). Arsenic round the world: a review. *Talanta* **58**(1), 201–235.
- MARCHAND, L., MENCH, M., JACOB, D. & OTTE, M. (2010). Metal and metalloid removal in constructed wetlands, with emphasis on the importance of plants and standardized measurements: a review. *Environmental pollution* **158**(12), 3447–3461.
- MARSHALL, G., FERRECCIO, C., YUAN, Y., BATES, M. N., STEINMAUS, C., SELVIN, S., LIAW, J. & SMITH, A. H. (2007). Fifty-year study of lung and bladder cancer mortality in chile related to arsenic in drinking water. *Journal of the national cancer institute* **99**(12), 920–928.
- MENG, X., KORFIATIS, G. P., BANG, S. & BANG, K. W. (2002). Combined effects of anions on arsenic removal by iron hydroxides. *Toxicology Letters* **133**(1), 103–111.
- MOHAN, D. & PITTMAN, C. U. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—a critical review. *Journal of hazardous materials* **142**(1), 1–53.
- MUMPTON, F. A. (1999). La roca magica: uses of natural zeolites in agriculture and industry. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **96**(7), 3463–3470.
- OATES, J. A. (2008). *Lime and limestone: chemistry and technology, production and uses*. John Wiley & Sons.
- PARKHURST, D. L., APPELO, C. *et al.* (2013). Description of input and examples for phreeqc version 3—a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *US geological survey techniques and methods, book 6*, 497.
- RAHMAN, K. Z., WIESSNER, A., KUSCHK, P., VAN AFFERDEN, M., MATTUSCH, J. & MÜLLER, R. A. (2011). Fate and distribution of arsenic in laboratory-scale subsurface horizontal-flow constructed wetlands treating an artificial wastewater. *Ecological Engineering* **37**(8), 1214–1224.

- SANHUEZA, V., KELM, U., CID, R. & LÓPEZ-ESCOBAR, L. (2004). Synthesis of zsm-5 from diatomite: a case of zeolite synthesis from a natural material. *Journal of Chemical technology and Biotechnology* **79**(7), 686–690.
- SMEDLEY, P. & KINNIBURGH, D. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied geochemistry* **17**(5), 517–568.
- SMITH, A. H., LINGAS, E. O. & RAHMAN, M. (2000). Contamination of drinking-water by arsenic in bangladesh: a public health emergency. *Bulletin of the World Health Organization* **78**(9), 1093–1103.
- VYMAZAL, J. (2009). The use constructed wetlands with horizontal sub-surface flow for various types of wastewater. *Ecological engineering* **35**(1), 1–17.
- WALLACE, S. D. & KNIGHT, R. L. (2006). *Small-scale constructed wetland treatment systems: feasibility, design criteria and O & M requirements*. IWA Publishing.
- WANG, S. & MULLIGAN, C. N. (2006). Occurrence of arsenic contamination in canada: sources, behavior and distribution. *Science of the Total Environment* **366**(2), 701–721.
- WHO (2011). *Guidelines for drinking-water quality*. World Health Organization, 4 ed.
- WILKIE, J. A. & HERING, J. G. (1996). Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **107**, 97–110.
- ZURITA, F., DEL TORO-SÁNCHEZ, C. L., GUTIERREZ-LOMELÍ, M., RODRIGUEZ-SAHAGÚN, A., CASTELLANOS-HERNANDEZ, O. A., RAMÍREZ-MARTÍNEZ, G. & WHITE, J. R. (2012). Preliminary study on the potential of arsenic removal by subsurface flow constructed mesocosms. *Ecological Engineering* **47**, 101–104.

# Anexo

# Anexo A

## Descripción de contaminantes presentes con el As en el río Azufre

### Aluminio

El Al es el elemento metálico más abundante de la corteza terrestre con un 8% del total. Las sales de Al son ampliamente utilizadas en el tratamiento de agua como coagulante para reducir los niveles de materia orgánica, turbiedad y microorganismos. En aguas naturales, la concentración de Al varía significativamente dependiendo de factores fisico-químicos y mineralógicos. En aguas con pH neutro se tiene un rango entre 0,001-0,05 *mg/L*, pero aumenta a 0,5-1 *mg/L* en condiciones más ácidas o con alta cantidad de materia orgánica. En drenaje ácido minero la concentración de Al puede alcanzar los 90 *mg/L*. El Al no se considera tóxico y si es consumido en altas concentraciones puede producir síntomas leves y de corta duración como vómitos, diarrea y úlceras en la boca y piel.

### Boro

El B es un metaloide que en aguas naturales es encontrado como ácido bórico ( $B(OH)_3$ ) y sólo para  $pH > 9$  puede presentarse como borato ( $B(OH)_4^-$ ), especie cargada negativamente. La neutralidad del ácido bórico provoca que su remoción de las aguas naturales sea más difícil (Lizama, 2013). El contenido de boro en aguas naturales es usualmente bajo (0,001-2 *mg/L*), sin embargo, puede acrecentar su concentración debido a descargas de aguas residuales que contienen detergentes con alto contenido de boro. Un caso particular de aguas naturales con alto contenido de boro son los ríos Arenales de Argentina y Lluta de Chile, donde en ambos casos las concentraciones están en un rango entre 4-26 *mg/L*. Los datos sobre toxicidad en las personas son insuficientes, sin embargo, estudios reportan que sus efectos en seres humanos se manifiestan en lesiones cutáneas, trastornos gastrointestinales y convulsiones.

## Hierro

El Fe es el segundo metal más abundante en la corteza terrestre representando cerca de un 5%. En la naturaleza es común encontrarlo en la forma de sus óxidos e hidróxidos. Es habitualmente utilizado como pigmento en pinturas y como coagulante en tratamiento de aguas. La concentración media de Fe en ríos es de  $0,7 \text{ mg/L}$ , no obstante, concentraciones mayores a  $50 \text{ mg/L}$  pueden ser encontradas en aguas subterráneas. Para los seres humanos el hierro es un elemento esencial en la nutrición y no suele presentar síntomas para concentraciones menores a  $2 \text{ mg/L}$ . Cabe destacar que los ciclos biogeoquímico del Fe y As están unidos en sistemas naturales (Lizama, 2013), por lo que es común encontrarlos juntos. Además, según el diagrama presentado en la Figura 2.7, el Fe juega un rol determinante en la remoción de As del agua en humedales construidos.

## Manganeso

El Mn es un metal que se encuentra presente en más de 100 minerales pero no es encontrado naturalmente en su estado puro. Se utiliza principalmente en la fabricación de aleaciones de acero y también como componente en varios productos como baterías, vidrios y fuegos artificiales. Los niveles de Mn en aguas superficiales típicamente están en un rango entre  $1\text{-}200 \text{ }\mu\text{g/L}$ . Las condiciones reductoras favorecen el incremento de los niveles de Mn, reportando incluso valores sobre los  $1300 \text{ }\mu\text{g/L}$  en aguas subterráneas neutras y  $9600 \text{ }\mu\text{g/L}$  en aguas subterráneas ácidas. La exposición de Mn por inhalación produce efectos neurológicos, sin embargo, la exposición por vía oral considera el Mn como uno de los elementos menos tóxicos. Existen algunos informes de casos de intoxicación de Mn por vía oral que describen un deterioro neurológico como efecto pero carecen de detalles cualitativos y cuantitativos para establecer una relación directa.

## Plomo

El Pb es un metal pesado con diversas aplicaciones en productos como baterías, soldaduras, revestimiento de cables, municiones, etc. El Pb es un elemento acumulativo que puede tener muchos efectos en la salud de los seres humanos, sobretodo en el sistema nervioso. En una intoxicación aguda los síntomas pueden ser dolores de cabeza, temblores musculares, daño renal, alucinaciones, etc., mientras que para una exposición crónica se adicionan dolores en las articulaciones, problemas gastrointestinales, insomnio, alucinaciones, enfermedades renales, entre otras. Las concentraciones típicas de Pb en ríos es  $3\text{-}30 \text{ }\mu\text{g/L}$ .



## Potasio

El  $K^+$  es un metal esencial para los humanos que se encuentra presente en todos los animales y tejidos vegetales. Tiene aplicaciones en el tratamiento de aguas duras usando el proceso de intercambio iónico para bajar las concentraciones de  $Ca^{+2}$  y  $Mg^{+2}$ . El rango de  $K^+$  en aguas crudas y tratadas varían entre  $<1-8 \text{ mg/L}$ . Es poco probable que se produzcan efectos adversos para la salud debido a su consumo. Esto porque se excreta rápidamente por la orina y grandes dosis suelen inducir vómito. Sin embargo, el aumento de exposición al potasio puede tener efectos significativos en la salud de las personas, produciendo enfermedades renales u otras afecciones como cardiopatías y diabetes.

## Sodio

El  $Na^+$  es un elemento altamente soluble que es mundialmente conocido debido a que al asociarse con el ion cloruro conforman el principal componente de la sal común. También tiene aplicaciones en las industrias de papel, química, farmacéutica, etc. En general, los suministros de agua presentan concentraciones de  $Na^+$  menores a  $20 \text{ mg/L}$ , sin embargo, se pueden encontrar niveles que exceden los  $250 \text{ mg/L}$  en algunos países. Se destaca que el  $Na^+$  puede afectar el sabor del agua a concentraciones mayores a  $200 \text{ mg/L}$ . En los seres humanos, el  $Na^+$  no es agudamente tóxico dada la eficiencia de los riñones para excretarlo. No obstante, algunos estudios indican que existe una relación directa en el alto consumo de  $Na^+$  con la hipertensión.

## Zinc

El Zn es un metal se encuentra presente en pequeñas cantidades en casi todas las rocas ígneas. Se utiliza principalmente en la producción de aleaciones y latones resistentes a la corrosión y para galvanizar productos de acero y hierro. En aguas naturales superficiales, la concentración de zinc suele ser inferior a  $10 \mu\text{g/L}$  y en aguas subterráneas entre  $10-40 \mu\text{g/L}$ . Por otro lado, la intoxicación aguda del zinc produce fiebre, náuseas, vómitos y calambres estomacales, mientras que la ingesta crónica de zinc produce una deficiencia de cobre y también erosión gástrica.

## Calcio y Magnesio

El  $Ca^{+2}$  y  $Mg^{+2}$  son importantes nutrientes en el desarrollo y cuidado de la salud humana. Se encuentran presente naturalmente en muchos minerales y su presencia en altas cantidades en el agua produce las llamadas “aguas duras”. Estas aguas no tienen efecto en la salud humana pero sí reduce la capacidad de producir espuma y cambia el sabor del agua. Las concentraciones típicas de  $Ca^{+2}$  y  $Mg^{+2}$  en aguas naturales varían entre  $1-100 \text{ mg/L}$ . Los

efectos en la salud humana están asociados a la deficiencia más que la intoxicación de estos elementos.

## Cloruro

El  $\text{Cl}^-$  es ampliamente distribuido en la naturaleza en forma de sales que compone con el  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^{+2}$ . Las aplicaciones dependen de con qué elemento se encuentra asociado el  $\text{Cl}^-$ , por ejemplo: el  $\text{NaCl}$  se utiliza en la producción de sal común y de químicos industriales como soda cáustica, mientras que el  $\text{KCl}$  se utiliza en la producción de fertilizantes. Ambas sales también son utilizadas en el control de hielo y nieve. Los niveles de  $\text{Cl}^-$  en aguas no contaminadas por lo general son menores a  $10 \text{ mg/L}$ , mientras que en acuíferos afectados por la intrusión marina los niveles reportados son entre  $5\text{-}460 \text{ mg/L}$ . No se ha observado toxicidad de cloruro en humanos. La hipertensión asociada con la ingesta de  $\text{NaCl}$  está relacionada con el  $\text{Na}^+$  y no con el  $\text{Cl}^-$ . Cabe destacar que el  $\text{Cl}^-$  puede servir como trazador del movimiento del agua, especialmente en el movimiento lento de aguas subterráneas (Kadlec & Wallace, 2008).

## Sulfato

El  $\text{SO}_4^{-2}$  se presenta naturalmente en numerosos minerales. El sulfato se utiliza en la producción de fertilizantes, productos químicos, fungicidas, jabones, etc. y también en la industria minera y maderera. Los niveles de  $\text{SO}_4^{-2}$  del agua lluvia y aguas superficiales cercanas a ciudades se correlacionan con las emisiones de dióxido de azufre desde fuentes antropogénicas. En aguas dulces, el valor típico de  $\text{SO}_4^{-2}$  es  $20 \text{ mg/L}$  mientras que en agua de mar es  $2700 \text{ mg/L}$ . Estudios indican que el consumo de  $\text{SO}_4^{-2}$  causa un efecto laxante en concentraciones de  $1000\text{-}1200 \text{ mg/L}$ , pero sin aumento de diarrea, deshidratación o pérdida de peso, por lo que no se considera un elemento tóxico.

## Anexo B

Datos en bruto sin corregir por  
evapotranspiración

Tabla B.1: Datos en bruto de primera réplica de humedal con caliza como medio de soporte

Fecha Muestreo	M01	M02	M03	M04	M05	M06	M07	M08	M09	M10	M11	M13	M15	M17
Parámetro	22-ago.	5-sep.	12-sep.	21-sep.	28-sep.	3-oct.	11-oct.	17-oct.	24-oct.	2-nov.	7-nov.	21-nov.	5-dic.	21-dic.
Unidad														
Na	363,7	390,4	354,1											
K	61,25	69,64	71,28											
Ca	1014	1117	1077,5											
Mg	140	151,8	156,67											
Fe	<	0,046	0,59				0,42						<	
B	26,46	21,36	12,61				6,89						5,33	
Al	<	<	<				<						<	
Mn	7,786	11,104	11,94				10,53						8,45	
Zn	4,422	8,108	7,81				5,81						5,4	
As	<	<	<				<						<	
Pb	<	<	<				<						<	
Cl	<	<	<				1276						<	
SO4		2030					2076							
pH	6,7	6,7	6,7	7,5	7,1	7,2	7,5	7,3	7,5				7,2	7,2
T	17,8	18,2	16,6	23,5	23,4	22,3	22,6	20,9	20,9				23,5	26,4
Eh				261,1	290	298	265	174,2	320,3				312	380
EC	6,37	6,46	6,26	6,71	6,59	6,85	7,11	5,95	6,01				6,16	5,22
Turbiedad	0,42	0,64	7,5	1,52	3,9	1,2	0,9	0,8	0,7				0,8	0,75
Alcalinidad	720	720	640	551	580	570	420	420	400				330	340
Dureza	3900	3800	3600	3450	3550	3700	3950	4150	4150				3100	4150
														3200

<: Menor al límite de detección

Tabla B.2: Datos en bruto de segunda réplica de humedal con caliza como medio de soporte

Fecha Muestreo	M01	M02	M03	M04	M05	M06	M07	M08	M09	M10	M11	M13	M15	M17
Parámetro	22-ago.	5-sep.	12-sep.	21-sep.	28-sep.	3-oct.	11-oct.	17-oct.	24-oct.	2-nov.	7-nov.	21-nov.	5-dic.	21-dic.
<b>Unidad</b>														
Na	368,07	382,9	330,75											
K	64,49	71,43	69,72											
Ca	808	1201	1124,5											
Mg	144,5	151,42	153,57											
Fe	18,022	10,79	28,02				3,28				0,16		0,3	
B	26,8	21,96	11,33				6,31				4,58		5,49	
Al	< 0,054	<	<				<				<		<	
Mn	9,322	12,678	13,084				9,74				7,68		8,84	
Zn	<	<	0,042				<				0,01		<	
As	<	<	<				<				<		<	
Pb	<	<	<				<				<		<	
Cl	976	1064												
SO4	1926	2222												
pH														
T	6,9	6,6	6,7	7,1	7,1	7,4	7,7	7,4	7,4	7,8	7,8	7,6	7,3	7,2
Eh	16,9	18,2	17,4	23,7	23,4	22,1	22,3	20,6	20,6	23,7	25,5	23,3	22,9	25,8
EC	6,65	6,64	6,22	225	240	285	248	155	271	283,3	251,8	270,1	311,6	365
Turbiedad	<i>mS/cm2</i>			6,21	6,24	6,52	6,67	5,84	5,87	6,2	5,98	5,78	6,03	5,71
Alcalinidad	<i>UNT</i>	270	56	137	33	37	27	33	3,5	3	3,1	3,9	3,6	4,9
Dureza	<i>mg CaCO3/L</i>	720	710	650	519	610	470	410	3500	3600	2900	370	370	3250
	<i>mg CaCO3/L</i>	3400	3875	3650	3250	3413	3300	3900	3500	3400	2900	2925	3500	3250

<: Menor al límite de detección

Tabla B.3: Datos en bruto de tercera réplica de humedal con caliza como medio de soporte

Fecha Muestreo	M01	M02	M03	M04	M05	M06	M07	M08	M09	M10	M11	M13	M15	M17
Parámetro	22-ago.	5-sep.	12-sep.	21-sep.	28-sep.	3-oct.	11-oct.	17-oct.	24-oct.	2-nov.	7-nov.	21-nov.	5-dic.	21-dic.
	Unidad													
Na	367,7	378,92	337,72											
K	58,7	67,37	69,05											
Ca	1056,5	1109,5	1079											
Mg	141,2	149,57	152,42											
Fe	0,03	1,038	14,914				0,69							
B	25,64	23,32	11,62				6,84							
Al	<	<	<				<							
Mn	8,518	12,408	11,716				11,38							
Zn	5,02	9,348	7,992				6,08							
As	<	<	<				<							
Pb	<	<	<				<							
Cl	<	<	<				<							
SO4		1064	1084											
pH		2064	1799											
T	6,9	6,6	6,7	7,2	7,3	7,4	7,6	7,5	7,5	7,8	7,7	7,6	7,3	7,3
Eh	17,6	18,2	16,9	23,6	22,7	21,5	22,5	20,8	20,8	23,1	25,5	22,9	22,8	25,8
EC				285	267	295	290	185	288,7	292,9	251,8	292,3	321,9	333,9
Turbiedad				6,54	6,47	6,78	7,07	5,93	5,69	6,61	6,51	6,13	5,7	5,08
Alcalinidad				26	49	7,1	3,7	0,8	0,6	0,85	1	0,59	0,65	0,48
Dureza				570	535	560	430	430	420	390	380	380	410	3200
				3300	3275	3425	3300	4450	3425	3350	3200	3125	3650	3200

<: Menor al límite de detección

Tabla B.4: Datos en bruto de primera réplica de humedal con zeolita como medio de soporte

Fecha Muestreo	M01	M02	M03	M04	M05	M06	M07	M08	M09	M10	M11	M13	M15	M17
Parámetro	22-ago.	5-sep.	12-sep.	21-sep.	28-sep.	3-oct.	11-oct.	17-oct.	24-oct.	2-nov.	7-nov.	21-nov.	5-dic.	21-dic.
	Unidad													
Na	116,97	229,825	268,55											
K	4,266	8,848	9,194											
Ca	1102,5	889	964,5											
Mg	158,37	216,575	175,5											
Fe	<	<	0,176										0,13	
B	23,04	25,84	12,37										6,47	5,83
Al	<	1,884	142,32										98,66	54,83
Mn	0,02	25,29	20,35										14,52	11,25
Zn	<	13,798	9,53										6,34	5,73
As	<	<	<										<	<
Pb	<	0,2	<										<	<
Cl		1021												
SO4		2755												
pH	7,3	6,2	3,9	3,9	3,7						4		4,1	4
T	17,3	18,4	18,7	23,3	22,7						25		22,6	25,8
Eh														
EC	5,65	6,09	5,92	380	374,1						367,4		385,2	382
Turbiedad	UNT	9	1,46	5,94	5,95						5,97		5,86	5,72
Alcalinidad	mg CaCO3/L	90		1,31	5,35						0,62		0,67	0,5
Dureza	mg CaCO3/L	3900	3150	3300	3025						1950		4250	3750

<: Menor al límite de detección

Tabla B.5: Datos en bruto de segunda réplica de humedal con zeolita como medio de soporte

Fecha Muestreo	M01	M02	M03	M04	M05	M06	M07	M08	M09	M10	M11	M13	M15	M17
Parámetro	22-ago.	5-sep.	12-sep.	21-sep.	28-sep.	3-oct.	11-oct.	17-oct.	24-oct.	2-nov.	7-nov.	21-nov.	5-dic.	21-dic.
	Unidad													
Na	81,6	101,14					196,5							
K	2,796	3,43					5,66							
Ca	964,5	1012					884							
Mg	195,2	218,8					183							
Fe	<	<					0,71				0,07		1	
B	22,9	21,5					6,82				5,08		5,04	
Al	<	<					73,44				50,59		56,64	
Mn	0,024	15,786					11,14				13,43		20,8	
Zn	<	7,196					5,09				5,27		14,87	
As	<	<					<				<		<	
Pb	<	<					<				<		<	
Cl	985	1038					1143							
SO4	2307	2732					2339							
pH	7,2	6,2					4,2	4,1	4,2	4,1	4,1	4,2	4	
T	17,4	17,5					22,1	22,1	21,2	22,6	24,7	22,9	22,9	
Eh							386,5	375	355,2	369,1	366,6	396,7	369,1	
EC	5,25	5,96					5,94	6,18	5,37	5,84	5,72	5,55	5,34	
Turbiedad	UNT	3,2					1,83	3,5	1,2	1,04	0,6	1,3	0,64	
Alcalinidad	mg CaCO3/L	70												
Dureza	mg CaCO3/L	3500					3818	3400	3350	3400	3350	3000	3550	

<: Menor al límite de detección



Tabla B.6: Datos en bruto de tercera réplica de humedal con zeolita como medio de soporte

Fecha Muestreo	M01	M02	M03	M04	M05	M06	M07	M08	M09	M10	M11	M13	M15	M17
Parámetro	22-ago.	5-sep.	12-sep.	21-sep.	28-sep.	3-oct.	11-oct.	17-oct.	24-oct.	2-nov.	7-nov.	21-nov.	5-dic.	21-dic.
	Unidad													
Na	53,69	73,83	110,05				243							
K	2,483	3,208	5,938				7,72							
Ca	1194	1115,5	986				893							
Mg	153,8	190,96	177,95				211							
Fe	<	<	<				0,63				0,08		0,32	
B	16,22	21,26	13,2				9,21				5,97		5,57	
Al	<	<	3,488				104,5				48,91		137,78	
Mn	0,218	7,266	8,758				16,44				24,25		21,9	
Zn	<	2,918	3,818				5,72				12,57		15,45	
As	<	<	<				<				<		<	
Pb	<	<	<				<				<		<	
Cl	<	1011	1001				<				<		<	
SO4		2398	1939											
pH	7	6,5	5	4,1	3,9	3,9	3,9	4,2	4,1	4,1	4	4	3,8	3,9
T	17,7	17,8	19,3	23,7	22,4	21,5	22,2	20,2	22,8	22,8	24,9	22,8	22,6	24,7
Eh				383	381,4	415	370	390	361,5	370,3	360,4	383,6	367,7	375,9
EC				5,86	5,77	6,28	6,69	5,48	5,68	6,21	6,24	6,05	5,89	6,13
Turbiedad				1,6	1,2	0,68	1,13	2	0,65	0,6	0,65	0,7	0,75	0,9
Alcalinidad				<i>mg CaCO3/L</i>										
Dureza				<i>mg CaCO3/L</i>	3800	3250	3750	4300	3575	3425	3200	3000	3200	2850

<: Menor al límite de detección

Tabla B.7: Datos en bruto de primera réplica de celda de control con caliza como medio de soporte

Fecha Muestreo	M01	M02	M03	M04	M05	M06	M07	M08	M09	M10	M11	M13	M15	M17
Parámetro	22-ago.	5-sep.	12-sep.	21-sep.	28-sep.	3-oct.	11-oct.	17-oct.	24-oct.	2-nov.	7-nov.	21-nov.	5-dic.	21-dic.
<b>Unidad</b>														
Na	366,05	405,5												
K	57,84	73,3												
Ca	1427	1133												
Mg	140,7	158,85												
Fe	1,718	2,71					1,07							
B	24,46	21,72					7,74							
Al	<	<					<							
Mn	7,17	10,446					11,08							
Zn	1,16	6,435					5,83							
As	<	<					<							
Pb	<	<					<							
Cl							1320							
SO4							2090							
pH	6,7	6,5					2082							
T	17,2	18,1					7,8	7,4	7,5					7,5
Eh							22,1	20,7	20,7					25,4
EC							327	270	275,8					316,4
Turbiedad							5,6	6,06	5,96					4,67
Alcalinidad							1,79	1,1	1,17					1
Dureza							3	420	380					2900
							3600	4400	3350					
							3575	4400	3350					

<: Menor al límite de detección

Tabla B.8: Datos en bruto de segunda réplica de celda de control con caliza como medio de soporte

Fecha Muestreo	M01	M02	M03	M04	M05	M06	M07	M08	M09	M10	M11	M13	M15	M17
Parámetro	22-ago.	5-sep.	12-sep.	21-sep.	28-sep.	3-oct.	11-oct.	17-oct.	24-oct.	2-nov.	7-nov.	21-nov.	5-dic.	21-dic.
Unidad														
Na	370,6	376,32	344,9											
K	63,67	70,455	72,14											
Ca	1087,5	1179	1108											
Mg	147,3	151	157,25											
Fe	<	<	<				0,67						<	
B	26,396	19,764	11,02				6,55				5,04		5,04	
Al	<	<	<				<				<		<	
Mn	9,506	10,722	9,846				9,64				8,46		10,73	
Zn	5,576	7,852	6,742				5,75				4,79		9,25	
As	<	<	<				<				<		<	
Pb	0,188	<	<				<				<		<	
Cl	1006	1085												
SO4	2782	2194												
pH	6,8	6,6	6,7	6,8	7,1	7,2	7,6	7,3	7,5	7,8	7,5	7,4	7,3	7,5
T	17,7	16,9	17,7	22,6	22,4	21,6	22,1	20	20	22,3	25	23,2	22,8	25,4
Eh				350	310	325	270	280	297,3	283,7	265	304	319,5	318
EC	6,67	6,53	6,32	6,23	6,36	6,68	6,88	5,85	5,91	6,39	6,27	5,99	5,63	5,74
Turbiedad	0,52	0,7	0,6	0,82	1,1	0,76	1,1	1,5	0,74	1,1	1,62	1,6	1,28	0,9
Alcalinidad	740	680	640	575	619	640	430	430	380	380	370	360	380	3200
Dureza	4250	3500	3550	3200	3325	3400	3750	4650	3425	3325	3150	3050	3350	3200

<: Menor al límite de detección

Tabla B.9: Datos en bruto de tercera réplica de celda de control con caliza como medio de soporte

Fecha Muestreo	M01	M02	M03	M04	M05	M06	M07	M08	M09	M10	M11	M13	M15	M17
Parámetro	22-ago.	5-sep.	12-sep.	21-sep.	28-sep.	3-oct.	11-oct.	17-oct.	24-oct.	2-nov.	7-nov.	21-nov.	5-dic.	21-dic.
	Unidad													
Na	353,9	385,3	350,42											
K	52,73	70,05	73,89											
Ca	1079	1040,5	1032											
Mg	126,1	150,12	156,17											
Fe	<	<	<				1,41							
B	24,18	24,58	12,01				6,45							
Al	<	<	<				<							
Mn	8,202	11,75	12,801				11,33							
Zn	4,922	5,41	9,445				7,3							
As	<	0,007	<				<							
Pb	<	<	<				<							
Cl	<	1077	1131				<							
SO4	<	1865	1661				<							
pH	6,9	6,4	6,6											
T	17,4	17	18,7											
Eh														
EC														
Turbiedad														
Alcalinidad														
Dureza														

<: Menor al límite de detección

Tabla B.10: Datos en bruto de primera réplica de celda de control con zeolita como medio de soporte

Fecha Muestreo	M01	M02	M03	M04	M05	M06	M07	M08	M09	M10	M11	M13	M15	M17
Parámetro	22-ago.	5-sep.	12-sep.	21-sep.	28-sep.	3-oct.	11-oct.	17-oct.	24-oct.	2-nov.	7-nov.	21-nov.	5-dic.	21-dic.
	Unidad													
Na	184,07	247,4	280,82				272,1							
K	5,888	8,306	7,602				8,08							
Ca	1219	1167,5	1089				939							
Mg	148,9	163,17	176,35				201							
Fe	<	<	<				0,22				0,03		0,12	
B	18,8	24,44	12,43				7,09				5,07		5,07	
Al	<	<	<				7,78				38,74		114,86	
Mn	0,012	5,956	8,682				12,98				15,22		16,13	
Zn	<	0,8	2,824				6,23				8,61		13,23	
As	<	<	<				<				<		<	
Pb	0,08	<	<				<				<		<	
Cl		1033					1212							
SO4		2524					2343							
pH	7,1	7	6,8	7,1		6,1	4,7	4,7	4,4	4,2	4,1	4,1	3,9	3,9
T	18,5	17	17,4	21,6		21,3	22,2	19,3	19,3	21,6	24,2	22,8	22,6	24,8
Eh				300		370	360	260	382,3	415,7	332,4	396	386,5	431
EC	5,55	5,86	6	5,92		5,2	6,49	5,6	5,5	5,81	5,82	5,78	5,43	5,61
Turbiedad	0,82	0,98	1,3	2,1		2,6	4,9	15,1	1,4	1,35	0,8	1,3	0,88	0,7
Alcalinidad	110	70	60	70		40								
Dureza	3750	3925	2650	3400		3000	3450	4450	3225	3075	3075	2975	3200	2650

<: Menor al límite de detección

Tabla B.11: Datos en bruto de segunda réplica de celda de control con zeolita como medio de soporte

Fecha Muestreo	M01	M02	M03	M04	M05	M06	M07	M08	M09	M10	M11	M13	M15	M17
Parámetro	22-ago.	5-sep.	12-sep.	21-sep.	28-sep.	3-oct.	11-oct.	17-oct.	24-oct.	2-nov.	7-nov.	21-nov.	5-dic.	21-dic.
	Unidad													
Na	102,6													
K	3,774													
Ca	906,5													
Mg	175,4													
Fe	<													
B	11,65													
Al	<													
Mn	0,156													
Zn	0,084													
As	<													
Pb	0,086													
Cl	734													
SO4	2679													
pH	7													
T	18,4													
Eh								4,4	4,6					
EC							6,2			21				
Turbiedad							321,5	412	346,1					
Alcalinidad							5,86	5,35	5,62					
Dureza							4,9	3,8	1,27					
							20							
							3200	4300	3550					

<: Menor al límite de detección

Tabla B.12: Datos en bruto de tercera réplica de celda de control con zeolita como medio de soporte

Fecha Muestreo	M01	M02	M03	M04	M05	M06	M07	M08	M09	M10	M11	M13	M15	M17
Parámetro	22-ago.	5-sep.	12-sep.	21-sep.	28-sep.	3-oct.	11-oct.	17-oct.	24-oct.	2-nov.	7-nov.	21-nov.	5-dic.	21-dic.
	Unidad													
Na	81,04	71,72	99,7				197,3							
K	3,306	3,386	5,106				6,32							
Ca	1195,5	1167,5	1257				894							
Mg	205,1	206,57	219,9				217							
Fe	<	0,064	<				0,3				0,12		0,11	
B	18,192	23,32	12,7				8,95				6,45		5,2	
Al	<	<	<				97				77,28		60,75	
Mn	0,01	3,914	16,4				13,42				23,47		22,19	
Zn	<	0,02	3,348				6,28				11,63		13,15	
As	<	<	<				<				<		<	
Pb	<	0,072	<				<				<		<	
Cl	<	1042	1069											
SO4	<	2674	2417											
pH	7,1	6,7	6,7	7	4,2	4,1	4	4,1	4	4	3,9	4	4	3,9
T	18,6	17,8	18,4	21	21,6	21,6	22,4	19,5	19,5	21,4	24	23,1	22,3	24,4
Eh				300,3	387,5	405	370	386	375	388,6	354,1	379,3	387,7	405,8
EC	5,41	5,78	5,93	5,76	6,06	6,31	6,64	5,73	5,49	6,03	6,25	6,48	5,67	5,44
Turbiedad	UNT	0,64	0,83	1,07	10,2	2,1	3,8	1,45	0,83	0,9	0,65	2,8	0,98	1
Alcalinidad	mg CaCO3/L	110	90	85										
Dureza	mg CaCO3/L	3950	4300	3300	3000	3600	3400	4000	3050	3250	3250	3175	3650	2900

<: Menor al límite de detección

Tabla B.13: Datos en bruto del agua ácida afluente al sistema

Fecha Muestreo	AA01	AA02	AA03	AA04	AA05	AA06	AA07	AA08	AA09	AA10	AA11	AA12	AA13	AA14	AA15	AA16	AA17	AA18	AA19	
Parametro	5-agosto	25-agosto	5-sep.	12-sep.	21-sep.	30-sep.	3-oct.	11-oct.	17-oct.	24-oct.	2-nov.	7-nov.	14-nov.	21-nov.	28-nov.	5-dic.	12-dic.	19-dic.	26-dic.	
Na	378	382,7	321,3	365,8	368,5		334,8	341												
K	72,8	72,34	72,39	71,37	72,4		70,45	37,84												
Ca	305	296,5	326,8	324,6	288,1		271	256,7												
Mg	131	130,5	132,6	130,9	131,6		123	124,4												
Fe	120	116,7	120,2	119,1	114,5		70,8	68,07	61	65,05	60,43	70,98	70,98	63,08	63,08	53,33	53,33	49,97	49,97	
B	30	21,84	9,726	10,332	10,09		3,58	3,45	3,67	3,54	3,62	4,25	4,25	4,27	4,27	4,28	4,28	3,86	3,86	
Al	61,5	60,94	61,2	59,49	66,01		59	63,52	56,55	56,85	52,2	52,3	52,3	57,77	57,77	58,6	58,6	64,25	64,25	
Mn	12,5	12,54	14,21	13,61	13,23		10,86	10,43	10,54	10,44	10,37	11,29	11,29	11,41	11,41	11,4	11,4	10,49	10,49	
Zn	12,6	12,516	14,474	13,962	14,29		10,98	10,43	10,41	10,26	10,18	13,02	13,02	13,5	13,5	12,81	12,81	12,04	12,04	
As	5,29	3,492	4,026	3,94	3,46		1,72	1,75	1,85	1,88	1,87	2,16	2,16	2,2	2,2	2,22	2,22	2,07	2,07	
Pb	1,38	0,71	1,682	1,334	1,15		0,99	0,86	0,85	0,85	0,71	0,79	0,79	0,94	0,94	1,03	1,03	0,89	0,89	
Cl	1124	1101	1101	1032	1074		983	964												
SO4	5081	3679	3411	3175	3294		2213	2128												
pH	1,3	1,7	1,7	1,7	1,4		1,3	1,7	1,8	1,9	1,9	2	1,9	2	2	2	2	2	2	2
T	15,4	20,2	19,6	19,8	21,8		13,2	21,5	22,8	19,9	21,9	23,6	22,5	22,9	23,7	22,7	22,7	19,9	20,4	
Elh																				
EC	17,88	14,89	14,83	14,67	14,51		678	635,2	678	619,6	642,9	625,5	617,8	690,2	631,2	668,5	642,6	637,5	666,3	
Turbiedad	1,66	1,7	0,77	0,55	0,83		0,9	0,9	0,72	1,02	0,6	0,8	0,8	1	1,05	1	0,9	1,6	1,38	
Alcalinidad																				
Dureza	1450	1500	1550	1675	1425		1500	1450	1600	1750	1450	1850	1400	1350	1650	1800	1450	1700	1350	



## Anexo C

# Estimación $ET_o$ - Método FAO Penman-Monteith

La ecuación C.1 presenta el método FAO Penman-Monteith para calcular la  $ET_o$ .

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

Donde,

$ET_o$ : Evapotranspiración de referencia [ $mm/d$ ].

$R_n$ : Radiación neta en la superficie del cultivo [ $MJ/m^2 d$ ].

$G$ : Flujo de calor del suelo [ $MJ/m^2 d$ ].

$T$ : Temperatura media del aire [ $^{\circ}C$ ].

$u_2$ : Velocidad del viento a 2 m de altura [ $m/s$ ].

$e_s$ : Presión de vapor de saturación [ $kPa$ ].

$e_a$ : Presión real de vapor [ $kPa$ ].

$\Delta$ : Pendiente de la curva de presión de vapor [ $kPa/^{\circ}C$ ].

$\gamma$ : Constante psicrométrica [ $kPa/^{\circ}C$ ].

A continuación se presenta cómo se calcula cada término anterior:

## Radiación neta $R_n$

La radiación neta se calcula mediante:

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

Donde,

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

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

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

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

Donde,

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

$R_s$ : Radiación solar [ $MJ/m^2 d$ ].

La radiación solar:

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

Donde,

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

$T_{max}$ : Temperatura máxima absoluta durante el periodo de 24 horas [ $^{\circ}K$ ].

$T_{min}$ : Temperatura mínima absoluta durante el periodo de 24 horas [ $^{\circ}K$ ].

$R_a$ : Radiación extraterrestre [ $MJ/m^2 d$ ].

y la radiación extraterrestre mediante:

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

Donde,

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

$d_r$ : Distancia relativa inversa Tierra-Sol [-].

$\omega_s$ : Ángulo de radiación a la puesta del sol [ $rad$ ].

$\varphi$ : Latitud [ $rad$ ].  $\varphi = -33,4^\circ$  para Santiago de Chile.

$\delta$ : Declinación solar [ $rad$ ].

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

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

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

Donde,

**J**: Número del día en el año entre 1 (1 de enero) y 365 (31 de diciembre).

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

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

Donde,

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

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

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

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

Donde,

**z**: Elevación sobre el nivel del mar [ $m$ ].

## Flujo de calor del suelo G

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

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

## Temperatura media del aire $T$

La temperatura media del aire se estima mediante:

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

## Velocidad del viento $u_2$

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

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

Donde,

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

$z$ : Altura de medición sobre la superficie [ $m$ ].

## Presión de vapor de saturación $e_s$

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

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

Donde,

$T$ : Temperatura del aire [ $^{\circ}C$ ].

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

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

## Presión real de vapor $e_a$

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

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

Donde,

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

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

$HR_{max}$ : Humedad relativa máxima [%].

$HR_{min}$ : Humedad relativa mínima [%].

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

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

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

Donde,

$T$ : Temperatura del aire [ $^{\circ}C$ ].

## Constante psicrométrica $\gamma$

La constante psicrométrica se calcula mediante:

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

Donde,

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

$P$ : Presión atmosférica [ $kPa$ ].

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

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

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

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

Donde,

**z:** Elevación sobre el nivel del mar [*m*].