



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

**PROCESO DE REMOCIÓN Y DE  
ESTABILIZACIÓN/SOLIDIFICACIÓN DE RESIDUOS  
ARSENICALES LÍQUIDOS PROVENIENTES DEL PROCESO DE  
FOTO-OXIDACIÓN DE SOLARSENIC**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

FERNANDO ENRIQUE ARAYA CUELLO

PROFESOR GUÍA:

FRANCISCO GRACIA CAROCA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

ANDREINA GARCÍA GONZALEZ

MELANIE COLET LAGRILLE

SANTIAGO DE CHILE

2017

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR  
AL TÍTULO DE: Ingeniero Civil Químico  
POR: Fernando Araya Cuello  
FECHA: 18/12/2017  
PROFESOR GUÍA: FRANCISCO GRACIA

## **PROCESO DE REMOCIÓN Y DE ESTABILIZACIÓN/SOLIDIFICACIÓN DE RESIDUOS ARSENICALES LÍQUIDOS PROVENIENTES DEL PROCESO DE FOTO-OXIDACIÓN DE SOLARSENIC**

Solarsenic es un proyecto capaz de remover y foto-oxidar el arsénico del agua. Sin embargo, este proyecto aún no aborda cómo disponer del residuo que genera.

En esta tesis se busca dar respuesta a esta inquietud, para ello propone definir un protocolo optimizado de estabilización y solidificación de residuos arsenicales líquidos que cumplan con el D.90, D.46 y D.S. 148.

La propuesta consta de dos etapas, en la primera se toma una imitación del residuo de Solarsenic, 25[ppm] de As y 0.5[M] de  $NaOH$ , y se somete a una coagulación/floculación con el objetivo de obtener un concentrado. En el proceso en el cual se evalúa el uso de dos candidatos, el sulfato de hierro y la cal viva. Además, se determinan las condiciones de operación óptimas para el proceso, tiempo de agitación, velocidad de agitación, tiempo de decantación, pH y razón molar en cada caso.

El concentrado generado entra en una segunda etapa, un proceso de estabilización/solidificación, en el cual se utiliza cemento, cal y arena para formar una matriz que impida que el arsénico lixivie. En esta sección, se analiza la composición de la matriz y el efecto que tiene cada componente en el encapsulamiento.

Para medir el arsénico de sólidos y líquidos, se elaboró un mecanismo de medición indirecto el cual crea un complejo con el arsénico capaz de adsorber rayos UV a 890[nm].

Ambos candidatos de la coagulación/floculación lograr remover más del 97% de arsénico del residuo y dejarlo en un concentrado, sin embargo, el tratamiento que utiliza hierro alcanza una mejor remoción y formar un compuesto estable en el tiempo, situación que no se observa con la cal.

En la etapa de estabilización/solidificación, todas recetas de las matrices propuestas alcanzan excelentes resultados, ninguna se considerada como tóxica o peligrosa bajo los decretos antes señalados.

Utilizando las técnicas descritas, es posible disponer del residuo en forma segura, sin la necesidad de que vaya a un relleno sanitario, por otro lado, esta tecnología queda propuesta para hacer mejoras en otros tipos de labores, tales como la construcción.

## Dedicatoria

Siempre vi mi memoria como un evento futuro que nunca llegaría, se veía tan lejano. Pero ya llegó, es más terminé la terminé. No hubiese podido llegar al fin de esta carrera si no fuera por mi madre y amigos que siempre estuvieron ahí.

Mi “*mami*” desde siempre preocupada por mí y mi salud cuando era pequeño y asmático. Ella literalmente me enseñó todo, desde tomar la cuchara hasta resolver integrales triples. Siempre recordaré mi época de “*mechón*”, cuando ella al llegar del trabajo no alcanzaba ni a sacarse la cartera y me ayudaba con cálculo y álgebra.

Panchito, gracias por ser ese amigo fiel con el que siempre puedo contar para todo, innumerables historias, en la “chancha”, en el colegio donde estaba tu antiguo yo “Américo”, fiestas y muchas infidencias que jamás diré.

Pau, si sé que fue una tontera y que me olvide de eso, pero siempre recordare cuando no tenía qué comer y me cruzaste cositas para cocinar, te estaré eternamente agradecido. Has estado siempre para mí, igual que el roro.

Maquita, quien hubiese creído que luego de tu periodo oscuro volviéramos a ser amigos, vendito terremoto que nos volvió a unir. Gracias por ser una sonrisa siempre en mi vida.

Ana, me apoyaste en el más duro momento de mi vida, me has dado fuerza para seguir adelante y ser un profesional. Si no hubiese sido por algo tan horrible como taller jamás te hubiese conocido, doy gracias por ello.

Amanda, llegaste a mi vida en el momento menos esperado, pero eres la razón de cada paso que doy, todo lo que hago incluida esta memoria, está pensado en tu bienestar. Eres la razón de mi existir y nunca te defraudaré. Eres el motor, que por más cansado que esté me ayudas a avanzar.

Mami ana y tata, son la familia adoptiva que me mandó el destino y mi peor desafío en el verano para no engordar infinitamente. Gracias por todo el cariño que me han dado.

Chito, tío Cristián y Tamara, son mis ángeles en el cielo, a pesar de que no están hoy en día, fueron pilares fundamentales en mi vida y aunque fue poco el tiempo que estuve con ustedes siempre los recordare.

## Agradecimientos

Quiero agradecer a Andreina por darme la oportunidad y confianza de abrirme las puertas y trabajar con ella.

Al “profe pancho” por apoyarme con esta memoria y solucionar mis problemas administrativos

A Gina, por ser la mejor secretaria docente, por siempre ser una vía que solucionara hasta el más extraño de mis problemas estudiantiles y por esos desayunos con pastelitos.

A Vivi, por no sólo se la jefa de laboratorio más “buena onda”, sino que la menos mundana. Gracias por apoyarme con la tesis, tanto laboral como emocionalmente, y sé que cada reto que recibí estaba bien merecido y me ayudó a crecer.

# Tabla de contenido

|          |   |    |
|----------|---|----|
| 1.       | Introducción .....  | 1  |
| 1.1.     | Antecedentes generales .....  | 1  |
| 1.1.1.   | Arsénico y sus propiedades fisicoquímicas.....                                | 1  |
| 1.1.2.   | Toxicidad del Arsénico .....  | 2  |
| 1.1.3.   | Fuentes de exposición a arsénico .....  | 4  |
| 1.1.4.   | Usos de arsénico.....   | 5  |
| 1.1.5.   | Arsénico en la naturaleza .....   | 6  |
| 1.1.6.   | Arsénico en la industria.....   | 7  |
| 1.1.7.   | Concentraciones de arsénico permitidas y su medición .....                    | 7  |
| 1.2.     | Proyecto Solarsenic .....   | 8  |
| 1.3.     | Planteamiento del problema .....  | 9  |
| 1.4.     | Motivación del proyecto.....  | 10 |
| 2.       | Objetivos y limitaciones.....   | 11 |
| 2.1.     | Objetivo general .....  | 11 |
| 2.2.     | Objetivos específicos.....  | 11 |
| 2.3.     | Limitaciones .....  | 11 |
| 3.       | Marco Teórico.....  | 12 |
| 3.1.     | Técnicas de remoción de arsénico.....   | 12 |
| 3.1.1.   | Oxidación y Reducción .....   | 12 |
| 3.1.2.   | Precipitación.....  | 12 |
| 3.1.3.   | Coagulación y floculación.....  | 13 |
| 3.1.3.1. | Antecedentes obtenidos del proceso de coagulación/floculación con hierro .... | 13 |
| 3.1.4.   | Ablandamiento con cal.....  | 17 |
| 3.1.5.   | Adsorción y precipitación .....   | 18 |
| 3.1.6.   | Procesos de membrana .....  | 18 |
| 3.1.7.   | Foto-oxidación .....  | 19 |
| 3.1.8.   | Electrocoagulación .....  | 19 |
| 3.2.     | Técnicas de estabilización de residuos arsenicales .....                      | 20 |
| 3.2.1.   | Dilución y disposición en un Landfill .....                                   | 21 |
| 3.2.2.   | Volatilización .....  | 21 |
| 3.2.3.   | Métodos Biológicos.....   | 21 |

|          |  |    |
|----------|--|----|
| 3.2.4.   | Estabilización y solidificación.....   | 21 |
| 3.2.4.1. | Definición del método.....   | 21 |
| 3.2.4.2. | Antecedentes obtenidos con el proceso de Estabilización y Solidificación (S/S)<br>23 |    |
| 3.3.     | Tipos de Morteros .....  | 24 |
| 3.3.1.   | Morteros de cal.....   | 25 |
| 3.3.2.   | Morteros de cemento.....   | 26 |
| 3.3.3.   | Morteros mixtos .....  | 26 |
| 3.4.     | Medición de arsénico en sólidos (TCLP).....  | 27 |
| 4.       | Materiales y metodología.....  | 29 |
| 4.1.     | Descripción del proyecto.....  | 29 |
| 4.1.1.   | Coagulación/Floculación.....   | 30 |
| 4.1.2.   | Estabilización/Solidificación.....   | 30 |
| 4.1.3.   | Medición de arsénico .....   | 31 |
| 4.2.     | Condiciones de seguridad y EPP.....  | 31 |
| 4.3.     | Reactivos .....  | 31 |
| 4.4.     | Materiales.....  | 32 |
| 4.5.     | Coagulación/Floculación.....   | 32 |
| 4.5.1.   | Protocolo con Hierro (II).....   | 33 |
| 4.5.2.   | Protocolo con Cal viva .....   | 34 |
| 4.5.2.1. | Pureza de la cal viva.....   | 34 |
| 4.5.2.2. | Desarrollo del protocolo con cal .....   | 35 |
| 4.6.     | Densidad aparente de los reactivos .....   | 36 |
| 4.7.     | Estabilización y solidificación (S/S) .....  | 37 |
| 4.8.     | Medición de arsénico .....   | 38 |
| 4.8.1.   | Protocolo de medición de arsénico en líquidos por método colorimétrico .....         | 39 |
| 4.8.2.   | Protocolo de medición de arsénico en sólidos mediante método colorimétrico.....      | 40 |
| 4.8.3.   | Efecto de las condiciones del medio en la medición de As.....                        | 41 |
| 4.8.4.   | Curvas de calibración .....  | 42 |
| 4.8.4.1. | Agua como solvente .....   | 42 |
| 4.8.4.2. | Extracto solución lixivante de una matriz blanco como solvente .....                 | 42 |
| 4.8.5.   | Validez del método colorimétrico .....   | 43 |
| 5.       | Resultados y discusión .....   | 44 |

|          |  |    |
|----------|--|----|
| 5.1.     | Coagulación/Floculación.....   | 44 |
| 5.1.1.   | Protocolo con Hierro .....   | 44 |
| 5.1.1.1. | pH Inicial.....  | 44 |
| 5.1.1.2. | Tiempo de agitación .....  | 45 |
| 5.1.1.3. | Velocidad de agitación.....  | 46 |
| 5.1.1.4. | Tiempo de decantación.....   | 47 |
| 5.1.1.5. | Razón Molar.....   | 49 |
| 5.1.1.6. | Condiciones de operación óptimas en la floculación con hierro.....   | 50 |
| 5.1.2.   | Protocolo con cal.....   | 51 |
| 5.1.2.1. | Pureza de la cal viva.....   | 51 |
| 5.1.2.2. | Tiempo de agitación .....  | 51 |
| 5.1.2.3. | Velocidad de agitación.....  | 52 |
| 5.1.2.4. | pH inicial .....   | 53 |
| 5.1.2.5. | Tiempo de decantación.....   | 54 |
| 5.1.2.6. | Razón molar .....  | 55 |
| 5.1.2.7. | Condiciones de operación óptimas en la floculación con cal viva..... | 56 |
| 5.1.3.   | Comparación de procedimientos .....                                  | 57 |
| 5.2.     | Densidad aparente de las materias primas.....                        | 59 |
| 5.3.     | Estabilización y Solidificación.....                                 | 60 |
| 5.3.1.   | Concentrado hecho con el protocolo de hierro.....                    | 60 |
| 5.3.2.   | Concentrado hecho con el protocolo de cal.....                       | 63 |
| 5.3.3.   | Análisis general de las matrices de encapsulamiento.....             | 64 |
| 5.4.     | Medición de Arsénico .....   | 65 |
| 5.4.1.   | Efecto de las condiciones del medio en la medición de As.....        | 65 |
| 5.4.2.   | Curvas de calibración .....  | 66 |
| 5.4.2.1. | Agua como solvente .....   | 66 |
| 5.4.2.2. | Extracto de la solución lixiviante como solvente .....               | 68 |
| 5.4.3.   | Validez del método colorimétrico .....                               | 68 |
| 6.       | Conclusiones .....   | 71 |
| 6.1.     | Recomendaciones.....   | 73 |
| 7.       | Bibliografía .....   | 74 |
| 8.       | Anexos.....  | 78 |
| 8.1.     | Informe entregado por el DITUC.....                                  | 78 |

|              |  |    |
|--------------|--|----|
| 8.2.         | Efectos del arsénico en la salud.....          | 81 |
| 8.2.1.       | Tipos de Intoxicación .....                    | 81 |
| 8.2.1.1.     | Intoxicación aguda .....                       | 81 |
| 8.2.1.2.     | Intoxicación crónica .....                     | 81 |
| 8.2.2.       | Efectos del Arsénico en el cuerpo humano ..... | 81 |
| 8.2.2.1.     | Efectos gastrointestinales .....               | 81 |
| 8.2.2.2.     | Efectos hepáticos.....                         | 82 |
| 8.2.2.3.     | Efectos renales.....                           | 82 |
| 8.2.2.4.     | Efectos cardiovasculares .....                 | 82 |
| 8.2.2.5.     | Efectos neurológicos .....                     | 82 |
| 8.2.2.6.     | Efectos dérmicos .....                         | 82 |
| 8.2.2.7.     | Efectos pulmonares .....                       | 83 |
| 8.2.2.8.     | Efectos hematopoyéticos.....                   | 83 |
| 8.2.2.9.     | Efectos cancerígenos .....                     | 84 |
| 8.3.         | Morteros .....                                 | 84 |
| 8.3.1.       | Características de materias primas .....       | 84 |
| 8.3.1.1.     | La cal .....                                   | 84 |
| 8.3.1.1.1.   | Obtención de la cal.....                       | 85 |
| 8.3.1.1.2.   | Cales aéreas .....                             | 85 |
| 8.3.1.1.3.   | Cales hidráulicas .....                        | 86 |
| 8.3.1.1.4.   | Hidratación o apagado de la cal .....          | 86 |
| 8.3.1.1.5.   | Carbonatación de la cal .....                  | 87 |
| 8.3.1.2.     | El cemento.....                                | 88 |
| 8.3.1.2.1.   | Clasificación del cemento .....                | 88 |
| 8.3.1.2.1.1. | Tipos de cemento .....                         | 88 |
| 8.3.1.2.1.2. | Resistencias del cemento.....                  | 91 |
| 8.3.1.2.1.3. | Características especiales .....               | 92 |
| 8.3.1.3.     | La arena.....                                  | 92 |
| 8.4.         | Elaboración de soluciones madre .....          | 94 |
| 8.4.1.       | Solución lixivante para TCLP .....             | 94 |
| 8.4.2.       | Solución arsenical 100ppm .....                | 94 |
| 8.4.3.       | Solución arsenical 10ppm .....                 | 94 |
| 8.4.4.       | Solución arsenical 1ppm .....                  | 94 |



|            |   |    |
|------------|---|----|
| 8.4.5.     | Imitación del desecho producido por Solarsenic.....                     | 94 |
| 8.4.6.     | Extracto de solución lixivante de una matriz blanco (sin arsénico)..... | 94 |
| 8.4.7.     | Solución arsenical de 25ppm en extracto de solución lixivante.....      | 95 |
| 8.4.8.     | Solución de ácido ascórbico y yoduro de potasio al 5% p/v.....          | 95 |
| 8.4.9.     | Solución <i>HCl</i> 1[M].....   | 95 |
| 8.4.10.    | Solución <i>HCl</i> 3[M].....   | 95 |
| 8.4.11.    | Solución <i>HCl</i> 0.1M.....   | 95 |
| 8.4.12.    | Solución de Hierro (II).....  | 95 |
| 8.4.13.    | Solución de NaOH 0.5M.....  | 95 |
| 8.4.14.    | Solución de NaOH 4M.....  | 95 |
| 8.4.15.    | Soluciones de ajuste de pH.....   | 96 |
| 8.4.16.    | EDTA 0.01[N].....   | 96 |
| 8.5.       | Valores tabulados de los experimentos realizados.....                   | 96 |
| 8.5.1.     | Coagulación/floculación.....  | 96 |
| 8.5.1.1.   | Protocolo con hierro.....   | 96 |
| 8.5.1.2.   | Protocolo con cal.....  | 97 |
| 8.5.1.2.1. | Pureza de la cal.....   | 97 |
| 8.5.1.2.2. | Coagulación/floculación con cal.....                                    | 98 |

## Índice de Figuras

|  |    |
|--|----|
| Figura 1: A) Expresión normal de la PDK4 B) Represión de la proteína PDK4 debido al As [13] .....  | 3  |
| Figura 2: Fuentes arsénico en los alimentos y agua .....   | 4  |
| Figura 3: Esquema de funcionamiento de Solarsenic.....   | 9  |
| Figura 4: Etapas del proceso de precipitación, de izquierda a derecha: solución sobresaturada, suspensión y solución saturada con precipitado en la parte inferior ..... | 12 |
| Figura 5: Acción del aluminio en la oxidación del arsénico [9].....  | 16 |
| Figura 6: Procedimiento de filtración en función de las características del residuo. ....  | 19 |
| Figura 7: Adsorción de As en Fe a diferentes pH y dosis de hierro [35] .....   | 20 |
| Figura 8: Esquema de morteros mixtos de cemento, cal y arena. ....   | 26 |
| Figura 9: Agitación vertical para TCLP .....   | 28 |
| Figura 10: Esquema de la solución factible al desecho generado por Solarsenic .....  | 29 |
| Figura 11: Elección de concentrado y sobrenadante del proceso de coagulación/floculación .....   | 33 |
| Figura 12: Cambio de color en la solución problema al agregar EDTA .....   | 35 |
| Figura 13: Llenado del contenedor y retiro de material excesivo .....  | 37 |
| Figura 14: Distribución de los flóculos a través del tiempo .....  | 49 |
| Figura 15: Queratosis en las palmas de las manos y en los pies. ....   | 83 |
| Figura 16: Cáncer de piel asociado a arsénico .....  | 83 |
| Figura 20: Máquina hidratadora de cal.....   | 87 |

## Índice de gráficos

|   |    |
|---|----|
| Gráfico 1: Diagramas de distribución de especies para As(III) y As(V) [8].....  | 1  |
| Gráfico 2: Diagrama de Pourbaix del arsénico y el hierro [9].....   | 2  |
| Gráfico 3: Eliminación de arsénico a través de la orina. Las líneas y puntos negros representan la eliminación de As en la orina para ratones que fueron tratados con arseniato de sodio. Las líneas y puntos rojos representan la eliminación de As en la orina para ratones que fueron tratados con un residuo de arsénico, cadmio y plomo [12]...... | 3  |
| Gráfico 4: Precipitación con sulfato de calcio, óxido férrico, sulfato ferroso y peróxido de hidrógeno.....   | 15 |
| Gráfico 5: Disociación del ácido arsenical y del hierro en agua en función del pH .....   | 15 |
| Gráfico 6: A) Concentración de As(III) en función del tiempo de agitación y la concentración de hierro (III) B) Concentración de As(III) en función del tiempo de agitación y la concentración de hierro (II).....  | 17 |
| Gráfico 7: Remoción de As(III) y As(V) en función de la dosis de FHC [33].....  | 17 |
| Gráfico 8: Efecto de la adición de cal viva en una matriz cementada [40] .....  | 24 |
| Gráfico 9: Experimento de coagulación/floculación a distintos pH iniciales de reacción ..   | 44 |
| Gráfico 10: Concentración obtenida a distintos tiempos de agitación en el experimento de coagulación/floculación.....   | 46 |
| Gráfico 11: Experimento de coagulación/floculación a distintas velocidades de agitación.  | 47 |
| Gráfico 12: Experimento de coagulación/floculación a distintas velocidades de agitación.  | 47 |
| Gráfico 13: Experimento de coagulación/floculación a distintas razones molares .....  | 50 |
| Gráfico 14: Experimento de coagulación/floculación a distintos tiempos de agitación.....  | 52 |
| Gráfico 15: Experimento de coagulación/floculación a distintas velocidades de agitación.  | 53 |
| Gráfico 16: Experimento de coagulación/floculación a distintos pH iniciales de trabajo del desecho de Solarsenic .....  | 54 |
| Gráfico 17: Experimento de coagulación/floculación a distintos tiempos de decantación ..  | 55 |
| Gráfico 18: Experimento de coagulación/floculación a distintas razones molares entre arsénico y calcio .....  | 56 |
| Gráfico 19: Peak de absorbancia del método colorimétrico en función del cambio de pH del medio .....  | 66 |
| Gráfico 20: Desarrollo de la resistencia de los materiales puros.....   | 92 |

## Índice de tablas

|  |    |
|--|----|
| Tabla 1: Usos del arsénico [17].   | 6  |
| Tabla 2: Detalle de la composición de matrices   | 23 |
| Tabla 3: Soluciones lixiviantes del ensayo de TCLP   | 27 |
| Tabla 4: Reactivos necesarios para llevar a cabo todos los experimentos  | 31 |
| Tabla 5: Especificación de materiales e instrumentos   | 32 |
| Tabla 6: Variaciones puntuales de cada tipo para las condiciones de operación en el tratamiento con hierro (II)          | 34 |
| Tabla 7: Variaciones puntuales de cada tipo para las condiciones de operación en el tratamiento con cal viva             | 36 |
| Tabla 8: Preparación de matrices para determinar el efecto de la cantidad de residuo                                     | 38 |
| Tabla 9: Preparación de matrices para determinar el efecto de la cantidad de cemento                                     | 38 |
| Tabla 10: Preparación de matrices para determinar el efecto de la cantidad de cal  | 38 |
| Tabla 11: Preparación de matrices para determinar el efecto de la cantidad de arena                                      | 38 |
| Tabla 12: Correcciones a la colorimetría estándar  | 40 |
| Tabla 13: Volumen de la solución arsenical 1[ppm] que se utiliza en el ajuste de curva                                   | 42 |
| Tabla 14: Tabla 2: Volumen de la solución diluida que se utiliza en el ajuste de curva                                   | 43 |
| Tabla 15: Condiciones de operación óptimas en el proceso de floculación con sulfato de hierro II                         | 50 |
| Tabla 16: Floculación de arsénico con hierro utilizando las condiciones óptimas de operación                             | 51 |
| Tabla 17: Condiciones de operación óptimas en el proceso de floculación con cal viva                                     | 57 |
| Tabla 18: Floculación de arsénico con cal viva utilizando las condiciones óptimas de operación                           | 57 |
| Tabla 19: Comparación de desviación con respecto al promedio obtenido en la floculación con hierro                       | 58 |
| Tabla 20: Comparación de desviación con respecto al promedio obtenido en la floculación con cal                          | 58 |
| Tabla 21: Características de remoción de ambos protocolos  | 59 |
| Tabla 22: Ventajas y desventajas de la floculación con hierro y con cal viva   | 59 |
| Tabla 23: Densidad aparente de las materias primas del tratamiento S/S   | 59 |
| Tabla 24: Resultados de la variación en la cantidad de residuo en el encapsulamiento en las muestras tratadas con hierro | 60 |
| Tabla 25: Resultados de la variación en la cantidad de cemento en el encapsulamiento en las muestras tratadas con hierro | 61 |
| Tabla 26: Resultados de la variación en la cantidad de cal en el encapsulamiento en las muestras tratadas con hierro     | 61 |
| Tabla 27: Resultados de la variación en la cantidad de arena en el encapsulamiento en las muestras tratadas con hierro   | 61 |
| Tabla 28: Resultados de la variación en la cantidad de residuo en el encapsulamiento en las muestras tratadas con cal    | 63 |
| Tabla 29: Resultados de la variación en la cantidad de cemento en el encapsulamiento en las muestras tratadas con cal    | 63 |

|   |    |
|---|----|
| Tabla 30: Resultados de la variación en la cantidad de cal en el encapsulamiento en las muestras tratadas con cal .....                                       | 63 |
| Tabla 31: Resultados de la variación en la cantidad de arena en el encapsulamiento en las muestras tratadas con cal .....                                     | 64 |
| Tabla 32: Efecto del pH en la medición de arsénico .....  | 65 |
| Tabla 33: Absorbancia obtenida en el ajuste de la curva de medición de arsénico utilizando agua como solvente de la solución .....                            | 67 |
| Tabla 34: Absorbancia obtenida en el ajuste de la curva de medición de arsénico utilizando extracto de solución lixiviante como solvente de la solución ..... | 68 |
| Tabla 35: Matrices elaboradas con concentrado hecho con el protocolo de hierro.....   | 69 |
| Tabla 36: Matrices elaboradas con concentrado hecho con el protocolo de cal.....  | 70 |
| Tabla 37: Resultados de los ajustes de curva concentración v/s absorbancia .....  | 71 |
| Tabla 38: Requisitos químicos de la cal [44]. .....   | 85 |
| Tabla 39: Requerimientos químicos de la cal hidráulica [44]......   | 86 |
| Tabla 40: Tipos de cemento [51].....  | 89 |
| Tabla 41: Componentes adicionales al clinker [51] .....   | 89 |
| Tabla 42: Subtipos de cemento y sus características [51] .....  | 90 |
| Tabla 43: Resistencia mecánica inicial y normal de los distintos tipos de cemento .....   | 91 |
| Tabla 44: Clasificación de cementos especiales [51] .....   | 92 |
| Tabla 45: Experimento de coagulación/floculación a distintos pH iniciales de reacción ....  | 96 |
| Tabla 46: Experimento de coagulación/floculación a distintos tiempos de agitación.....  | 96 |
| Tabla 47: Experimento de coagulación/floculación a distintas velocidades de agitación....   | 97 |
| Tabla 48: Experimento de coagulación/floculación a distintas velocidades de agitación....   | 97 |
| Tabla 49: Experimento de coagulación/floculación a distintas razones molares .....  | 97 |
| Tabla 50: Experimento de coagulación/floculación a distintos tiempos de agitación.....  | 98 |
| Tabla 51: Experimento de coagulación/floculación a distintas velocidades de agitación....   | 98 |
| Tabla 52: Experimento de coagulación/floculación a distintos pH iniciales de trabajo del desecho de Solarsenic .....  | 98 |
| Tabla 53: Experimento de coagulación/floculación a distintos tiempos de decantación .....   | 99 |
| Tabla 54: Experimento de coagulación/floculación a distintas razones molares entre arsénico y calcio .....  | 99 |

# 1. Introducción

## 1.1. Antecedentes generales

### 1.1.1. Arsénico y sus propiedades fisicoquímicas

El arsénico es un elemento químico natural presente en la corteza terrestre tanto en tierra, agua y aire [1]. Está ubicado en el número 33 de la tabla periódica y pertenece a la categoría de los metaloides o semimetales, aunque también se habla de él como un metal pesado en cuanto a toxicología se refiere [2].

Es uno de los 22 elementos conocidos que se componen de un solo nucleido estable,  $^{75}_{33}\text{As}$ , posee una masa atómica de 74,92 [g/mol] y su símbolo químico es el As [3] [4].

Este elemento presenta 4 EDOs (estados de oxidación), -3, 0, +3 y +5 siendo el EDO +3 y el +5 los más comunes. Si el EDO es +5, el compuesto arsenical se hace llamar arseniato, si el EDO es +3, el compuesto se hace llamar arsenito [5] [6] [7].

Independiente del estado de oxidación en que se encuentre el arsénico, cualquier compuesto que lo tenga presente entre sus componentes tiene altos niveles de toxicidad. Puede presentarse tanto en organismos unicelulares como pluricelulares. Sin embargo, dependiendo del EDO, el nivel tóxico es distinto, se considera que el arsenito (EDO +3) es 60 veces más tóxico que el arseniato (EDO+5), además tiene mayor movilidad y solubilidad en agua, lo que lo convierte en un gran problema de contaminación [7].

Existen diferencias entre las constantes de disociación del arsenito y el arseniato, lo que permite la separación de las especies inorgánicas de As por intercambio iónico.

A pH neutro, el ácido arsenioso no está disociado, es decir, está presente como especie neutra. Por lo tanto, el  $\text{As}(\text{OH})_3$  no queda retenido en resinas de intercambio aniónica, mientras que el  $\text{As}(\text{V})$  en solución acuosa está presente principalmente como  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y queda retenido en la columna. Para mayor detalle sobre la disociación del  $\text{As}(\text{III})$  y  $\text{As}(\text{V})$  en función del pH, ver Gráfico 1.

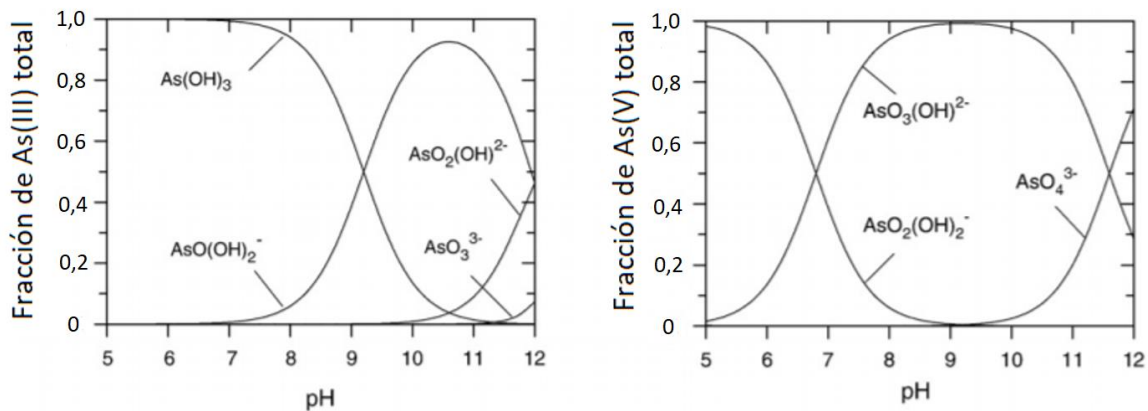


Gráfico 1: Diagramas de distribución de especies para As(III) y As(V) [8]

Por lo general los compuestos arsenicales están presentes en la naturaleza como óxidos, para determinar su disociación en agua y el estado de oxidación en función de las características del medio, se utiliza el diagrama de Pourbaix, ver Gráfico 2.

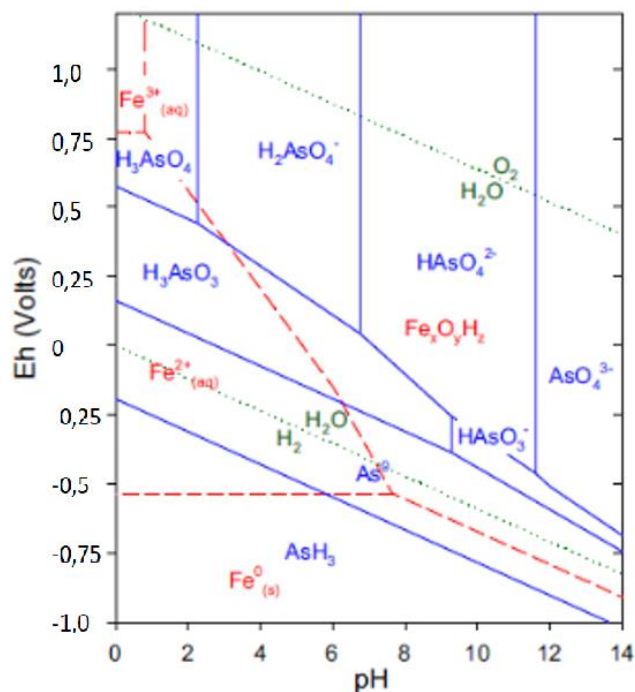


Gráfico 2: Diagrama de Pourbaix del arsénico y el hierro [9].

### 1.1.2. Toxicidad del Arsénico

La Agencia de Protección del Medio Ambiente, EPA por sus siglas en inglés, identifica los sitios de desechos peligrosos y coloca estos sitios en la Lista de Prioridades Nacionales, NPL por sus siglas en inglés, y los designa para limpieza a largo plazo por parte del gobierno federal. El arsénico se ha encontrado en por lo menos 1.149 de los 1.684 sitios actualmente en la NPL o que formaron parte de la NPL en el pasado. Esta información es importante porque estos sitios pueden constituir fuentes de exposición, perjudiciales para la población norteamericana [10].

En Chile, el manejo y disposición de los residuos arsenicales está normado por el D.S. 148 (Decreto Supremo 148), el cual clasifica al arsénico como un compuesto altamente tóxico y peligroso [11].

El efecto nocivo que tendrá el arsénico en un ser vivo depende de la concentración, en el caso de los mamíferos el daño es acumulativo. Esto se refiere a que no es necesario ingerir grandes cantidades de este veneno en pocas instancias para que sea perjudicial, por el contrario, si a lo largo de los años se consume arsénico en pequeñas cantidades el cuerpo humano lo retiene hasta alcanzar concentraciones peligrosas.

Tal efecto se demuestra en un estudio hecho en ratones alimentados con una matriz sólida que contenía arsénico. Del total de arsénico ingerido, cerca del 90% es liberado por la orina en el mejor de los casos, dejando ese 10% restante retenido en el material biológico, más específicamente en

los adipocitos. Por otro lado, si en forma conjunta se ingieren otros contaminantes como cadmio o plomo, la retención del arsénico es mayor, ver Gráfico 3 [12].

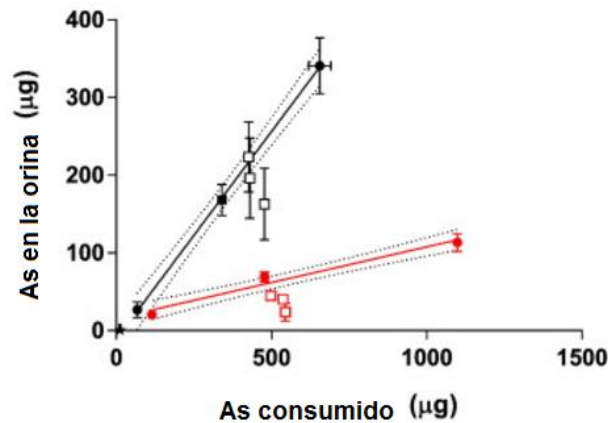


Gráfico 3: Eliminación de arsénico a través de la orina. Las líneas y puntos negros representan la eliminación de As en la orina para ratones que fueron tratados con arseniato de sodio. Las líneas y puntos rojos representan la eliminación de As en la orina para ratones que fueron tratados con un residuo de arsénico, cadmio y plomo [12].

La razón biológica de por qué el arsénico es tóxico, se debe a que un primer lugar, inhibe a la PDK4 (piruvato deshidrogenasa kinasa isoenzima 4), ver Figura 1. Esta enzima es la encargada de fosforilar (inactivar y regular) a la enzima piruvato deshidrogenasa que participa en el ciclo de Krebs. Este ciclo es el encargado de la transformación de azúcares en energía o ATP, por lo que alterar o desestabilizar este ciclo crea un caos en la célula que finalmente se destruye por apoptosis [13].

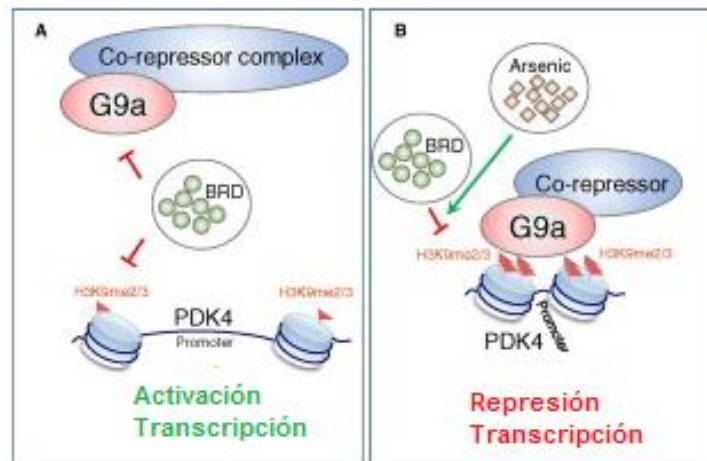


Figura 1: A) Expresión normal de la PDK4 B) Represión de la proteína PDK4 debido al As [13]

Un efecto específico del  $As^{+3}$  es unirse a los grupos sulfhidrido de las proteínas e inhibir, entre muchas otras, a la enzima piruvato deshidrogenasa, traduciéndose en un déficit de Acetil-coenzima A, llevando a una inhibición de la gluconeogénesis y aumento de la glucogenólisis por lo que disminuye el azúcar en sangre. Debido a su configuración electrónica, el  $As^{5+}$  sustituye al fosfato, lo que inhibe la glucogenólisis y desacopla la función oxidativa [14].



Entre sus efectos más tóxicos y nocivos para la salud se encuentra el aumento en el riesgo de cáncer de diversos órganos como pulmón, riñón e hígado. Además, pigmentación de la piel, daño intestinal, enfermedades cardiovasculares y gangrena [15].

Para apreciar en mayor detalle sobre los efectos particulares que tiene el arsénico en los distintos sistemas biológicos, ver Anexos 8.2.

### 1.1.3. Fuentes de exposición a arsénico

El arsénico tiene diversos mecanismos de entrada al cuerpo humano, el más importante es a través de la alimentación. Existen alimentos capaces de absorber más arsénico que otros, entre los de mayor capacidad se encuentran los mariscos, cereales como el arroz, hongos y aves de corral. Una ingesta promedio de arsénico está cercana a los 3.5  $[\mu g]$  por día [16].

En los organismos marinos como los camarones y los peces se encuentran compuestos orgánicos de arsénico en concentraciones de entre 1 a 100  $[mg/kg]$ . Las plantas son capaces de absorber con gran facilidad grandes cantidades del tóxico presente en las aguas, por lo que también son una importante fuente de ingesta de arsénico, ver Figura 2 [17] [4].

También es posible ingerirlo al consumir tierra, por alimentos mal lavados o en el caso de niños pequeños que juegan con ella y se la llevan a la boca.

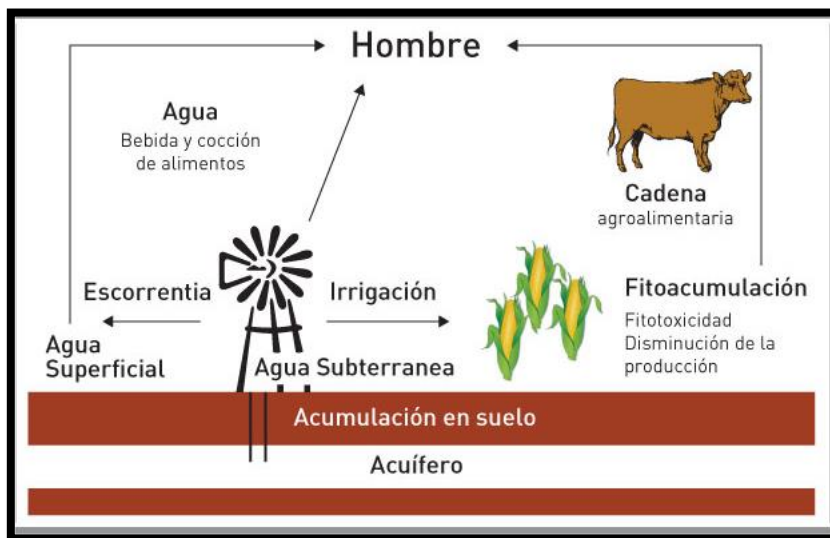


Figura 2: Fuentes arsénico en los alimentos y agua

También es posible encontrarlo en elevadas concentraciones en el agua potable de regiones donde el vital elemento se obtiene de napas subterráneas o de manantiales a niveles freáticos que están en contacto con alguna matriz rica en arsénico tanto de origen natural o artificial. Su alta concentración en lagos y ríos puede ser mortal para peces, invertebrados y vegetación local [18].

El suelo presenta distintos niveles de arsénico que están en relación con su profundidad, bajo el nivel freático la cantidad de arsénico en las rocas sube considerablemente, lo que contribuye a que la gente que obtiene agua de napas subterráneas esté propensa a la contaminación con arsénico.

El aire también es una fuente de entrada al organismo, sobre todo cerca de zonas mineras que expelen arsénico debido a procesos de fundición o a la quema de carbón que naturalmente contiene niveles altos de arsénico y también de madera tratada con preservantes arsenicales [19].

La concentración del arsénico en la tierra varía entre 1[ppm] y 40[ppm], siendo entre 3 y 4 partes por millón el promedio. Existen depósitos naturales ricos en arsénico, además de zonas contaminadas artificialmente a través de pesticidas.

Estudios relacionados al agua en USA, han determinado que cerca del 80% de la población tiene acceso a agua con una concentración menor a 2[ppb] de arsénico, sin embargo, en cerca de un 2% de la población, los suministros exceden los 20ppb [16].

En Chile, de las 346 comunas, cerca de 80 se encuentran en categoría grave y sin disponibilidad del recurso para el consumo humano. Además, más de un 65% del territorio nacional se ve afectado por sequías y desertificación. Un dato que complejiza aún más este escenario es que más de 400 mil personas en el país no cuentan con agua potable y son todas las semanas abastecidas por camiones aljibes [20].

Un informe de la Superintendencia de Servicios Sanitarios (SISS) referido al cumplimiento de la norma de calidad del agua chilena, arrojó que el agua de las comunas de Alto Hospicio, Antofagasta, Copiapó, Caldera, Tierra Amarilla, Chañaral, Diego de Almagro, Pichidangui, Licantén, Maule, Aysén, Florida, Lo Barnechea y Pudahuel, presenta altos niveles de sulfatos, hierro, arsénico y turbiedad del agua, llegando a un total de 202.397 clientes afectados. Para el caso de la Región Metropolitana, en la comuna de Lo Barnechea, el sector con problemas es el Valle Escondido, donde el análisis indicó que el agua supera la normativa de arsénico llegando a los 20[ppb] [21].

El arsénico es un elemento químico muy común en la naturaleza, por lo que determinar el origen de la contaminación puede convertirse en una ardua tarea.

#### 1.1.4. Usos de arsénico

La principal definición de arsénico es ser un tóxico para casi cualquier tipo de vida sobre la tierra, sin embargo, en la industria, el arsénico es un subproducto del proceso de fundición de diversos minerales metálicos, debido a sus características fisicoquímicas, es ampliamente utilizado en distintos ámbitos como biológicos, electrónicos, elaboración de materias, etc [19].

Se han utilizado compuestos arsenicales en el combate contra la leucemia promielocítica aguda, en la detección del cáncer y la destrucción del tumor, en la agricultura está presente en muchos pesticidas de origen orgánico [3].

Industrialmente, es utilizado como agente de aleación, participa en el procesamiento de vidrio, pigmentos, textiles, papel, adhesivos metálicos, cerámicas, proceso de curtido de pieles, aditivos para piensos y productos farmacéuticos, protectores de la madera y municiones [2] [19].

En electrónica se utiliza el arseniuro de galio y el gas arsina en la fabricación de los semiconductores. También se ocupa como dopante en la manufacturación de diodos negativos que son empleados en aparatos electrónicos como celulares, paneles solares y sensores de luz.

Se emplea en procesos de purificación, como remoción de azufre y tratamiento de gases de centrales eléctricas a base de carbón, asimismo, en el endurecimiento de las aleaciones metálicas y del alfa latón [19] [3]. Para un mayor detalle de en qué se utiliza cada tipo de compuesto arsenical, ver Tabla 1.

Tabla 1: Usos del arsénico [17].

| Compuesto arsenical                                  | Usos   |
|--|--|
| $AsCl_3$   | Fabricación de cerámica y en la fabricación de arsenicales con contenido de cloro  |
| $As_2O_3$  | Purificación de gases sintéticos, materia prima para todos los compuestos de arsénico, conservante de cuero y madera, mordente en la industria textil, reactivo en la flotación de minerales, decoloración y refinamiento en la fabricación del vidrio |
| $Ca(As_2H_2O_4)$<br>$Cu(AsO_2)_2$<br>$Ca_3(AsO_4)_2$ | Insecticidas y plaguicidas   |
| $NaAsO_2$  | como herbicida, como inhibidor de la corrosión y como agente de secado en la industria textil  |
| $As_2S_3$  | Fabricación del cristal de transmisión de infrarrojos, agente para eliminar el pelo en el curtido de pieles, fabricación de material pirotécnico y de semiconductores  |
| $H_3AsO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$                     | Fabricación de arsenatos, vidrio y procesos de tratamiento de la madera.   |
| $As_2O_5$  | Herbicida, conservante de la madera y fabricación de vidrio coloreado.   |
| $(CH_3)_2AsOOH$                                      | Herbicida y defoliante   |
| $NH_2C_6H_4AsO(OH)_2$                                | como cebo para saltamontes y como aditivo para piensos animales  |

### 1.1.5. Arsénico en la naturaleza

En la naturaleza existen tres grandes formas de encontrar el arsénico, como compuestos inorgánicos, compuestos orgánicos y como gas arsina o arsenias sustituidas [17]. En la superficie terrestre por lo general es encontrado en depósitos de mineral junto a cobre, azufre, hierro, níquel, manganeso, plata y estaño [2] [4].

El arsénico se puede hallar en diversos minerales, principalmente en compuestos sulfurosos. El más común es la arsenopirita ( $FeAsS$ ), pero también se encuentran minerales como la realgarita ( $As_4S_4$ ) y el oropimente ( $As_4S_6$ ). Igualmente, es posible encontrarlo como óxidos, siendo los más comunes la arsenolita ( $As_4O_6$ ) y la escorodita ( $FeAsO_4$ ) [4] [22].

La arsenolita se crea a partir de la alteración atmosférica de rocas con minerales de arsénico o se recupera de los polvos colectados durante la extracción de níquel, cobre y estaño, igualmente se obtiene al calcinar los arseniuros de hierro, cobalto y níquel con aire u oxígeno [4].

Cerca del 25% de las emisiones de arsénico corresponden a fuentes naturales, siendo los volcanes las de mayor participación, junto a la erosión de suelos ricos en sulfuros de arsénico. Cabe mencionar que esta contaminación por lo general va a parar a suelos y océanos [18].

Otras formas de encontrar arsénico en la naturaleza es en compuestos como safflorita ( $CoAs_2$ ), cobaltita ( $CoAs_3$ ), arsine ( $AsH_3$ ), un gas muy tóxico, etc [22] [18]. Por lo general los compuestos arsenicales son difíciles de convertir en compuestos solubles, en realidad el arsénico es un compuesto móvil, por tal motivo, se transforma en un problema que crece geográficamente día a día.

#### 1.1.6. Arsénico en la industria

El ciclo del arsénico ha sido ampliado como consecuencia de la interferencia humana, por esta razón, grandes cantidades de arsénico terminan en el ambiente y en organismos vivos. Este tóxico es mayormente emitido por las industrias productoras de cobre, pero también durante la producción de plomo y zinc y en la agricultura [4].

El arsénico inorgánico está naturalmente en el suelo y en muchos tipos de rocas, especialmente en minerales que contienen cobre, oro y plomo. Cuando estos minerales se calientan en hornos, la mayor parte del arsénico se elimina a través de la chimenea en forma de un polvo fino que entra a la atmósfera. Las fundiciones pueden recuperar este polvo y remover el arsénico en la forma de un compuesto llamado trióxido de arsénico ( $As_2O_3$ ) [23] [18] [10].

Está presente en alta concentración en relaves mineros de todo el mundo, lo que representa un peligro latente para la vida en el planeta [24] [25] [26] [7] [23]. Son ampliamente conocidos los accidentes relacionados a estos relaves en el norte de Chile y que han generado importantes problemas medioambientales, entre los que se destaca la contaminación de aguas superficiales y napas subterráneas [23].

En adición, las actividades mineras exponen compuestos sulfurados a la meteorización durante las excavaciones, incrementando la velocidad de liberación de arsénico al medio ambiente.

El escurrimiento de arsénico proveniente de lugares contaminados podría afectar las reservas de agua dulce y sus ecosistemas asociados, pero la contaminación de aguas subterráneas como resultado de la actividad humana es poco común porque el arsénico tiene una fuerte tendencia a adherirse a las partículas de tierra y los sedimentos.

#### 1.1.7. Concentraciones de arsénico permitidas y su medición

Dependiendo de la localidad, existen distintas normativas que regulan las cantidades de arsénico en aguas superficiales y agua potable. En un inicio la organización EPA determinaba que el agua potable debería tener una concentración de arsénico menor a  $50[\mu g/L]$ , sin embargo el año 2001 este valor cambió a  $10 [ppb]$  [6] [27].

En cuanto a la normativa chilena de residuos líquidos, el Decreto 90 y el Decreto 46, menciona que pueden verterse libremente aguas contaminadas con arsénico, pero que no pueden superar los 50[ppb] [28] [29].

Para medir la peligrosidad de arsénico de un desecho, se utiliza el análisis TCLP (toxicity characteristic leaching procedure) o método EPA 1311, el cual consiste en un proceso de extracción sólido líquido y la medición de arsénico en el líquido de extracción a través de espectrometría de absorción atómica [30]. La máxima concentración de arsénico permitida para un desecho luego de un análisis de TCLP es de 5 [mg/L], el cual debe ir a un desecho sanitario [5] [30].

Existen distintos tipos de análisis que permiten medir diferentes compuestos arsenicales, por ejemplo, para compuestos solubles, adsorbidos, carbonatados, orgánicos, sólidos amorfos, que miden arsénico total. Existe otra clasificación de métodos que miden arsénico, hay análisis que lo miden en función del tipo de condiciones a las que se vería expuesto un residuo en la naturaleza. Por ejemplo, el TCLP trata de replicar los efectos que tendría la erosión y la lixiviación en la naturaleza para determinar la toxicidad de una muestra y/o desecho y el análisis WET (“*Waste Extracition Test*”) busca determinar la cantidad total de arsénico que tendría una muestra y el SPLP (“*Synthetic Precipitation Leaching Procedure*”) es similar al TCLP, pero en condiciones menos bruscas [7].

## 1.2. Proyecto Solarsenic

El norte de Chile se caracteriza por tener uno de los climas con menores índices de precipitación en el mundo, por lo que hay un problema hídrico que afecta a todos sus habitantes constantemente.

Si bien hay zonas urbanizadas que poseen agua potable, coexisten una infinidad de pequeñas localidades que no poseen acceso a este recurso. El problema más serio es que no sólo es difícil conseguir agua, sino que además está contaminada con arsénico.

El proyecto Solarsenic busca tomar esa agua y con un proceso muy simple, remover el arsénico para así entregar agua limpia a las distintas localidades del norte de Chile que no tienen acceso al vital elemento.

El proceso comienza en la unidad de almacenamiento, en la cual se guarda el agua contaminada con arsénico que se desea tratar. Luego, la solución pasa a un colector solar, el cual posee un catalizador soportado en un elemento de elevada área superficial, esta combinación permite foto-oxidar el arsénico y adherirlo a una superficie, para que, mediante filtración, se pueda remover el contaminante.

En esta etapa, ya se removi6 el arsénico del agua, sin embargo, es necesario reutilizar el catalizador, por tal razón, se hacen lavados con soluciones iónicas que permiten desorber el arsénico del nanomaterial, generando un concentrado cerca de 100 veces mayor al nivel de concentración del agua tratada y el catalizador limpio para ser utilizado nuevamente, ver Figura 3.

Ahora bien, el proyecto busca encargarse completamente del retiro de arsénico en el agua, por lo que también resulta pertinente disponer de una metodología que permita tratar el concentrado generado.

“Este proyecto representa una nueva tecnología que busca enfrentar uno de los problemas ambientales más relevantes de este país, como es la contaminación de aguas por arsénico, y pretendemos que esta tecnología pueda ser utilizada en locaciones remotas afectadas por este tipo de contaminantes, como por ejemplo el Norte de Chile, donde además las condiciones de radiación solar como recurso energético de la tecnología son significativas. Esto representará una alternativa a los sistemas actuales de tratamiento de aguas con arsénico, que son muy complejos y costosos, además puede ser extrapolada a escala industrial para tratar grandes demandas de agua”, señala Andreina García quien encabeza el proyecto [31].

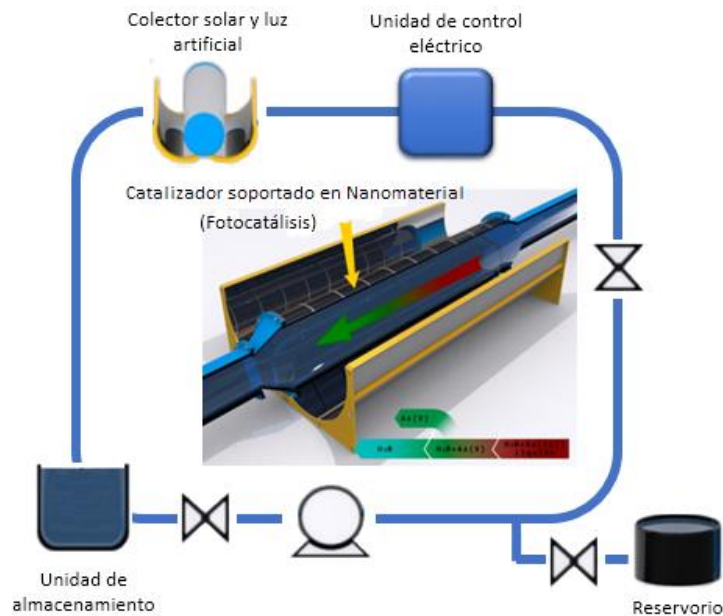


Figura 3: Esquema de funcionamiento de Solarsenic.

### 1.3. Planteamiento del problema

Es claro el problema hídrico que presenta Chile, el cual se resalta en su zona norte. Para ello Solarsenic parece ser una alternativa viable que entregue agua sin arsénico a sus habitantes. Sin embargo, el arsénico removido no desaparece, sólo se cambia de lugar, por lo que es necesario disponer de un mecanismo que permita almacenar el residuo producto de la foto-oxidación.

Como se busca un manejo integral del arsénico, no se pretende que el desecho sea entregado a un desecho sanitario, es más, si la instalación de Solarsenic está en una zona de difícil acceso, la disposición en un relleno sanitario sería muy compleja.

Si bien es cierto que en bibliografía existen variados protocolos de cómo tratar estos residuos, las características de cada uno de ellos hace que las condiciones de operación cambien drásticamente en cada uno de los casos.

En cuanto al desecho de Solarsenic, este presenta contaminación de iones sodio, un pH excesivamente alto y un volumen de trabajo elevado, un tanto incómodo considerando que la concentración de su residuo no es tan elevada en comparación a relaves mineros.

El protocolo propuesto debe considerar estas características, ser de fácil manejo, seguro, ser capaz de retener el arsénico e impedir su lixiviación y estar acorde a las normativas chilena.

#### 1.4. Motivación del proyecto

En relación con la sequía que presenta el mundo entero y con mayor ímpetu el norte de Chile se hace necesario apoyar nuevas tecnologías que permitan el acceso de agua libre de contaminantes a la población.

El problema del arsénico en Chile abarca distintas áreas, por un lado, están las aguas contaminadas con arsénico debido a un origen natural o a intervención humana.

Otro foco importante que considerar es que Chile es un país productor de materias primas, entre ellas el cobre. Desafortunadamente, el proceso de refinación de este material involucra, en un porcentaje importante de casos, la generación de residuos arsenicales que en su gran mayoría van a parar a relaves mineros o a depósitos sanitarios, situación poco amigable con el medio ambiente y un tanto retrograda, pues las industrias están comenzando a apuntar a una economía circular, en donde se está reemplazando el término de residuo o desecho por el de subproducto. En este caso significaría transformar un residuo arsenical en un subproducto que contiene arsénico, pero que pudiese ser usado sin mayor peligro en otra instancia.

## 2. Objetivos y limitaciones

### 2.1. Objetivo general

- Definir un protocolo optimizado de estabilización y solidificación de residuos arsenicales líquidos provenientes de la foto-oxidación de Solarsenic, cumpliendo con el Decreto 90 y el D.S. 148.

### 2.2. Objetivos específicos

- Remover arsénico del desecho mediante el desarrollo un protocolo de coagulación/floculación, permitiendo disminuir el volumen de la muestra y generar un recicló.
- Determinar la composición óptima de una matriz sólida que asegure una estabilización y solidificación de arsénico en función del D.S. 148 y el Decreto 90.
- Establecer una técnica de medición de arsénico comparable al análisis de TCLP utilizando colorimetría.

### 2.3. Limitaciones

Existen dos grandes limitaciones, la primera corresponde a la técnica de medición, pues mide arsénico de forma indirecta a través de un compuesto coloreado que absorbe UV-visible, que para efectos prácticos será simplemente llamado colorante. Para obtener resultados certeros sería conveniente medir utilizando espectrometría de absorción atómica, sin embargo, no se dispone de dicho instrumento.

Otra limitación importante, es en relación con los equipos. El análisis de TCLP necesita un agitador especial, en el cual la agitación del contenedor es en sentido vertical, ver Figura 9 en el punto 3.3. Como no se dispone de este equipo, en su lugar se utilizará un “*shaker*” o agitador a máxima velocidad que proporcionará agitaciones circulares en un plano horizontal.

En un plano diferente está el tiempo que se dispone para hacer mejoras en las matrices de encapsulamiento. Pues se necesitan cerca de 31 días para ver el efecto del proceso completo de S/S (proceso de estabilización y solidificación).



## 3. Marco Teórico

### 3.1. Técnicas de remoción de arsénico

El tópico más importante para elegir la técnica de remoción de arsénico del agua está ligada a los recursos, por lo general poblaciones que tienen un estándar de vida moderado/alto tienen mayores probabilidades de disponer de un tratamiento que les entregue agua limpia. Sin embargo, existen localidades aisladas que tienen una realidad muy distinta de vida, donde la pobreza de la zona impide que sus habitantes dispongan de un tratamiento seguro y avanzado.

En ambos casos, disponiendo o no de recursos para la remoción de contaminantes para el agua, es de crucial importancia las características que tiene esa agua, por ejemplo, su pH, iones contaminantes y el entorno en el cuál se realizaría el tratamiento de agua, por entorno puede entenderse tanto físico como cultural.

A continuación, se detallan una serie de mecanismos o técnicas capaces de remover el arsénico del agua [32].

#### 3.1.1. Oxidación y Reducción

La mayoría de las técnicas de remoción de arsénico son más efectivas removiendo As(V) que As(III) debido a que el  $pK_a$  del As(V) es mucho menor al del As(III), por lo tanto, es necesario un pH mucho mayor, cercano a 10 para que las moléculas que contienen arsénico estén disociadas, ver Gráfico 1. Es decir, resulta conveniente primero oxidar el arsénico de las aguas contaminadas.

Para llevar a cabo el proceso se utilizan agentes químicos como el cloro gaseoso, hipoclorito, ozono, peróxido de hidrógeno, reactivo de Fentón, etc.

#### 3.1.2. Precipitación

La precipitación corresponde a un proceso de separación que puede deberse a un acontecimiento físico o a una reacción química. En este proceso se genera un sólido que precipita, él es incapaz de disolverse, debido a que la solución está saturada o que el compuesto formado es insoluble en ese solvente, ver Figura 4.



Figura 4: Etapas del proceso de precipitación, de izquierda a derecha: solución sobresaturada, suspensión y solución saturada con precipitado en la parte inferior

El objetivo de esta técnica es utilizar la insolubilidad de ciertos compuestos arsenicales inorgánicos como el sulfuro de As(III), arseniato de calcio y arseniato férrico, para luego remover el sólido mediante decantación, filtración, etc.

La precipitación más utilizada corresponde a la producida con sulfatos de hierro, en la cual el pH juega un papel fundamental. En este caso el arsénico puede precipitar por dos caminos, el primero relacionado a la formación de sulfuro de arsénico ( $As_2S_3$ ) y el segundo a la precipitación como arseniato o arsenito ferroso/férrico. Cabe mencionar que cada uno de los mecanismos estará gobernado por las condiciones en las que se realice la precipitación.

Con algunos reactivos se obtienen mejores resultados que en otros, por ejemplo, la unión de arsénico con calcio no es tan estable como lo es con hierro.

### 3.1.3. Coagulación y floculación

Es la tecnología más utilizada en cuanto a la remoción de arsénico y la que mejores resultados posee. El principio de esta tecnología es la elaboración de flóculos/coágulos que adsorben arsénico pentavalente que posteriormente pueden ser removidos mediante filtración.

El proceso de coagulación/floculación desestabiliza los coloides del agua y neutraliza las cargas eléctricas de la superficie de éstos lo que permite la aglomeración y se forman coágulos/flóculos. Estos sólidos, inicialmente pequeños, al juntarse formarán aglomerados mayores, que son capaces de asentarse o sedimentar. El proceso de neutralización de cargas corresponde a la coagulación y la etapa de formación de aglomerados a la floculación.

Para llevar a cabo este proceso se necesita un agente coagulante que por lo general son sales de hierro, de aluminio y compuestos que contienen calcio o magnesio.

El proceso de coagulación requiere una agitación vigorosa para generar una buena mezcla y destruir la estabilidad de los coloides, sin embargo, el proceso de floculación requiere de una agitación más lenta que permita que los coloides se unan. Una velocidad de agitación demasiado alta puede romper estos flóculos que difícilmente se volverán a unir.

#### 3.1.3.1. *Antecedentes obtenidos del proceso de coagulación/floculación con hierro*

Investigaciones previas han detectado que el arsénico disminuye drásticamente su movilidad en presencia de Fe, Al y Ca. Mientras los dos primeros elementos adsorben o crean complejos de arsénico que precipitan, el calcio provoca la generación de arsenito o arseniato de calcio [5]. Otra peculiaridad es que la precipitación con Fe es parcialmente irreversible, a diferencia de la con calcio [5].

Existen variados estudios que trabajan con la precipitación de arsénico utilizando compuestos que contienen hierro en sus dos estados de oxidación. En los relaves de las minas de Myoungbong y Daduck el hierro forma compuestos insolubles y amorfos con el arsénico [7]. El pH también juega un rol muy importante pues controla la afinidad con el hierro [6].

El hierro presenta dos estados de oxidación, +2 y +3, ambos presentan cualidades importantes en cuanto a la precipitación de arsénico, sin embargo, estudios recientes han demostrado que los

mejores resultados (precipita más arsénico por mg de hierro añadido) se obtienen cuando se aplica hierro II y por las condiciones del medio se forma hierro III, de esta forma se crean complejos de Fe(II)-Fe(III) más estables que retienen de mejor forma al arsénico [33].

Se debe tener en cuenta que no todos los tipos de compuesto que tengan hierro sirven para el proceso de precipitación, por ejemplo, el hierro presente en óxidos no tiene la misma capacidad de precipitación que el ion férrico o ferroso.

El Gráfico 4, muestra un experimento en el que se trabajó con la precipitación de arsénico utilizando óxidos de hierro y el ion ferroso. Como fuente de óxido de hierro se utiliza óxido férrico y como fuente del ion ferroso se utiliza sulfato ferroso. Como el sulfato también tienen ciertas cualidades que permiten precipitar el arsénico, además se realiza otro experimento de precipitación con sulfato de calcio para descartar un posible efecto del sulfato.

El experimento consistió en medir la peligrosidad de la muestra arsenical (concentración de arsénico), mediante un mecanismo que utiliza lixiviación, se analiza el líquido generado y se estima la cantidad de arsénico que tiene la muestra sólida.

Inicialmente se determina la cantidad de arsénico de la muestra sólida, luego el líquido producto de la lixiviación es tratado con óxido férrico, sulfato ferroso y sulfato de calcio. De esta forma se vuelve a tratar de predecir la concentración de arsénico que tiene la muestra sólida. Mientras más efectiva sea la precipitación de arsénico menor sería la cantidad de arsénico “*en teoría*” de la muestra sólida.

Se puede apreciar la gran diferencia en la capacidad de precipitación, siendo mucho más efectiva la precipitación hecha con el sulfato ferroso [24] [5].

Otro resultado importante es la influencia que tiene el pH inicial con el que comienza la precipitación, él entrega las condiciones con las cuales comenzará la reacción. Si el arsénico se encuentra unido a oxígeno, como el caso de la sal  $Na_2HAsO_4$ , el pH inicial que permite una mejor precipitación es 6,2, esto se debe a que en dicho valor el ácido del cual proviene la sal se encuentra parcialmente disociado, es decir, se encuentra como un ión negativo y el hierro está unido a iones hidroxilo, pero aun presentando carga positiva, ver Gráfico 5 [6].

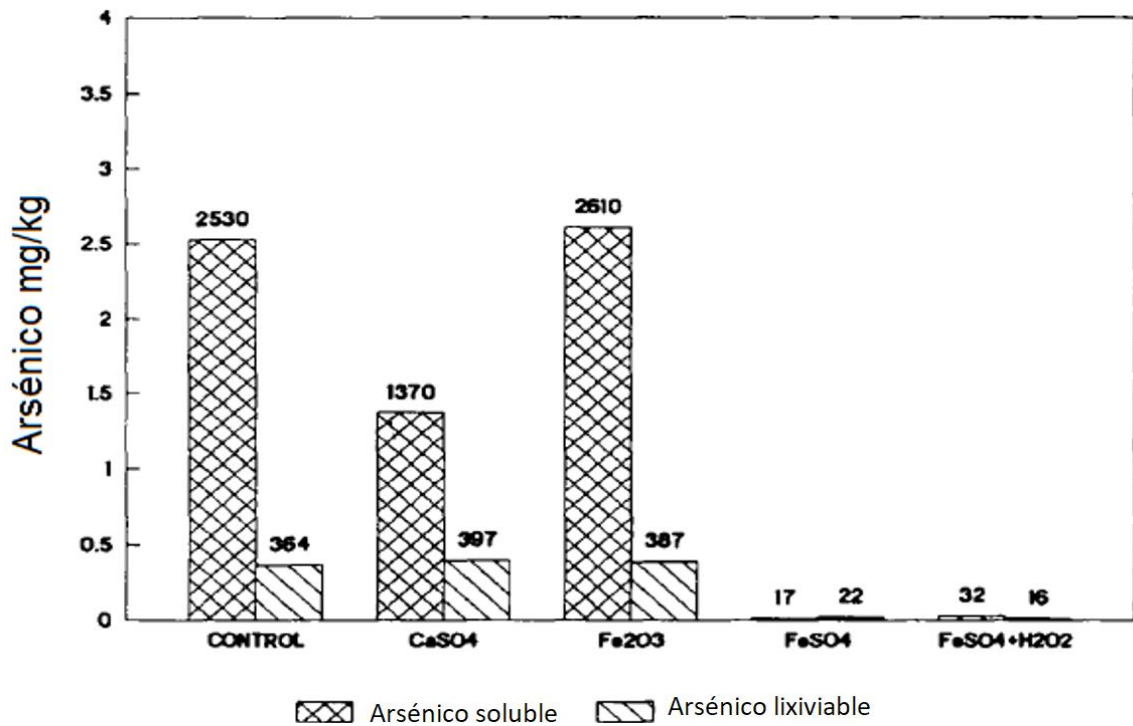


Gráfico 4: Precipitación con sulfato de calcio, óxido férrico, sulfato ferroso y peróxido de hidrógeno.

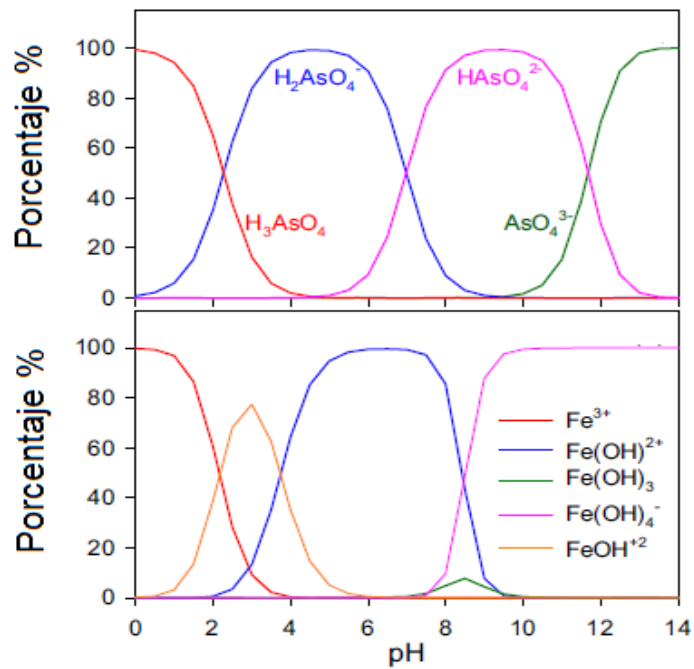


Gráfico 5: Disociación del ácido arsenical y del hierro en agua en función del pH

Tratamientos con hierro han obtenido excelentes resultados en la remoción de arsénico y pareciera ser el camino más sencillo, seguro y estable para el tratamiento de agua. De manera conjunta al tratamiento con hierro se le ha hecho la adición de otros compuestos que pueden venir a mejorar la efectividad y/o tiempo del proceso.

Para que el hierro (III) tenga actividad en la remoción de arsénico, en agua la molécula que contiene hierro debe presentar carga positiva. Dependiendo de las características de pH del medio en el que se trabaje con hierro (III), éste puede presentarse en distintas formas ( $Fe^{3+}$ ,  $Fe(OH)^{2+}$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_4^-$ , etc)

Para que el hierro (III) se encuentre con carga positiva, se necesita un intervalo de pH entre 0 y 8, ver Gracias al Gráfico 5. Ahora bien, el compuesto arsenical debe estar disociado y presentar carga negativa, situación factible para el As(V) pues presenta un  $pK_a$  de 2.25 y basta que el pH esté sobre 4 para que la mayoría del compuesto esté disociado, sin embargo, el caso del As(III), esta situación cambia bastante, debido a su  $pK_a$  más elevado.

Como punto óptimo de remoción de arsénico se considera el punto de pH inicial 6,2, esto se debe a que en esta instancia la mayor parte del compuesto arsenical está disociado, es decir, la molécula presenta carga negativa (anión) y el compuesto de hierro(III) tiene carga positiva.

El As(III) presenta un  $pK_a$  de 9.29, es decir, se necesitan pHs muy superiores a 10 para que el compuesto esté disociado y presenta carga negativa. Esta situación es un problema pues se escapa del margen en el cual el hierro está disponible para remover arsénico. Es por tanto, que deben emplearse técnicas que ayuden a oxidar el As(III) en As(V).

Para solucionar este problema, recientemente se ha utilizado aluminio de las latas de bebidas, este componente tiene el objetivo de inducir la oxidación de *As(III)* a *As(V)*, ver Figura 5. El aluminio genera un nuevo camino de oxidación de arsénico mediante la incorporación de la reacción de formación de  $H_2O_2$ , por lo tanto, el hierro actúa en dos puntos, como catalizador de este ciclo y como agente coagulante/floculante [9].

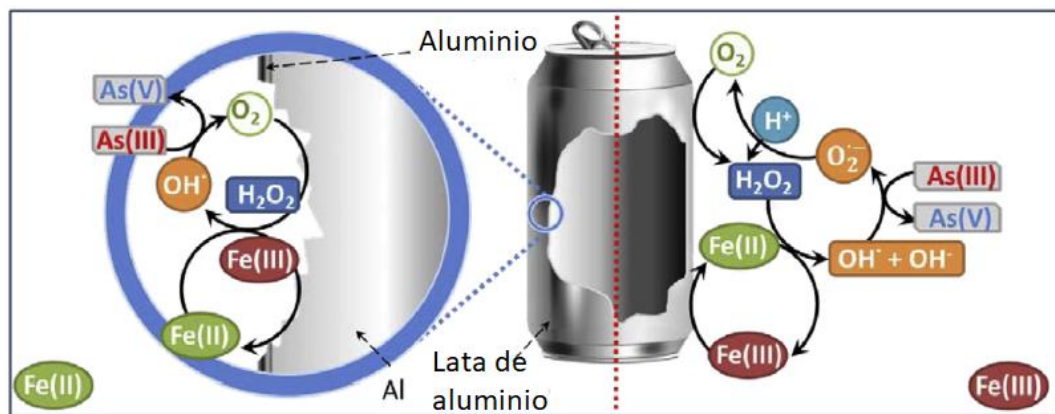


Figura 5: Acción del aluminio en la oxidación del arsénico [9]

En este mismo experimento, se detectó que en la remoción de *As(III)* utilizando hierro y catalizada por aluminio, es más efectiva al trabajar con hierro (II), considerando la misma concentración, ver Gráfico 6. Por efectividad se entiende mayor remoción de *As(III)* utilizando la menor cantidad de reactivo [9].

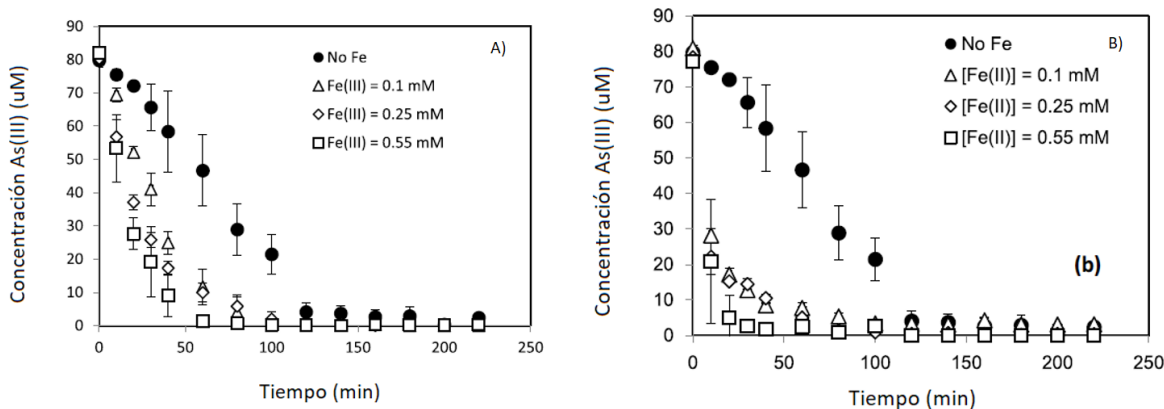


Gráfico 6: A) Concentración de As(III) en función del tiempo de agitación y la concentración de hierro (III) B) Concentración de As(III) en función del tiempo de agitación y la concentración de hierro (II)

Las características de remoción de arsénico del agua utilizando hierro varían entre si se desea remover As(III) o As(V). En el Gráfico 7, se observa que para efectos de remoción utilizando una misma concentración de compuestos de hierro(FHC), se remueve más As(III) que As(V).

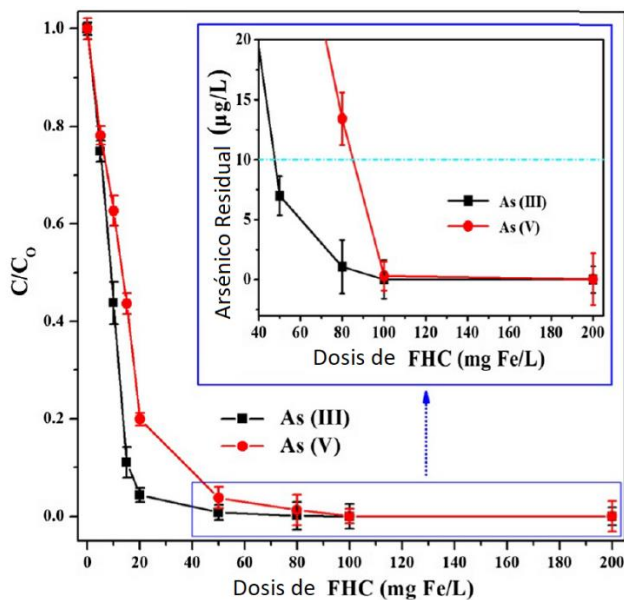


Gráfico 7: Remoción de As(III) y As(V) en función de la dosis de FHC [33]

### 3.1.4. Ablandamiento con cal

Este proceso es similar al anterior, pero se utiliza cal viva o apagada para formar compuestos que se unirán químicamente al arsénico. Por lo general la cal presenta impurezas de carbonato de calcio, compuesto que también adsorbe arsénico.

Luego, el proceso continúa como una coagulación/floculación. Es necesario mencionar que este proceso se utiliza cuando las aguas que se deben tratar tienen una elevada cantidad de sales, con una alta cantidad de contaminante y presenta una alta eficiencia. El factor en contra es que se requiere de una gran cantidad de reactivo y que las aguas de desecho poseerán un pH muy alto (12-13). Los mejores resultados se observan cuando el agua contaminada presenta un pH mayor a 10.5.

Al agregar  $CaO$  para estabilizar  $As(V)$ , se forman precipitados, como por ejemplo,  $Ca_3(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Ca_4(OH)_2(AsO_4)_2 \cdot 4H_2O$  y  $Ca_5(AsO_4)_3OH$ . Estos compuestos son altamente insolubles, por lo precipitan y se remueven por filtración [34].

El ablandamiento con cal no corresponde propiamente tal a un proceso de coagulación/floculación, pues no se controla la relación molar que posee el arsénico y el calcio, además de condiciones de operación como el tiempo o velocidad de agitación. El proceso no controla la razón estequiométrica pues por lo general se trabaja con aguas que tienen relaciones variables de arsénico, este procedimiento se utiliza para disminuir la peligrosidad de arsénico, pero sin saber cuánto.

### 3.1.5. Adsorción y precipitación

La adsorción es la acumulación de una sustancia sobre la superficie de un sólido normalmente poroso. A esta sustancia se le conoce como adsorbato y puede ser un ion o una molécula. Por otro lado, el sólido sobre el cual ocurre la adsorción se conoce como adsorbente.

La adsorción corresponde a un fenómeno superficial que puede ser de origen físico o químico. Las fuerzas intermoleculares desequilibradas que existen en la superficie de un sólido provocan la atracción de las moléculas que se encuentran en la solución.

La adsorción física es un proceso reversible el cual se basa en interacciones moleculares débiles como fuerza de Van der Waals e interacciones electrostáticas como ión-ión y ión-dipolo.

Esta técnica se enfoca en utilizar sólidos con elevada área superficial que tengan sitios de adsorción de arsénico, este tipo de unión es de alta resistencia, lo que puede usarse para remover efectivamente  $As$  de la solución.

Por lo general se utilizan óxidos de aluminio (alúmina activada), óxidos/hidróxidos de hierro (como hidróxidos de hierro granular (GFH)), dióxido de titanio, óxido de cerio o metales reducidos.

### 3.1.6. Procesos de membrana

Los procesos de membrana son una alternativa que ofrece excelentes resultados para la remoción de arsénico. Las técnicas utilizadas corresponden a filtrado de las partículas en suspensión conteniendo arsénico, por ejemplo, micro-filtración, exclusión por el tamaño de los iones hidratados, por ejemplo, osmosis inversa y repulsión eléctrica por las membranas.

La técnica por utilizar depende de las características del residuo que se desea remover, para mayor detalle ver Figura 6.

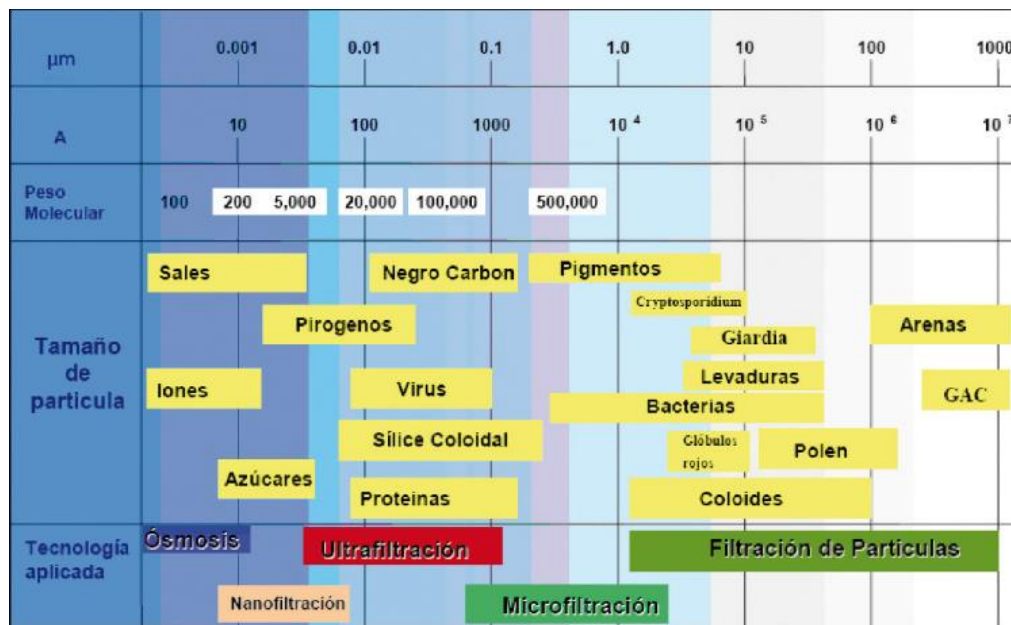


Figura 6: Procedimiento de filtración en función de las características del residuo.

### 3.1.7. Foto-oxidación

Estas tecnologías son muy económicas y se basan en la utilización de luz solar para oxidar el arsénico en el agua. Por lo general esta tecnología es aplicada en lugares de difícil acceso donde la mantención de equipos es algo difícil de concretar.

La oxidación de As(III) por oxígeno atmosférico es termodinámicamente posible, pero además es muy lenta. Sin embargo, la irradiación luminosa junto a los catalizadores puede acelerar el proceso. Sin embargo, el uso de iluminación directa para promover la oxidación de As(III) es muy poco eficiente para su empleo en la remoción de As de aguas.

### 3.1.8. Electrocoagulación

La electrocoagulación de arsénico utilizando hierro (II) y (III) es un método que ha mostrado efectividad en la remoción de arsénico (III), transformándolo en un camino de obtención de agua potable libre de arsénico de bajo costo.

Sus condiciones de operación varían entre la cantidad de  $O_2$  a la que se ve enfrentado el proceso, el pH, la recarga o adición constante de hierro (II) y (III), y el voltaje.

En este método se utilizan dos electrodos de hierro metálico, por los cuales se hace circular una pequeña corriente a bajo voltaje. En presencia de  $O_2$ , el Fe(II) disuelto se oxida a Fe(III), el cual es altamente insoluble en pH cercanos a la neutralidad, por lo tanto, forma un precipitado que es altamente afín a adsorber arsénico. En esta etapa también es posible oxidar el As(III) a As(V).

La efectividad de este método está dada por la cantidad de arsénico que es capaz de remover en función de la cantidad de hierro que se utiliza, en cuanto a tiempo de reacción, este proceso requiere de aproximadamente 3 meses de operación.



Se ha trabajado en el proceso para determinar sus condiciones óptimas de operación, se ha detectado que, a altos pH, la cantidad de *As(III)* adsorbido o disuelto disminuye radicalmente y además que la mayoría del arsénico se encuentra como *As(V)* adsorbido, ver Figura 7.

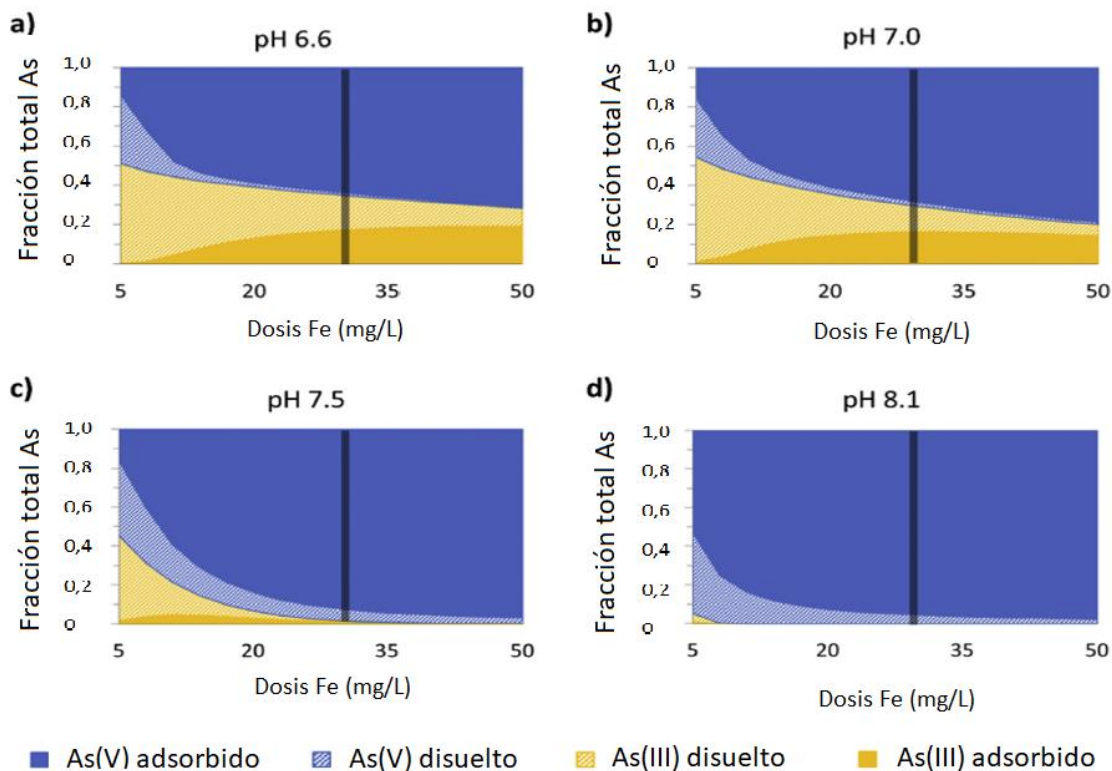


Figura 7: Adsorción de As en Fe a diferentes pH y dosis de hierro [35]

### 3.2. Técnicas de estabilización de residuos arsenicales

El tratamiento de aguas contaminadas en la producción de agua potable genera concentrados que deben ser tratados para que no se forme un reciclo de contaminante. Con el aumento de la población mundial, crece el volumen de las plantas de tratamiento y aumenta la cantidad de concentrados, entre ellos de arsénico.

Estos concentrados pueden volver a ser tratados mediante filtros para disminuir el tamaño del residuo, sin embargo, independiente de si es tratado o no es necesario un método de disposición segura de este desecho, generalmente en una matriz sólida.

Con el transcurrir del tiempo y el aumento de desechos arsenicales, las regulaciones de disposición de arsénico son cada vez más estrictas. Para el caso de desechos sólidos, la EPA señala que la concentración máxima del lixiviado de arsénico de un desecho puede tener una concentración máxima de 5 [mg/L].

Para medir la peligrosidad de un residuo se utiliza un test de peligrosidad denominado TCLP (“Toxicity Characteristics Leaching Procedure”) el cual trata de imitar las condiciones a las que se vería expuesto un residuo sólido en la naturaleza y analizar los contaminantes que lixiviaron [36].

### 3.2.1. Dilución y disposición en un Landfill

El principio básico de este método de tratamiento es la dilución del residuo de modo que éste tenga una concentración menor a los 5 [mg/L] señalados por la EPA. Para ello se utiliza escoria de algún proceso de fundición de minería, agua o cualquier otra matriz que permita aumentar el volumen del desecho y disponerlo en un Landfill, de esta forma la concentración de la muestra es menor, mas no el nivel de arsénico total que volverá a la naturaleza en este ciclo.

En realidad, este método no corresponde propiamente tal a un tratamiento, sólo genera una vía legalmente válida que acepte la disposición de este residuo.

### 3.2.2. Volatilización

Al igual que el caso anterior el proceso de volatilización no trata realmente el arsénico, sino que virtualmente disminuye la concentración del contaminante. En este caso se utilizan heces de vaca que se mezclan junto con el residuo, en estas heces existe una bacteria capaz de formar un gas a base de arsénico,  $AsH_3$ , el cual escapa a la atmósfera, de esta forma baja la concentración de arsénico del residuo y es legalmente seguro colocarlo en un Landfill.

### 3.2.3. Métodos Biológicos

La bioadsorción, es decir, la adsorción del contaminante por una biomasa o biofilm puede aplicarse con éxito en la remoción de arsénico.

La fitorremediación utiliza plantas que son capaces de adsorber contaminantes mediante sus raíces, esto permite la remoción mediante métodos mecánicos y su disposición en un lugar seguro.

Ambos tipos de arsénico, As(III) y As(V), pueden ser eficientemente adsorbidos y precipitados sobre flóculos biológicos construidos por las bacterias que oxidan/reducen hierro.

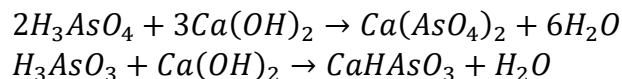
### 3.2.4. Estabilización y solidificación

#### 3.2.4.1. Definición del método

Este método es realmente una técnica de tratamiento de residuos arsenicales, en el cual se coloca el arsénico dentro de una matriz sólida para que no lixivie. Consta de dos etapas, la estabilización y la solidificación.

La estabilización corresponde a un tratamiento químico, aquí se utilizan reactivos que se enlazan químicamente al arsénico, en algunos casos de forma irreversible, para así formar un compuesto insoluble. Comúnmente se utiliza cal viva o apagada, sulfatos, cloruro de hierro, carbonato de calcio, etc.

La adición de cal es muy frecuente, es económica, proporciona al residuo un pH básico al usarse junto con cemento da un producto final con estabilidad mecánica.



El  $Ca(AsO_4)_2$  es menos soluble que el  $CaHAsO_3$  y se fija más fuertemente con la matriz de cemento que el arsenito. Toma alrededor de un año completar el 95-98% de la hidratación del cemento, por lo cual ver el resultado real del proceso de estabilización y solidificación en cuanto a la inmovilización de arsénico toma mucho tiempo.

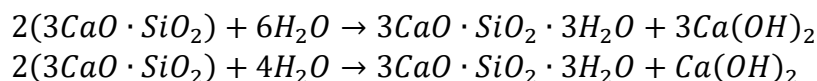
El silicato de calcio (C-S-H) y la portlandita  $Ca(OH)_2$  son los dos principales productos de la hidratación. El C-S-H representa alrededor de un 60-70% del cemento, el  $Ca(OH)_2$  alrededor de entre un 20% y un 25%, el resto corresponde a otras fases sólidas [34].

Al agregar  $CaO$  para estabilizar arsénico presente como As(V) en efluentes precipita arseniato de calcio que inmovilizado en cemento se manifiesta como compuestos  $Ca_4(OH)_2(AsO_4) \cdot 4H_2O$ ,  $Ca_5(AsO_4)_3OH$ ,  $Ca_3(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$ .

La solidificación corresponde a un proceso físico, su objetivo es aislar del medio ambiente al residuo estabilizado sin que los componentes del residuo se fijen químicamente al material utilizado, lo general se utiliza vidrio, asfalto plástico o cemento, éste último es preferido debido a que es de bajo costo y se obtienen excelentes resultados.

En el tratamiento con cemento, el proceso empieza al añadir el agua, ya sea directamente o como parte del residuo. Una vez que el cemento contacta el agua, el aluminato tricálcico se hidrata iniciándose el fraguado y originando una estructura rígida monolítica de aspecto rocoso. La hidratación de los silicatos tricálcicos y dicálcicos, produce tobermorita ( $Ca_5Si_6O_{16}OH_2 \cdot nH_2O$ ) e hidróxido cálcico cristalino. Estos compuestos se asocian a las propiedades mecánicas después del fraguado. El proceso de cementación aumenta el pH, reduce la superficie libre de contacto y aumenta la resistencia y durabilidad manteniendo fijados a los contaminantes de los residuos.

El cemento por sí solo es capaz de estabilizar y encapsular el arsénico, pues al hidratarse genera moléculas de cal apagada que se encargan de estabilizar el tóxico [34]:



Este tipo de técnicas presenta una amplia variedad de ventajas, entre las que se encuentra un bajo costo, buena estabilidad física y química a largo plazo (documentada en estudios de una variedad de residuos industriales por un período de más de 10 años de duración), amplia disponibilidad de sus reactivos, ingredientes químicos no tóxicos, proceso de fácil ejecución, aumento de volumen relativamente bajo, inercia a radiación UV, resistencia a la biodegradación, baja solubilidad en agua, baja permeabilidad, buenas características mecánicas y estructurales, no es necesaria la eliminación de agua en residuos, ya que se requiere agua para la hidratación del cemento, el sistema permite variaciones en la composición química del residuo, la alcalinidad del cemento puede neutralizar los residuos ácidos [8].

Entre sus desventajas se encuentra la liberación de calor al endurecer, degradación en ambientes fuertemente ácidos y en algunas soluciones extremadamente alcalinas, además, varios solventes orgánicos pueden inhibir el correcto fraguado. Por otro lado, las técnicas de estabilización/solidificación incrementan el peso y volumen del material tratado debido a la adición de aglomerantes y reactivos, lo que afecta los costos de transporte y de disposición final [37].

La matriz generada es un sólido que puede tener diferentes destinos dependiendo del grado de peligrosidad de la muestra. En Chile, el arsénico encapsulado por este proceso sólo se lleva a un relleno sanitario, sin embargo, aun así, debe cumplir ciertas condiciones. Luego de 28 días de fraguado la concentración de arsénico lixiviable debe ser menor a 5 [mg/L], si no, la matriz no es apta para ser almacenada.

#### 3.2.4.2. Antecedentes obtenidos con el proceso de Estabilización y Solidificación (S/S)

Existen diversos protocolos con los cuales se obtienen resultados avalados por la EPA, es decir que el lixiviado luego de un test de TCLP tenga una concentración menor a 5 [mg/L]. En algunos casos se utiliza cemento en otros, combinaciones con cal [38] [39] [40].

Dependiendo de los componentes de la matriz se obtendrán distintos resultados en cuanto a resistencia del material y a encapsulamiento [41].

En un relevante estudio se mezcló meta arsenito de sodio ( $NaAsO_2$ ) 1% en HCl, con una solución de  $FeCl_3$  1% en HCl; la suspensión generada se filtró y secó a 105 °C y luego se inmovilizó con cemento Portland y cal en diferentes proporciones, ver Tabla 2. A estas muestras se les hizo un análisis SEM (scanning electron microscopy) complementado con análisis de difracción de rayos X [42].

Tabla 2: Detalle de la composición de matrices

| Composición de Matrices                        | w/(c+l) | s/(c+l) | l/(c+l) |
|--|---------|---------|---------|
| Residuo (s)+cemento (c) + agua (w)             | 0.4     | 0.25    | 0       |
| Residuo (s) + cemento (c) +cal (l)+ agua (w)   | 0.4     | 0.25    | 0.4     |
| Residuo (s) + cemento (c) + agua (w)           | 0.6     | 0.25    | 0       |
| Residuo (s) + cemento (c) + cal (l) + agua (w) | 0.6     | 0.25    | 0.4     |
| Residuo (s)+cemento (c) + agua (w)             | 0.9     | 0.25    | 0       |
| Residuo (s) + cemento (c) + cal (l) + agua (w) | 0.9     | 0.25    | 0.4     |

La razón agua a cemento de hidratación debe mantenerse tan baja como sea posible; si se usa exceso de agua, pueden solubilizarse parcialmente algunos componentes del residuo tratado

De estos análisis realizados, se plantea que existen tres mecanismos para fijar arsénico en matrices de cemento. El primero es la adsorción en superficies C-S-H  $3CaO \cdot 5SiO_2 \cdot 3H_2O$ , el segundo corresponde al reemplazo de algunos iones  $SO_4^{2-}$  por oxianión arseniato en la etringita  $(CaO)_3(Al_2O_3)(CaSO_4) \cdot 32H_2O$ , formada en el cemento Portland hidratado como resultado de la reacción de aluminato de calcio con sulfato de calcio), y en tercer lugar a la reacción con los componentes del cemento para formar compuestos de calcio-arsénico. Este último mecanismo se considera el más efectivo para la inmovilización [42].

Los iones arseniato se fijan efectivamente en matrices calcio-silicato-hidrato cuando se inmovilizan en una mezcla de  $CaO$  y cemento Portland. Además, la alta concentración de iones hidroxilo en los poros de la matriz baja la solubilidad de los compuestos de calcio, incluyendo los arseniatos

Sin embargo, el estudio no aporta información respecto al resultado de inmovilizar residuos con alto contenido de arsenitos.

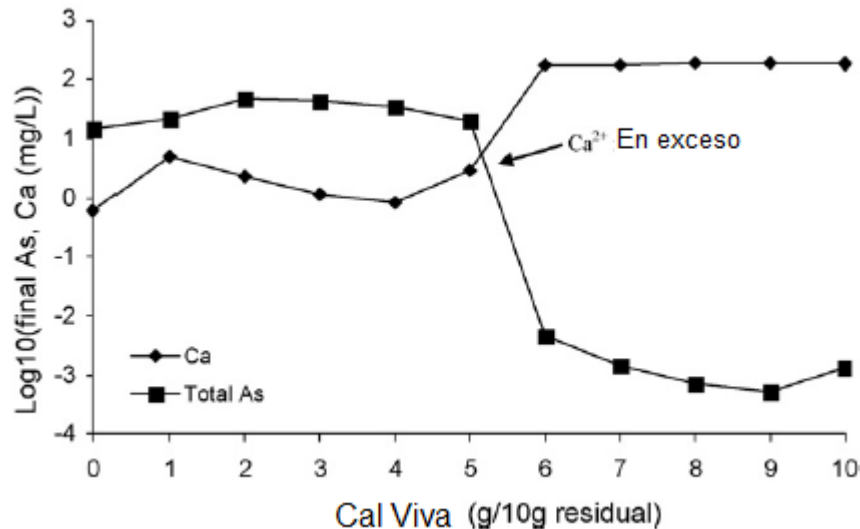


Gráfico 8: Efecto de la adición de cal viva en una matriz cementada [40]

Del Gráfico 8 se desprende que no necesariamente la adición excesiva de cal se traduce en una disminución de arsénico, puesto que presenta un límite de efectividad.

Este procedimiento está muy estudiado y estandarizado, sin embargo, a pesar de tener una receta, ésta solo sirve para un determinado tipo de residuo que se define en función de los distintos iones que lo acompañen, pues el cambio de las condiciones de operación como pH, Eh, iones acompañantes o interferentes, concentración de arsénico, etc, harán que la acción de los reactantes sea distinta dependiendo de la situación.

Por lo tanto, la composición de la matriz será siempre distinta y debe estudiarse caso a caso.

### 3.3. Tipos de Morteros

Los morteros son mezclas plásticas obtenidas con un aglomerante, arena y agua que sirve para unir las piedras o ladrillos que integran las obras de construcción y para revestirlos con enlucidos o revocos.

Los morteros se denominan según el aglomerante a utilizar, pueden ser de cemento, cal o yeso. Se denomina morteros bastardos o mixtos a aquellos que utilicen combinaciones de aglomerantes en distintas proporciones volumétricas.

La mezcla de un aglomerante y agua se denomina pasta y se dice de consistencia normal cuando la cantidad de agua de amasado es igual a los huecos del aglomerante suelto, si es menor será seca y si es mayor será muy fluida y recibe el nombre de lechada.

Dentro de las prestaciones que ofrece un mortero debemos distinguir dos etapas diferenciadas por su estado físico, que se denominan estado fresco y estado endurecido. La primera responde a la fase del mortero una vez mezclado y amasado. Su duración varía de acuerdo con el tiempo de fraguado requerido por la proporción que integra la mezcla, así como por la temperatura, humedad, etc. En esta etapa el mortero es plástico y trabajable, lo que permite su puesta en obra. Superada esta fase el mortero endurece hasta consolidarse. Por ello, es preciso diferenciar diversas propiedades y exigencias en función del estado en que se encuentre el mortero.

Las propiedades relativas al estado fresco se relacionan con la puesta en obra e influirán principalmente en el rendimiento y la calidad de la ejecución. Los requisitos derivados, por tanto, responden a las exigencias del constructor y operarios.

Las propiedades en estado endurecido son estipuladas por las prescripciones de proyecto y por el cumplimiento de las exigencias normativas y reglamentarias. Por consiguiente, estas propiedades competen fundamentalmente a la figura del arquitecto o prescriptor.

Las propiedades del estado fresco son determinantes, pues influirán en gran medida en las prestaciones finales que ofrecerá el mortero. Es necesario subrayar que las características de los morteros, tanto en estado fresco como endurecido, dependen lógicamente de su aplicación de destino, de acuerdo con la clasificación reflejada anteriormente.

Para ver mayor detalle sobre las características de los componentes de morteros, ver Anexos 8.3.

### 3.3.1. Morteros de cal

Es un material menos resistente que el cemento y el proceso de fraguado tarda más tiempo, pero tiene características de deformación plástica, lo que le permite adsorber golpes sin llegar a quebrarse. Con el tiempo todos los materiales que presentan calcio sufren un proceso de carbonatación, lo que para el caso de morteros de cal significa que se vuelve más duro y para el caso de morteros de cemento que limita su vida útil [43].

Esto es debido a que la cal proporciona a sus morteros una capacidad bioclimática como consecuencia de poseer poros que dejan transpirar las paredes, mejorando la calidad del aire interior y al mismo tiempo las protegen de la humedad. Por ello se produce una regulación de la temperatura del interior de una casa gracias al efecto de “respiración” porque permite la difusión del agua, pero evita el paso de agua a baja presión (agua de lluvia) [44].

Entre otras de las ventajas del trabajo con morteros de cal se encuentra la ausencia de retracción por constancia de volumen bajo condiciones variables de humedad, además presenta gran elasticidad que favorece la adaptación a deformaciones del soporte sin provocar agrietamiento.

Por otro lado, permite una permeabilidad apreciable al vapor de agua, un buen aislamiento térmico y acústico, es un producto desinfectante y fungicida natural por la alcalinidad de la cal, además, de no emitir gases tóxicos [45].

### 3.3.2. Morteros de cemento

Por lo general se utilizan cementos que estén de acuerdo con la UNE 197-1:2000 y a la UNE 80305.

Este tipo de mortero adquiere todas las cualidades del cemento, como un rápido endurecimiento y mayor resistencia que el mortero hecho con cal, facilidad de trabajo y aditivos que permiten dar nuevas características al producto final.

Es una opción de trabajo que entrega resultados muchos efectivos que la cal en cuanto a resistencia, sin embargo, al contrario de lo que sucede con la cal, el tiempo debilita este tipo de morteros.

### 3.3.3. Morteros mixtos

Los morteros mixtos engloban las características de ambos morteros antes señalados, para ello se deben mezclar en proporciones específicas y se obtienen distintos valores de resistencia de material. Además, por el variado tamaño de partículas que componen este tipo de mezcla, se logran poros más pequeños lo que se traduce en una reducción de poro, lo que impermeabiliza la construcción, pero permite su respiración, ver Figura 8.

Los valores de las resistencias mecánicas de estos morteros dependen de las proporciones de cal hidratada y de cemento (tipo y clase) de la mezcla. Las resistencias mecánicas serán más elevadas y los tiempos de fraguado más cortos cuanto mayor sea el contenido de cemento; pero serán menos plásticos y menos permeables al vapor de agua, con mayor posibilidad de tendencia a la fisuración por retracción.

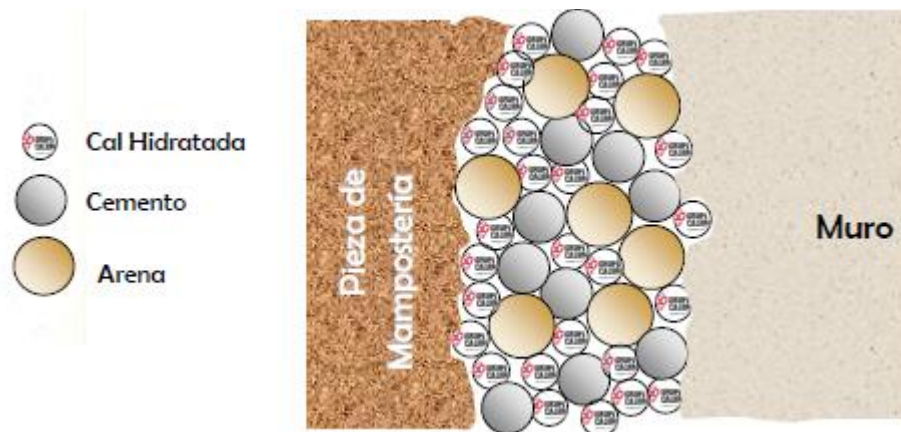


Figura 8: Esquema de morteros mixtos de cemento, cal y arena.

El mortero de cal endurece por secado y carbonatación, este proceso es lento y avanza desde la superficie hacia adentro de la masa. En ambiente húmedo se retrasa el secado y si es seco la carbonatación se hace lenta. Por eso es favorable la adición de cemento que permitirá obtener resistencias iniciales en un proceso más rápido para poder seguir la construcción [46].

### 3.4. Medición de arsénico en sólidos (TCLP)

El análisis EPA 1311 o ensayo de TCLP tiene como objetivo determinar la movilidad de especies tóxicas inorgánicas como el arsénico, cadmio, cromo, selenio, etc, presentes en muestras de residuos tales como industriales, lodos provenientes de una planta de tratamiento de agua servida, suelos contaminados, etc. El desecho puede ser sólido, líquido o una mezcla de fases, según lo indica el Decreto Supremo N°148 “Reglamento Sanitario sobre manejo de Residuos Peligrosos” del Minsal.

El método se basa en una lixiviación que coloca a la muestra en una situación similar a lo que se presentaría en las peores condiciones al exterior.

Existen 2 tipos de soluciones lixiviantes, dependiendo de las características de la muestra, se debe determinar qué tipo de solución se utilizará, ver Tabla 3.

Tabla 3: Soluciones lixiviantes del ensayo de TCLP

| Solución lixiviante | Preparación   |
|---------------------|---|
| 1                   | Adicionar 5.7[mL] de ácido acético a 500[mL] de agua desionizada, añadir 64.3[mL] de hidróxido de sodio 1N y diluir hasta 1[L]. El pH de la solución debe ser de 4.93 + 0.05. |
| 2                   | Diluir 5.7[mL] de ácido acético glacial en agua desionizada hasta 1[L]. El pH de la solución debe ser de 2.88 + 0.05.   |

En primer lugar, es necesario filtrar la muestra a una presión de 10[psi], de esta forma será posible determinar el porcentaje de sólidos que esta tiene. En el peso de la fase sólida debe estar incluido el material atrapado en el filtro.

$$\%Sólidos = \frac{Peso\ fase\ sólida}{Peso\ inicial\ muestra} * 100$$

Luego se debe cerciorar que el tamaño de partícula sea inferior a 1 [mm], y el pH que tiene la muestra para poder determinar qué solución lixiviante utilizar.

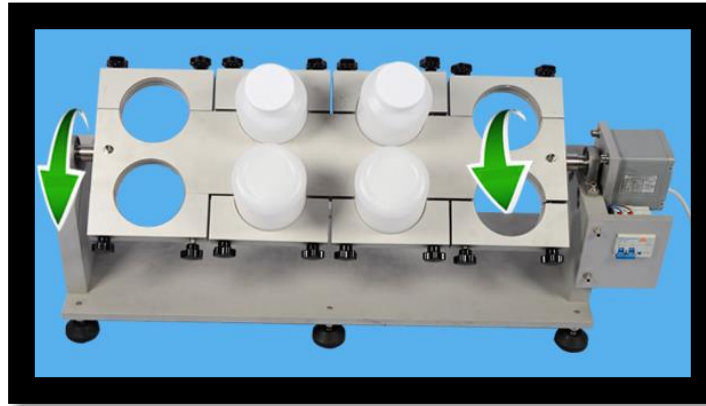
La medición de pH se ejecuta adicionando agua destila a una fracción de la muestra, si el pH es inferior a 5 se debe utilizar la solución lixiviante N° 1. Por el contrario, si el pH es mayor a 5, se debe agregar *HCl* en una proporción determinada y a una temperatura de 50°C. Si luego de este procedimiento el pH de la solución es inferior a 5, se debe utilizar la solución lixiviante 1, si no, debe utilizarse la solución lixiviante número 2.

La relación entre la cantidad de muestra a utilizar y la cantidad de solución lixiviante está dada por la siguiente ecuación:

$$Volumen_{solución\ lixiviante} = \frac{20 * \% Sólidos * Peso\ de\ fase\ sólida}{100}$$

Luego las muestras a las que se les puso solución lixiviante deben agitarse por 18 horas a 30[rpm] en un instrumento especial que aporta una agitación vertical, ver Figura 9.





*Figura 9: Agitación vertical para TCLP*

Transcurrido el tiempo de agitación, la muestra debe ser filtrada. A esta solución se le mide la cantidad de arsénico, selenio, cadmio, cromo, plata bario, plomo y mercurio a través de espectrometría de absorción atómica.

El método de absorción atómica relaciona una absorbancia a una determinada longitud de onda específica del elemento con su concentración. Es necesario haber elaborado previamente un ajuste de curva.

Para mayor detalle sobre el protocolo del análisis de TCLP, se propone visitar el manifiesto propuesto por el Gobierno de Chile [30].

## 4. Materiales y metodología

### 4.1. Descripción del proyecto

A modo de recapitulación, Solarsenic es un proyecto que busca remover arsénico del agua y traspasarlo a un concentrado, el cual debe ser dispuesto de forma segura y acorde a los estatutos legales chilenos. El desecho generado posee una concentración promedio de 25[ppm] de As(V) y 0.5[M] de NaOH. Ahora viene la siguiente interrogante ¿Qué hacer con este subproducto?

Para dar respuesta a esta inquietud, el desarrollo de la propuesta contempla dos etapas, la primera corresponde a una coagulación/floculación donde el arsénico interactúa con el reactivo formando coágulos o flóculos que precipitarán. Luego mediante criterios técnicos acordados con el equipo Solarsenic, se define qué fracción de la solución corresponde a concentrado y a sobrenadante. El concentrado de esta etapa es distinto al nombrado en el párrafo anterior.

La segunda etapa corresponde a la de estabilización/solidificación donde el concentrado se utiliza en la elaboración de una matriz sólida que impida que el tóxico escape mediante lixiviación. Para comprender mejor el flujo de trabajo, ver Figura 10. Se propone que esta matriz no sea sólo un desecho, sino que pueda ser utilizada en otra instancia.

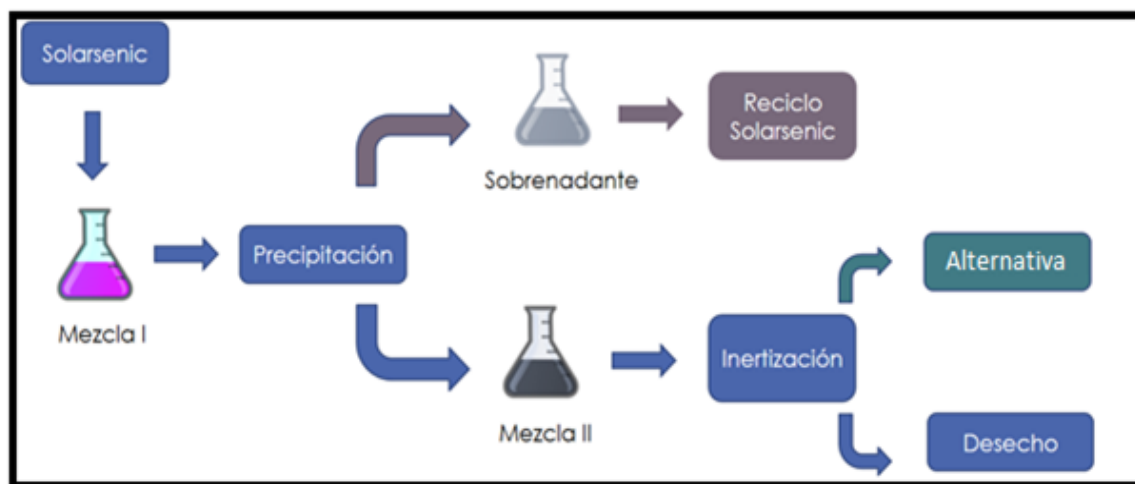


Figura 10: Esquema de la solución factible al desecho generado por Solarsenic

Una etapa paralela corresponde al desarrollo de una técnica de medición de arsénico, esta técnica utiliza condiciones similares al análisis de TCLP, pero en vez de medir directamente mediante espectrometría de absorción atómica, mide indirectamente a través de colorimetría.

#### 4.1.1. Coagulación/Floculación

El primer problema por solucionar es que el volumen del desecho es muy elevado, pues se estima que corresponde a un 10% del total de agua tratada. Esto quiere decir que si se tratan 1000[L] de agua, se generarán 100[L] de desecho.

Para disminuir este valor, se utiliza un proceso de coagulación/floculación, del cual se obtienen dos subproductos, un sobrenadante con una mínima concentración de arsénico y un precipitado o concentrado rico en coágulos/flóculos que tendrán adherido el arsénico. Los coágulos/flóculos que permanezcan en suspensión en el sobrenadante serán retirados mediante filtración, de esta forma el sobrenadante puede entrar nuevamente al proceso de foto-oxidación y se generará un reciclaje el cual aumenta la eficiencia de Solarsenic. Para este caso por eficiencia se entenderá como agua limpia libre de arsénico que se obtiene de cierta cantidad de agua contaminada.

Para que el procedimiento sea efectivo, el reciclaje debe tener una concentración de arsénico menor o igual a la concentración de arsénico que tiene el río o agua que se esté tratando, es decir, menor a 1000[ppb] que es el promedio de arsénico detectado por el equipo de Solarsenic.

Para la elaboración de los coágulos/flóculos, se ocupa el mismo principio de estabilización del proceso S/S, el cual tiene como objetivo formar compuestos insolubles que precipiten. Por esta razón, se evalúa el efecto de dos participantes, la cal viva y el hierro con EDO +2. La cal viva se elige por su bajo valor y amplia utilización en las industrias de tratamiento y el por qué del hierro (II) está relacionado a los excelentes resultados obtenidos en laboratorio, además que el compuesto hierro-arsénico que se formará presenta una mayor estabilidad que su rival.

Se podría decir que esta etapa corresponde a una estabilización previa que aumenta la interacción entre el reactivo y el arsénico, pero no garantiza un proceso completo de estabilización.

#### 4.1.2. Estabilización/Solidificación

Una vez generado el concentrado de arsénico del proceso anterior, el desecho se somete a un proceso de S/S, el cual tiene como objetivo que todo el arsénico presente esté enlazado en moléculas insolubles (estabilización química) y que estas moléculas estén aisladas del medioambiente (solidificación), para efectos prácticos, quiere decir que no lixivien.

La elaboración de esta matriz deja abiertas las puertas al análisis de sus propiedades mecánicas y su posible uso alternativo.

Para generar esta matriz se utiliza cal y arena, que proveen las condiciones necesarias para la estabilización y cemento que provee las condiciones para la solidificación. Las relaciones entre estos compuestos será el valor a determinar, considerando que el lixiviado de estas muestras esté dentro de los parámetros legales del gobierno chileno Decreto 90, Decreto 46 y D.S. 148.

### 4.1.3. Medición de arsénico

Para determinar la efectividad de las dos etapas anteriores es necesario poseer una técnica de medición de arsénico en líquidos y otra en sólidos. Es por tanto que se desarrollan dos curvas de calibración que permiten medir arsénico a través de absorbancia de UV-visible.

Si bien el principio de medición en ambos protocolos es el mismo, se hace necesario diferenciar entre uno y otro debido a diferencias de pH y contaminación de iones, para mayor detalle, ver sección 4.8.

### 4.2. Condiciones de seguridad y EPP

Se deben cumplir ciertos protocolos de trabajo en el laboratorio, por ejemplo, en todo momento utilizar una bata blanca y guantes de nitrilo. En las ocasiones con las que se trabaje con la sal pura de arsénico, además es necesario utilizar una mascarilla protectora y lentes.

Se encuentran dos vías de descarte de residuos arsenicales, si son líquidos se utiliza un bidón contenedor. Si los residuos son sólidos, se disponen en una bolsa de residuos tóxicos. En ambos casos, los residuos son tratados por una empresa externa.

En relación con material de laboratorio contaminado con arsénico y que puede ser reutilizado, éste se coloca en un recipiente con *HCl* al 10% [p/v]. Luego es lavado con agua potable y posteriormente con agua destilada. Los instrumentos húmedos deben ser secados durante 24 horas en una estufa calefactora a 60°C.

### 4.3. Reactivos

Los reactivos necesarios para poder llevar a cabo cada una de las secciones del experimento están resumidos en la Tabla 4.

Tabla 4: Reactivos necesarios para llevar a cabo todos los experimentos

| Etapa de utilización                  |  |                                |                                   |
|---------------------------------------|--|--------------------------------|-----------------------------------|
| Reactivos de Coagulación/floculación  | Reactivos para elaboración de matrices | Reactivos en general           | Reactivos para Pureza de cal viva |
| Arseniato de sodio heptahidratado     | Arena                                  | Yoduro de potasio              | Murexide                          |
| Sulfato de hierro (II) heptahidratado | Cemento tipo I, ver Anexos 7.3         | Ácido ascórbico                | EDTA                              |
|                                       | Cal viva                               | Hidróxido de sodio             | Sulfato de potasio                |
|                                       |  | Ácido sulfúrico 97%-99% pureza | Cloruro de magnesio hexahidratado |
|                                       |  | Ácido clorhídrico 37% pureza   |                                   |

#### 4.4. Materiales

Para llevar a cabo estos experimentos se utilizan una serie de instrumentos que cumplen distintas funciones, algunos de limpieza, medición o elaboración de un experimento. Los instrumentos necesarios son:

- Pipietas
- Matraces
- Vasos precipitados
- Tubos de centrífuga
- Botella de polipropileno de 330[mL]
- matraz Erlenmeyer de 125[mL]
- Espectrofotómetro
- Balanzas.
- Espátulas.
- Tubos de vidrio para espectrofotometría
- Probeta de 250mL
- Botella de 1000mL
- Destilador
- Secadora
- Agitador y/o “shaker”

En algunos casos, como el de las pipetas son necesarias de varios tipos, estas especificaciones se detallan en la Tabla 5.

Tabla 5: Especificación de materiales e instrumentos

| <b>Instrumento</b>  | <b>Tipo 1</b>  | <b>Tipo 2</b> | <b>Tipo 3</b>  | <b>Tipo 4</b>  | <b>Tipo 5</b> |
|---------------------|----------------|---------------|----------------|----------------|---------------|
| Pipetas             | 100[ $\mu$ L]  | 200[ $\mu$ L] | 1000[ $\mu$ L] | 5000[ $\mu$ L] |               |
| Matraces            | 10[mL]         | 25[mL]        | 50[mL]         | 100[mL]        | 1000[mL]      |
| Vasos precipitados  | Sin graduación | 250[mL]       | 900[mL]        |                |               |
| Tubos de centrífuga | 10[mL]         | 50[mL]        |                |                |               |
| Balanza             | Analítica      | De precisión  |                |                |               |

#### 4.5. Coagulación/Floculación

El residuo generado por Solarsenic, ver su proceso de síntesis en Anexos 8.4.5, entrará al proceso de coagulación/floculación utilizando sulfato de hierro y cal viva, para ello se utilizarán tubos Falcon de 50[mL] a los que se les añadirán 25[mL] de residuo.

Éste será tratado con los dos tipos de procedimientos, pero con un rango variado de valores de operación. Se desea evaluar el efecto por separado de cada una de las variantes, velocidad de agitación, tiempo de agitación, tiempo de decantación, pH inicial de la reacción y razón molar (hierro v/s arsénico y calcio v/s arsénico).

Todo comienza con un protocolo base al cual se le hacen modificaciones puntuales y graduales que permitan determinar el efecto de las condiciones. En esta sección de trabajo se desea evaluar el

efecto cualitativo del tratamiento, de forma que al momento de reunir todas las características óptimas de trabajo se obtenga un valor cuantitativo.

Como se medirá arsénico al sobrenadante, es necesario tener un punto que lo separe de lo que podría llamarse concentrado. Luego de la decantación, se decide que los primeros 20[mL] serán considerados como sobrenadante y que el resto será precipitado, ver Figura 11. Esta elección se debe a que los últimos 5[mL] están contaminados con partículas de hierro unidas a arsénico que podrían alterar la medición.

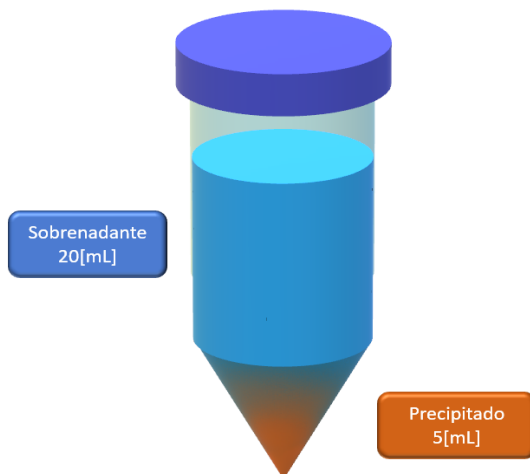


Figura 11: Elección de concentrado y sobrenadante del proceso de coagulación/floculación

#### 4.5.1. Protocolo con Hierro (II)

Para el protocolo de coagulación/floculación con sulfato de hierro, es necesario hacer un pretratamiento al residuo de Solarsenic. Por su alta concentración de  $NaOH$ , el pH de la solución es muy alto, cercano a 13.6, por lo tanto, se requiere disminuir este valor a entre 6 y 6.4 que es el reportado como pH óptimo de operación [6]. Para este ajuste, se requiere de las soluciones de ajuste de pH, ver su preparación en Anexos 8.4.15. Generalmente para acidificar se utiliza  $HCl$ , sin embargo, será reemplazado por  $H_2SO_4$  debido a problemas de movilidad que generaría el ion cloro, pues convierte al arsénico en un elemento de mayor movilidad [47].

El protocolo base de tratamiento con hierro, corresponde a un pH inicial de la solución residual de Solarsenic igual a 6,2, una velocidad de agitación de 300[rpm], 2 horas de agitación, 24 horas de decantación y una razón molar de hierro arsénico igual a 10, es decir 100[ $\mu L$ ] de la solución de hierro (II), para ver su fabricación visitar Anexos 8.4.12.

Las condiciones bases antes señaladas tienen distintas razones de elección, el pH fue elegido en base a la bibliografía antes señalada, al igual que el tiempo de agitación y de decantación, la velocidad de agitación porque es el término medio entre 0 y 600[rpm] que es el valor máximo de velocidad que permite el agitador o “shaker”, por último, el valor de la razón molar fue decidido en base a experimentos previos que abarcaron razones iguales a 0,5, 1, 10, 20 y 30, a modo de tener una referencia de dónde comenzar.

La Tabla 6 muestra las variaciones que se harán al protocolo base, en primer lugar, se evalúa el efecto pH, por lo que es necesario que luego de añadir la solución con hierro, se ajuste rápidamente el pH a los valores señalados en la tabla, utilizando las soluciones de ajuste de pH, ver su fabricación en Anexos 8.4.15. Al añadir la solución de hierro, el pH de la solución bajará mucho pues para mantener el hierro en su EDO +2, éste se mantiene a pH 1,22.

Tabla 6: Variaciones puntuales de cada tipo para las condiciones de operación en el tratamiento con hierro (II)

| pH    | T. agitación [min] | Velocidad [rpm] | T. decantación [h] | Razón molar |
|-------|--------------------|-----------------|--------------------|-------------|
| 2,7   | 30                 | 100             | 0                  | 1           |
| 3,0   | 60                 | 300             | 2                  | 3           |
| 3,6   | 90                 | 600             | 24                 | 5           |
| 6,05  | 120                |                 |                    | 7           |
| 7,1   | 150                |                 |                    | 10          |
| 7,7   |                    |                 |                    |             |
| 11,45 |                    |                 |                    |             |

Posterior a la decantación, el sobrenadante es analizado mediante colorimetría, ver el punto 4.8.1. De este trabajo se elige el que mejor resultado obtiene, es decir, menor concentración de As y se utiliza el valor de dicha variable de operación en el siguiente ítem del experimento.

Se ejecuta el mismo procedimiento y se itera para el tiempo de agitación, velocidad de agitación, tiempo de decantación y razón molar, utilizando ese orden en la secuencia de los experimentos.

## 4.5.2. Protocolo con Cal viva

### 4.5.2.1. Pureza de la cal viva

La cal viva comprada es la utilizada en construcción, por lo tanto, su pureza está lejos de ser un 100% y como a futuro será necesario tener una relación exacta entre cal y arsénico, es necesario determinar su pureza. Para efectos prácticos, se asume que todo el calcio presente en la cal corresponde al de la molécula  $CaO$ . Este es un supuesto fuerte pues se está asumiendo que en el proceso de elaboración de la cal, todo el carbonato de calcio reaccionó y se produjo cal viva.

El principio de este método de medición es añadir poco a poco una solución de EDTA de concentración conocida a otra solución de calcio de concentración desconocida que presenta un colorante menos afín al EDTA.

El EDTA se une de forma univalente a cada átomo de calcio, por lo que cuando existan moléculas de EDTA que no estén enlazadas al  $Ca^{2+}$ , estas se unirán al colorante y habrá un cambio de tonalidad.

Para determinar la pureza de la cal, se prepara una solución en la cual se utilizan 0,0719[g] de cal y se afora hasta 25[mL].

Para preparar el colorante se requiere mezclar 0,5[g] de muréxide en 50[g] de sulfato de potasio.

Luego colocar una alícuota de 5[mL] de la muestra problema en un matraz Erlenmeyer de 125[mL]. Agregar 5 gotas de NaOH 4[M] y añadir 50[mg] de la preparación del colorante y titular con EDTA 0,01[M] hasta el viraje de rosa a púrpura, ver Figura 12.

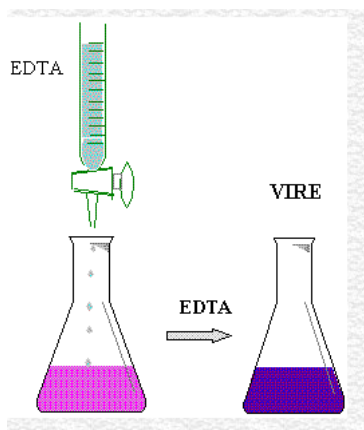


Figura 12: Cambio de color en la solución problema al agregar EDTA

Con la cantidad de solución de EDTA añadida se puede determinar la cantidad de moléculas de EDTA que fueron administradas, por lo tanto, como la relación de unión entre el EDTA y los átomos de calcio es de 1 es a 1, se puede determinar la cantidad de cal, asumiendo que todos los átomos de calcio corresponden sólo a moléculas de  $CaO$ .

$$Moles_{Ca^{2+}} = Volumen_{EDTA} * Concentración_{EDTA}$$

$$Peso_{CaO} = Moles_{Ca^{2+}} * PM_{CaO}$$

$$Pureza = \frac{Peso_{CaO}}{0,0719}$$

#### 4.5.2.2. Desarrollo del protocolo con cal

Este protocolo sigue la misma forma de operación que el caso con hierro, primero se determina un protocolo base de trabajo al cual se le aplican variaciones puntuales y graduales para determinar el efecto que tienen cada una de las condiciones de operación (velocidad de agitación, tiempo de agitación, tiempo de decantación, pH inicial y razón molar entre calcio y arsénico).

Para determinar la cantidad de cal que se debe añadir a una determinada razón molar, se debe tener en cuenta la pureza de la cal, valor que se obtiene utilizando la metodología del punto 4.5.2.1.

El protocolo de partida de tratamiento con cal corresponde a un pH inicial de la solución residual de Solarsenic sin ajuste, una velocidad de agitación de 300[rpm], 2 horas de agitación, 24 horas de decantación y una razón molar de calcio arsénico igual a 300, es decir, 0,2159[g] de cal viva.

El pH y tiempo de decantación fue elegido en base a bibliografía [26]. La velocidad de agitación, al igual que el caso con hierro, fue elegida en base a las capacidades del equipo de trabajo. El tiempo de agitación se dejó igual que el caso con hierro y la razón molar se obtuvo en base a experimentos previos que utilizaron razones molares de 10, 50, 100, 300, 500 y 1000.



Tabla 7: Variaciones puntuales de cada tipo para las condiciones de operación en el tratamiento con cal viva

| T. agitación [min] | Velocidad [rpm] | pH    | T. decantación [h] | Razón molar |
|--------------------|-----------------|-------|--------------------|-------------|
| 15                 | 100             | 1.74  | 0.5                | 200         |
| 30                 | 300             | 3.1   | 3                  | 300         |
| 60                 | 600             | 5.06  | 24                 | 400         |
| 90                 |                 | 7     |                    | 500         |
| 120                |                 | 8.33  |                    | 600         |
| 150                |                 | 10.93 |                    | 700         |
| 180                |                 | 12.65 |                    |             |
| 210                |                 |       |                    |             |
| 240                |                 |       |                    |             |

La Tabla 7 muestra las variaciones que se harán al protocolo base, en primer lugar, se evalúa el efecto del tiempo de agitación, por lo que se preparan muestras que tendrán los tiempos de agitación dictaminados por la tabla. Los demás parámetros están señalados por el protocolo base.

Luego de realizar este experimento, se decide que los primeros 20[mL] serán considerados como sobrenadante y que el resto se representa como precipitado. Esta elección se debe a que los últimos 5[mL] están contaminados con partículas de calcio precipitadas en el tubo Falcon, si se retira líquido con una pipeta y la punta de ésta, pasa cerca del precipitado, las mediciones podrían verse alteradas.

El sobrenadante es analizado mediante colorimetría, ver el punto 4.8.1. De este trabajo se elige el que mejor resultado obtiene, es decir, menor concentración de As y se utiliza el valor de dicha característica en el siguiente ítem del experimento.

Se ejecuta el mismo procedimiento y se itera para la velocidad de agitación, pH, tiempo de decantación y razón molar, utilizando esa secuencia en la elaboración de los experimentos.

La cal vivía forma  $Ca(OH)_2$  en agua, es decir, aporta iones hidroxilo a la solución, aumentando el pH. Como la medición de pH, una vez agregada la cal a los 25[mL] de residuo, es muy sensible, por pH inicial se refiere al pH que tiene el residuo antes de agregar la cal viva. Las impurezas de la cal y el alto pH podrían arruinar el estado de la sonda.

#### 4.6. Densidad aparente de los reactivos

Es necesario determinar la densidad aparente que tienen cada uno de los reactivos con los que se trabajará en la fabricación de la matriz sólida, pues la mayoría de las referencias hacen relación a razones volumétricas.

No obstante, no es necesario obtener un valor certero, por lo que no se utiliza equipo especializado. Se trabaja con contenedores de volumen conocido, en este caso los coloquialmente llamados “tapper”. En esta ocasión se utilizan “tappers” que tienen un volumen de 292[mL].

Como no se desea que los reactivos se compriman, se llenan los contenedores utilizando una espátula hasta que el contenido comience a escaparse del envase. Luego se pasa una espátula de

forma rasante sobre los “tapper” de modo que el material ocupe todo el espacio disponible, ver Figura 13.

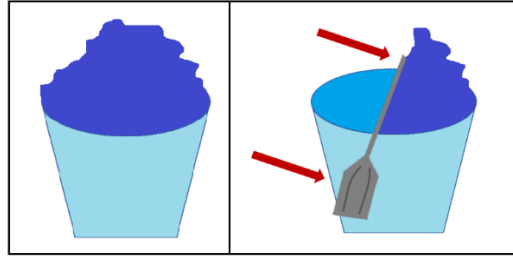


Figura 13: Llenado del contenedor y retiro de material excesivo

Una vez hecho el procedimiento anterior, se pesa el contenedor lleno de material, a ese valor se le descuenta el peso del envase y se determina la cantidad en gramos que hay de material, luego como el volumen ya es conocido, 292[mL], se puede determinar la densidad aparente.

$$Densidad_{aparente}[g/mL] = \frac{Masa_{muestra}[g]}{292[mL]}$$

#### 4.7. Estabilización y solidificación (S/S)

La matriz está compuesta del residuo líquido más cemento, cal y arena, por lo que se desea evaluar el efecto que tienen cada uno de los componentes de la matriz. Para ello se elabora una receta base de trabajo a la cual se le irán haciendo modificaciones por separado de cada uno de sus componentes.

La receta base está diseñada en torno a una relación volumétrica de los materiales, en primer lugar, la relación entre cemento y cal es de 1 es a 2 [45] [48]. Este valor está determinado por las relaciones que se utilizan en construcción, más en específico en la utilización de morteros mixtos.

En cuanto a la cantidad de arena, si bien en construcción representa el eje central que otorga rigidez a la obra, en esta ocasión se desea estudiar el impacto que tiene al interactuar con el arsénico a través de enlaces C-S-H (silicato cálcico hidratado), por tal motivo la relación entre cemento y arena, para la receta base es de 3:1 [49].

El propósito de esta sección del experimento es la utilización de la menor cantidad de recursos para obtener la menor cantidad de arsénico lixiviable, por esta razón, la relación de agua (relación volumétrica entre agua y aglomerantes como cemento y cal) debe ser lo más alta posible.

Se elige como punto inicial un valor de relación de agua igual a 0.7, pues es un valor medio en cuanto a la relación máxima y promedio a poder utilizar que oscila entre 0.42 y 1 [50].

De esta forma la receta base está hecha en proporciones volumétricas de 1:2:0.33, lo que en gramos se traduce en 11[g] de cemento, 17.5[g] de cal, 5.9[g] de arena y 25[mL] de residuo proveniente de la etapa de coagulación/floculación con hierro y con cal.

Las tablas Tabla 8, Tabla 9, Tabla 10 y Tabla 11 muestran la variación de los distintos componentes a la hora de elaborar las matrices de encapsulamiento. Las mismas recetas son

utilizadas tanto para las matrices que utilizan como residuo el concentrado proveniente de la coagulación/floculación con hierro como con cal viva.

*Tabla 8: Preparación de matrices para determinar el efecto de la cantidad de residuo*

| <b>Muestra</b> | <b>Residuo [mL]</b> | <b>Cemento [g]</b> | <b>Cal [g]</b> | <b>Arena [g]</b> |
|----------------|---------------------|--------------------|----------------|------------------|
| R1             | 40                  | 11                 | 17,5           | 5,9              |
| R2             | 32,5                | 11                 | 17,5           | 5,9              |
| R3             | 25                  | 11                 | 17,5           | 5,9              |
| R4             | 17,5                | 11                 | 17,5           | 5,9              |
| R5             | 12,5                | 11                 | 17,5           | 5,9              |

*Tabla 9: Preparación de matrices para determinar el efecto de la cantidad de cemento*

| <b>Muestra</b> | <b>Residuo [mL]</b> | <b>Cemento [g]</b> | <b>Cal [g]</b> | <b>Arena [g]</b> |
|----------------|---------------------|--------------------|----------------|------------------|
| Cem1           | 25                  | 17,6               | 17,5           | 5,9              |
| Cem2           | 25                  | 14,3               | 17,5           | 5,9              |
| Cem3           | 25                  | 11                 | 17,5           | 5,9              |
| Cem4           | 25                  | 7,7                | 17,5           | 5,9              |
| Cem5           | 25                  | 5,5                | 17,5           | 5,9              |

*Tabla 10: Preparación de matrices para determinar el efecto de la cantidad de cal*

| <b>Muestra</b> | <b>Residuo [mL]</b> | <b>Cemento [g]</b> | <b>Cal [g]</b> | <b>Arena [g]</b> |
|----------------|---------------------|--------------------|----------------|------------------|
| Cal1           | 25                  | 11                 | 28             | 5,9              |
| Cal2           | 25                  | 11                 | 22,75          | 5,9              |
| Cal3           | 25                  | 11                 | 17,5           | 5,9              |
| Cal4           | 25                  | 11                 | 12,25          | 5,9              |
| Cal5           | 25                  | 11                 | 8,75           | 5,9              |

*Tabla 11: Preparación de matrices para determinar el efecto de la cantidad de arena*

| <b>Muestra</b> | <b>Residuo [mL]</b> | <b>Cemento [g]</b> | <b>Cal [g]</b> | <b>Arena [g]</b> |
|----------------|---------------------|--------------------|----------------|------------------|
| A1             | 25                  | 11                 | 17,5           | 3,3              |
| A2             | 25                  | 11                 | 17,5           | 5,9              |
| A3             | 25                  | 11                 | 17,5           | 19               |
| A4             | 25                  | 11                 | 17,5           | 30               |
| A5             | 25                  | 11                 | 17,5           | 60               |

#### 4.8. Medición de arsénico

El análisis avalado por la EPA para medir la peligrosidad de arsénico de una muestra es el TCLP, el cual involucra preparar la muestra con soluciones de *HCl* y de ácido ascórbico junto ioduro de potasio, para luego ir a la espectrometría de absorción atómica, ver sección 3.4.

Toda la bibliografía encontrada hace referencia a que, para medir la concentración de arsénico en una muestra, tanto sólida como líquida, es necesario utilizar espectrometría de absorción atómica. Sin embargo, no se dispone de dicha tecnología en el laboratorio de calidad de aguas de la Universidad de Chile. Dentro de la universidad existen otros laboratorios que poseen un espectrómetro de absorción atómica, sin embargo, trabajar con arsénico significaría dejar ese instrumento inservible para realizar otras mediciones que no tengan arsénico.

Las muestras podrían mandarse a un laboratorio externo, pero el costo es un problema, pues cada muestra cuesta entre 6UF y 12UF [6] [5] [26].

Por tal motivo, el proyecto Solarsenic ha desarrollado un método de medición indirecto que utiliza un colorante, el cual genera un compuesto capaz de absorber luz UV de color azul, de este modo mediante espectrofotometría o colorimetría es posible determinar su concentración.

Para llevar a cabo este procedimiento, se añade 1[mL] de *HCl* al 10% p/p y 100[ $\mu$ L] de fosfato 1[M] a un matraz de 10[mL]. Posteriormente, se coloca la muestra en el matraz hasta completar el aforo.

Luego es tiempo de preparar el colorante, coloquialmente llamado “reactivo Mo”, para el cual se utilizan las soluciones A, B, C y D en razones volumétricas 2:2:1:5. Estas soluciones sólo se mencionan con letras pues corresponden a propiedad intelectual de Solarsenic.

En una siguiente etapa, se toman 4[mL] de la solución que tiene *HCl* y fosfato, y se colocan en un tubo de vidrio transparente al cual se le añaden 400[ $\mu$ L] de colorante, luego se agita a 300[rpm] por 10 minutos.

Para la medición en el espectrofotómetro, se mide la absorbancia en un rango de entre 600[nm] y 950[nm], debiéndose encontrar el pico de absorbancia cercano a los 880[nm]. Es posible que la muestra esté muy concentrada, por lo que puede ser necesario diluirla. Se considera recomendable la dilución si la absorbancia de la muestra es superior a 0,6.

El método propuesto es una variación del método colorimétrico, el cual utiliza las mismas soluciones que preparan la muestra en TCLP, pero utiliza el mismo principio colorante.

Otra variación importante es que el ensayo de TCLP utiliza un agitador vertical, ver Figura 9 en la sección 3.3. Como no se dispone de este equipo, en su lugar se utiliza un “shaker” con cámara de incubación a una velocidad de 600[rpm], teniendo la precaución de colocar la botella de forma horizontal y no vertical, para evitar la precipitación de sólidos

#### 4.8.1. Protocolo de medición de arsénico en líquidos por método colorimétrico

El protocolo de medición comienza con un filtrado de la muestra en el que se utiliza un filtro de 0,2[ $\mu$ m] de diámetro de poro [40].

Luego, en vez de acondicionar la muestra con *HCl* al 10% y fosfato 1[M], se hará con una solución de yoduro de potasio más ácido ascórbico al 5% p/v, para ver su preparación visitar Anexos 8.4.8, y la solución de *HCl* 0.1[M], para ver su preparación visitar Anexos 8.4.11, así se imita el condicionamiento de la muestra que se usa en TCLP [30].

Se toma un matraz de 10[mL] y se le añade 1[mL] de HCl 0.1[M] y 1[mL] de yoduro de potasio más ácido ascórbico 5% p/v, luego se coloca la muestra a la que se le desea medir arsénico hasta completar aforo, al igual que el procedimiento regular, es posible que la muestra esté muy concentrada, por lo que puede ser necesario diluirla si su absorbancia fuese mayor a 0,6.

En este punto el pH de la muestra tratada con ambas soluciones debe ser cercano a 1,75, con un error máximo permitido de  $\pm 0,05$ . Este valor se debe respetar en todos los casos, pues el colorante que se utiliza es muy sensible al pH y se mueve el pico de absorbancia al mover el pH de la muestra. El protocolo que determina este valor está en la sección 4.8.3.

Se toman 4[mL] de la solución y se colocan en un tubo de vidrio transparente apto para espectrofotometría, luego se le añaden 400[ $\mu$ L] de “Reactivo Mo”. Inmediatamente después, el tubo de vidrio debe ser colocado en agitación a 300[rpm] durante 30 minutos.

Transcurrido el tiempo de agitación, se mide la absorbancia de la muestra en el espectrofotómetro en un rango de entre 700 y 950[nm]. El pico debiese ser a los 890[nm] que es el valor representativo de la muestra, si este pico está desplazado significa que el procedimiento de colorimetría está erróneo. A este protocolo se le designará como colorimetría estándar.

Sin embargo, en el desarrollo de los experimentos, no todas las muestras tendrán el mismo pH ni tardarán lo mismo en reaccionar, el pico de medición podría verse alterado y es perjudicial para la muestra. Por consiguiente, existen una serie de correcciones a la colorimetría estándar que se señalan en la Tabla 12.

Tabla 12: Correcciones a la colorimetría estándar

| Experimento                            | Tiempo de agitación | Concentración de HCl | Cantidad solución HCl |
|--|---------------------|----------------------|-----------------------|
| Coagulación/floculación con hierro     | 30 minutos          | 1[M]                 | 0.6[mL]               |
| Coagulación/floculación con cal        | 30 minutos          | 3[M]                 | 1.1[mL]               |
| Medición de arsénico en sólidos (TCLP) | 60 minutos          | 1[M]                 | 1.1[mL]               |

Las correcciones que entrega esta tabla fueron obtenidas mediante prueba y error en la concentración y cantidad de solución de HCl que se administró.

#### 4.8.2. Protocolo de medición de arsénico en sólidos mediante método colorimétrico

Todo comienza con la muestra sólida a la cual se le debe retirar todo líquido presente, mediante filtración. Sin embargo, por objetivos del proyecto, todas las muestras deben ser sólidas y secas, similares al concreto. Luego debe ser triturada a un tamaño de partícula menor a 1[mm].

El material se debe someter a un proceso de extracción sólido líquido, en el cual se utiliza la solución lixiviante, para ver su preparación visitar Anexos 8.4.1. El volumen de solución se expresa en [mL] según la siguiente relación:

$$Volumen_{\text{Solución Lixivante}} = 20 * Peso_{\text{muestra}} [g]$$

La ecuación anterior se desprende de la sección 3.4, en la cual se asume que el porcentaje de sólidos de la muestra es un 100%.

Se utilizan 7,5[g] de muestra triturada que se colocan en una botella de polipropileno de 330[mL] y se añaden 150[mL] de solución lixivante. Estas botellas deben ir a agitación por 18 horas a 600[rpm] teniendo cuidado de colocarles en posición horizontal.

Seguidamente, se deben retirar las botellas y dejarlas de forma vertical para que los sólidos precipiten durante un periodo de entre 4 horas y 6 horas. El sobrenadante debe ser retirado y pasar por un filtro de 0,2[ $\mu\text{m}$ ], ahora la muestra está lista para la medición y continúa con el procedimiento señalado en el punto 4.8.1.

#### 4.8.3. Efecto de las condiciones del medio en la medición de As

Debido a experimentos previos, se determina que en ciertas ocasiones el protocolo se comportaba muy bien, es conforme a los resultados esperados, pero en otras ocasiones los resultados oscilan o se obtenían valores negativos, es decir, la muestra con arsénico debería haber tenido menos arsénico que el blanco. Esto era un claro signo de que hay algún factor importante que debe considerarse.

Se determinó que el pH jugaba un papel fundamental en cuanto a la medición y oscilaba con una amplitud muy grande, entre 1,75 y 12. Por oscilación, se entiende a que la medición de pH en casos extremos variaba desde 1,75 para algunas muestras hasta 12 para otras.

El protocolo de medición involucra preparar la muestra con una solución de ácido ascórbico y ioduro de potasio junto a otra con *HCl*, a este preparado es al cual se le midió y medirá el pH.

Para determinar el efecto de esta variable, se utilizan matraces de 10[mL] en los cuales se preparan las siguientes soluciones:

- **Solución A:** se preparó con 100[ $\mu\text{L}$ ] de As(V) 10.000[ppb], 1[mL] de Ac. Ascórbico + KI 5% p/v, 1[mL] de HCl 0.1 [M] y se aforó con NaOH [0.5M], ver punto 8.4.13.
- **Solución B:** se preparó con 100[ $\mu\text{L}$ ] de As(V) 10.000[ppb], 1[mL] de Ac. Ascórbico + KI 5% p/v, 1[mL] de HCl 0.1 [M] y se aforó con agua destilada.
- **Solución C:** se preparó con 100[ $\mu\text{L}$ ] de As(V) 10.000[ppb], 1[mL] de Ac. Ascórbico + KI 5% p/v, 1[mL] de HCl 0.1 [M] y se aforó con solución lixivante, ver punto 8.4.1
- **Solución D:** se preparó con 100[ $\mu\text{L}$ ] de As(V) 10.000[ppb], 1[mL] de Ac. Ascórbico + KI 5% p/v, 1[mL] de HCl 0.1 [M] y se aforó con extracto TCLP de blanco, ver punto 8.4.6.

La solución A, tiene como objetivo representar al desecho generado por Solarsenic, con su elevado pH y iones contaminantes. La solución B, tiene como objetivo representar a una solución arsenical en agua destilada, es decir, sin ningún tipo de contaminante. La solución C, tiene como objetivo representar a la solución lixivante, ver Anexos 8.4.1, que se utiliza en el análisis de TCLP, es decir, ve el efecto del ácido acético. En último lugar está la solución D, quien representa al líquido de extracción de TCLP, es decir, el líquido resultante de la agitación de la matriz sólida de cemento, cal y arena en presencia de solución lixivante.

A cada solución se le toma el pH y se colocan 4[mL] en un tubo de vidrio para espectrofotometría, posteriormente se le adicionan 400[μL] de reactivo Mo, se deja agitar por 30 minutos a 300[rpm] y se mide el espectro de absorbancias entre 700[nm] y 950[nm].

#### 4.8.4. Curvas de calibración

En las secciones anteriores del método colorimétrico se habla de obtener una absorbancia, sin embargo, este valor por sí sólo no aporta información, es necesario obtener una recta que relacione absorbancia de UV-visible con la concentración de la muestra.

Existen dos situaciones en la que se medirá arsénico de una muestra, cuando el solvente es agua y cuando el solvente es solución lixivante. Como no se sabe el efecto concreto que tiene la diferencia de solventes, se crearon dos curvas de calibración, una para agua y otra para solución lixivante.

##### 4.8.4.1. Agua como solvente

En esta etapa se utiliza la solución de arsénico de 1[ppm] descrita en Anexos 8.4.4. Para el ajuste de curva entre absorbancia y concentración de arsénico, se hace un ensayo en el cual cada matraz tiene una concentración de arsénico conocida.

Se utilizan matraces de 10[mL] en los cuales se añade cierta cantidad de la solución arsenical de 1[ppm], tales cantidades aparecen en la Tabla 13.

Tabla 13: Volumen de la solución arsenical 1[ppm] que se utiliza en el ajuste de curva

| Muestra [ppb] | Cantidad [μL] |
|---------------|---------------|
| 10            | 100           |
| 40            | 400           |
| 80            | 800           |
| 100           | 1000          |
| 120           | 1200          |
| 150           | 1500          |

Seguidamente se mide la absorbancia de cada muestra utilizando el protocolo de colorimetría estándar señalado en el punto 4.8.1.

De esta forma se obtienen puntos que relacionan absorbancia v/s concentración, dichas relaciones deben ser linealizadas para conocer los valores representativos de la recta.

##### 4.8.4.2. Extracto solución lixivante de una matriz blanco como solvente

En esta etapa se utiliza la solución de arsénico de 25[ppm] descrita en Anexos 8.4.4, se toman 400 [μL] y se diluye hasta 10[mL] con solución lixivante para TCLP, ver Anexos 8.4.1, con tal de que la solución de trabajo sea de 1[ppm] o 1000[ppb].

Para el ajuste de curva entre absorbancia y concentración de arsénico, se hace un ensayo en el cual cada matraz tiene una concentración de arsénico conocida.

Se utilizan matraces de 10[mL] en los cuales se añade cierta cantidad de la solución arsenical de la dilución recientemente elaborada, tales cantidades aparecen en la Tabla 14.

Tabla 14: Tabla 2: Volumen de la solución diluida que se utiliza en el ajuste de curva

| <b>Muestra [ppb]</b> | <b>Cantidad [<math>\mu</math>L]</b> |
|----------------------|-------------------------------------|
| 10                   | 100                                 |
| 40                   | 400                                 |
| 80                   | 800                                 |
| 100                  | 1000                                |
| 120                  | 1200                                |
| 150                  | 1500                                |

Seguidamente se mide la absorbancia de cada muestra utilizando el protocolo de colorimetría estándar señalado en el punto 4.8.1.

Con este protocolo se obtienen puntos que relacionan absorbancia v/s concentración, dichas relaciones deben ser linealizadas para conocer los valores representativos de la recta.

#### 4.8.5. Validez del método colorimétrico

El método colorimétrico propuesto, se basa en una medición indirecta a través de la colorimetría. Por lo tanto, presenta una tasa de error que debe ser estudiada.

Para poner a prueba el método colorimétrico, se elaboran dos matrices de encapsulamiento. La primera matriz se crea utilizando un concentrado hecho mediante el tratamiento de coagulación/floculación con hierro en sus condiciones óptimas, ver 4.5.1 y 5.1.1.6, más la receta base de encapsulamiento descrita en el punto 4.7. La segunda matriz se elabora utilizando el concentrado creado mediante el tratamiento de coagulación/floculación con cal en sus condiciones óptimas, ver 4.5.2 y 5.1.2.7, y la receta base de la matriz de encapsulamiento descrita en el punto 4.7. En ambos, las cantidades de todos los componentes de la matriz se multiplica por 1.6 para tener más muestra que analizar.

Las matrices fueron dejadas fraguar durante 28 días, luego 50[g] de cada muestra se mandan al DITUC (Departamento de innovación tecnológica de la Universidad Católica) para hacerles un análisis de TCLP. El resto de la muestra, que corresponde a aproximadamente 30[g], permanecen en el laboratorio de calidad de aguas para someterlos al método de medición de arsénico en sólidos propuesto, ver punto 4.8.2.

Para disminuir el error de medición por el método propuesto, cada medición de los experimentos se desarrolla por triplicado.



## 5. Resultados y discusión

### 5.1. Coagulación/Floculación

#### 5.1.1. Protocolo con Hierro

Para la medición de cada uno de los experimentos se trabaja con el sobrenadante al cual se le añaden sus respectivos reactivos según el protocolo de medición señalado en el punto 4.8. Sin embargo, como se señala en el punto 5.4.1, el pH de la solución a la cual se le añade el colorante conocido como “reactivo Mo” debe ser igual o semejante a 1,75. Por tal motivo, en vez de añadir 1[mL] de  $HCl$  0,1[M] se añaden 0,6[mL] de  $HCl$  1[M].

##### 5.1.1.1. pH Inicial

El objetivo de esta etapa es determinar el pH inicial de la reacción para que la concentración de arsénico en el sobrenadante sea la menor posible. Como el arsénico no puede desaparecer, quiere decir que mientras menor sea la concentración de arsénico en el sobrenadante, más arsénico fue atrapado por el hierro en el proceso de coagulación/floculación.

Se trabajó en un rango de valores iniciales de pH de entre 2,7 y 11,5, se midió la absorbancia para cada uno de los casos y se calculó la concentración de la muestra, utilizando la ecuación determinada en el punto 5.4.2.1. Hay que recordar que para poder medir el arsénico se prepara una solución que utiliza 1.6[mL] de reactivo (1[mL] de solución de ácido ascórbico más ioduro de potasio al 5% p/v y 0,6[mL] de  $HCl$  1[M]) y 8.4[mL] de muestra, ver punto 4.8.1, por lo que se considera un factor dilución igual a 10/8.4.

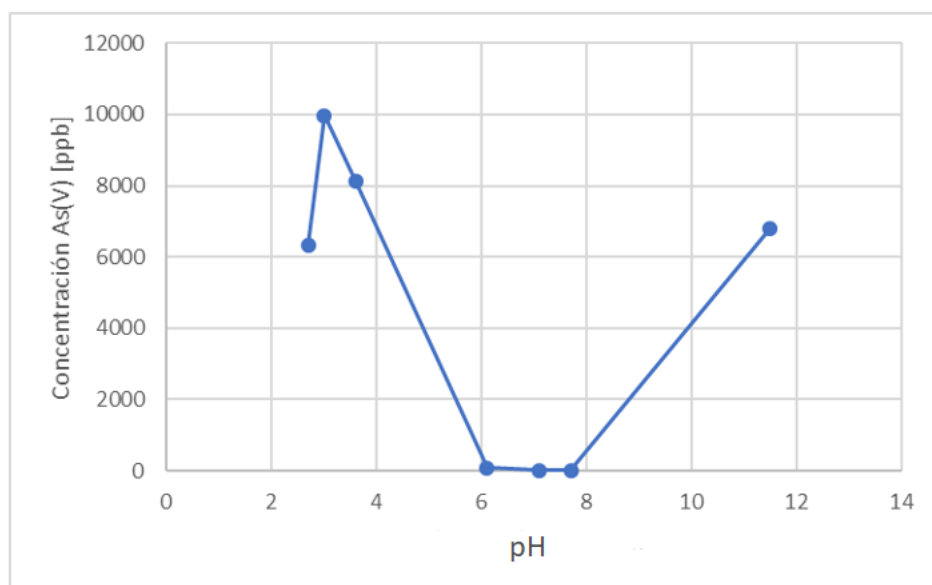


Gráfico 9: Experimento de coagulación/floculación a distintos pH iniciales de reacción

Del Gráfico 9, se desprende que la menor concentración de arsénico se alcanza a un pH inicial de entre 6 a 7,7, tal y como se esperaba según el Gráfico 5. Pues en este intervalo el arsénico se encuentra en una molécula con carga negativa ( $H_2AsO_4^-$ ) y el hierro se encuentra en una molécula con carga positiva ( $Fe(OH)^{2+}$ ).

El punto óptimo de trabajo es a pH inicial 7,1, para mayor detalle sobre los datos que aparecen en el Gráfico 9, ver Tabla 45 en Anexos 8.5.1.1.

Según lo reportado en bibliografía, ver 3.1.3.1, el pH óptimo de trabajo para este tipo de proceso debiese ser 6.2, sin embargo, para este caso particular de tratamiento, el valor se ve un poco desplazado. La diferencia encontrada se debe a los iones que acompañan al desecho, una alta concentración de sodio y de iones sulfato debido al ajuste de pH. Aun así, a pesar de la pequeña diferencia, el valor determinado como óptimo (pH 7,1) está dentro del rango de resultados posibles, pues según el Gráfico 5, el valor puede oscilar entre 6 y 8, basta que el hierro se encuentre como  $Fe(OH)^{2+}$  y que el ácido arsenioso está por lo menos una vez disociado.

Del Gráfico 9, se desprende que la curva se comporta de forma similar a una parábola de segundo grado con el vértice en el óptimo, esto quiere decir que una lejanía del punto óptimo de pH inicial de la reacción, se traduce en una menor precipitación de arsénico, debido a que la molécula de arsénico está poco disociada (bajo pH) o que el hierro no se encuentra con carga positiva (alto pH).

#### 5.1.1.2. *Tiempo de agitación*

El objetivo de esta sección es determinar el tiempo de agitación óptimo del proceso. En esta ocasión por óptimo se entiende al tiempo que otorgue una menor concentración de arsénico en el sobrenadante.

Se trabajó con tiempos de agitación que varían entre 30 minutos y 150 minutos, luego se midió la absorbancia y utilizando la ecuación del punto 5.4.2.1 se calcula la concentración de la muestra. Hay que recordar que para poder medir el arsénico se prepara una solución que utiliza 1,6[mL] de reactivo (1[mL] de solución de ácido ascórbico más ioduro de potasio al 5% p/v y 0,6[mL] de HCl 1[M]) y 8,4[mL] de muestra, ver punto 4.8.1, por lo que se considera un factor de dilución igual a 10/8,4.

El Gráfico 10 muestra los resultados de este experimento, demostrando que a menor tiempo de agitación la concentración de arsénico en el sobrenadante es menor. Esto se debe a que mientras más tiempo se esté en agitación, los flóculos tienen más oportunidad de romperse, entregando así el arsénico al sobrenadante. Para mayor detalle sobre los valores entregados en el gráfico ver Tabla 46 en Anexos 8.5.1.1.

De ahora en adelante, se decide utilizar 30 minutos como tiempo de agitación óptimo en los experimentos de coagulación/floculación con hierro.

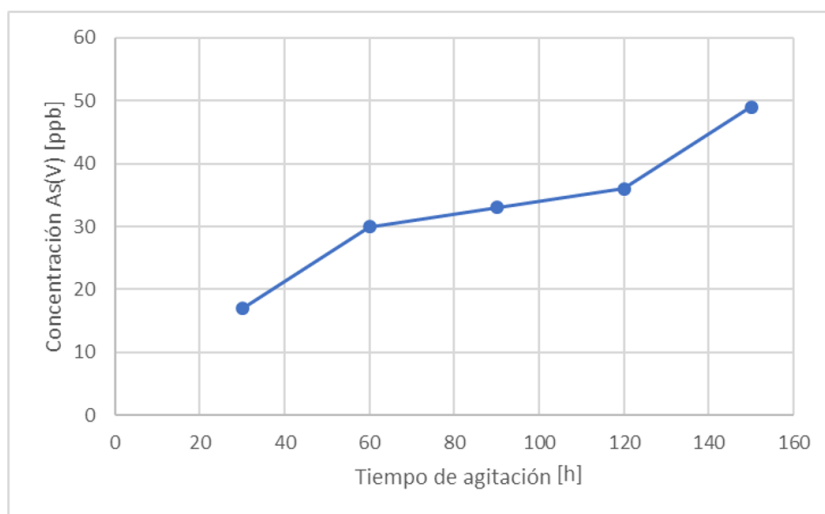


Gráfico 10: Concentración obtenida a distintos tiempos de agitación en el experimento de coagulación/floculación

En el punto 3.1.3.1, se determinó que la interacción entre el arsénico y el hierro era irreversible, sin embargo, este experimento viene a demostrar que dicha afirmación puede deberse a un análisis puramente químico, pues por mecanismos físicos es posible deshacer dicha interacción.

#### 5.1.1.3. Velocidad de agitación

El objetivo de esta sección es determinar la velocidad de agitación óptima para el proceso, por óptimo se entiende a la velocidad que permita una menor concentración de arsénico en el sobrenadante.

Se trabajó con velocidades de agitación que varían entre 100[rpm] y 600[rpm], luego se midió la absorbancia y utilizando la ecuación del punto 5.4.2 se calcula la concentración de la muestra. Hay que recordar que para poder medir el arsénico se prepara una solución que utiliza 1,6[mL] de reactivo (1[mL] de solución de ácido ascórbico más ioduro de potasio al 5% p/v y 0,6[mL] de HCl 1[M]) y 8,4[mL] de muestra, ver punto 4.8.1, por lo que se considera un factor dilución igual a 10/8,4.

El Gráfico 11, muestra los resultados de este experimento, demostrando que a menores revoluciones se obtienen mejores resultados. Considerando este factor y como se vio en el punto anterior que los flóculos se deshacen a mayores tiempos de agitación, se comprueba que el mecanismo gobernante en el tratamiento con hierro es la floculación y no la coagulación.

Podría considerarse no hay diferencia entre los puntos del experimento, pues la diferencia de las concentraciones es pequeña, es decir, podría estar dentro del rango de error permitido por el método de medición. Sin embargo, debido a la tendencia que presentan los puntos, se determina que, dentro del rango de valores utilizados para la velocidad de agitación, a mayor agitación, menor floculación de arsénico. Para ver más detalles sobre los valores utilizados para la realización del gráfico ver Tabla 47 en Anexos 8.5.1.1.

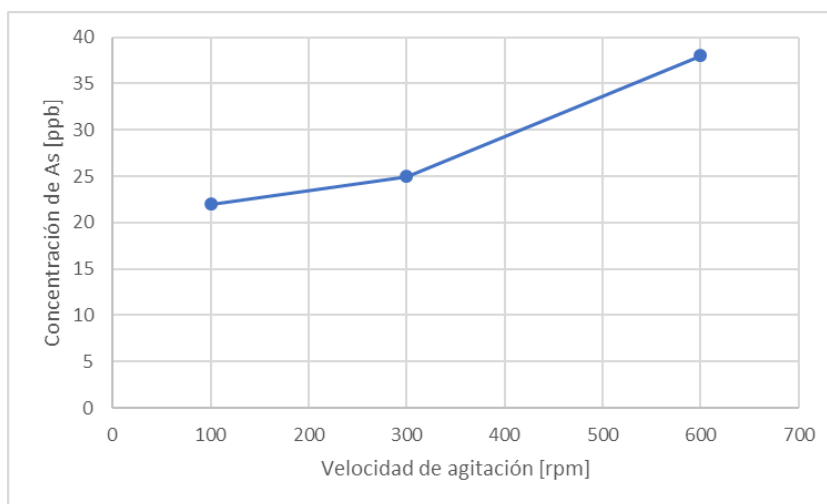


Gráfico 11: Experimento de coagulación/floculación a distintas velocidades de agitación

#### 5.1.1.4. Tiempo de decantación

El objetivo de esta sección es determinar el tiempo de decantación óptimo para el proceso, por óptimo se entiende al tiempo que permita una menor concentración de arsénico en el sobrenadante y no represente un tiempo excesivo.

Se trabajó con tiempos que varían entre 0 horas y 66 horas, luego se midió la absorbancia y utilizando la ecuación del punto 5.4.2 se calcula la concentración de la muestra. Hay que recordar que para poder medir el arsénico se prepara una solución que utiliza 1.6[mL] de reactivo y 8.4[mL] de muestra, ver punto 4.8.1, por lo que se considera un factor dilución igual a 10/8.4.

El Gráfico 12 muestra los resultados de este experimento, demostrando que en las primeras 24 horas no hay mayor diferencia en el tiempo de decantación a utilizar. Las diferencias en la medición concuerdan con el error del método, por lo que no se puede asegurar que existe una diferencia dentro de las primeras 24 horas. Para un mayor de talle sobre los datos con los que fue construido el Gráfico 12, ver Tabla 48.

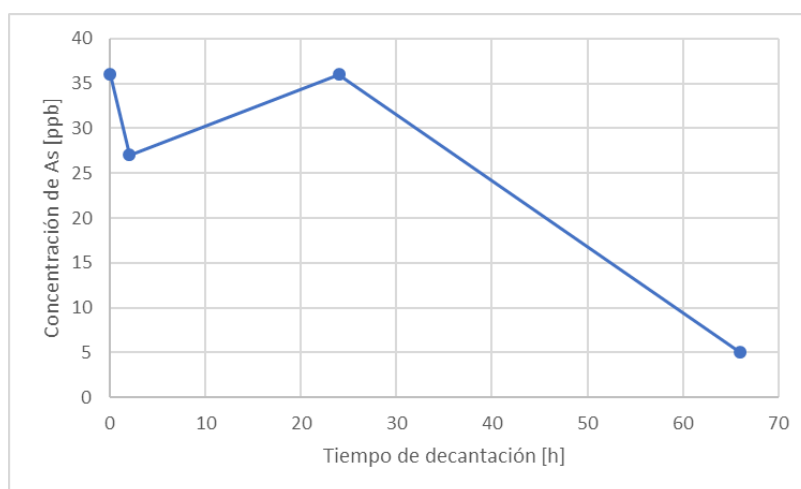


Gráfico 12: Experimento de coagulación/floculación a distintas velocidades de agitación

La concentración de la muestra disminuye radicalmente cuando el tiempo aumenta a 66 horas, sin embargo, se considera que este tiempo es excesivo para ser utilizado por Solarsenic.

Sin embargo, dentro de las primeras 24 horas de decantación, hay un factor importante a considerar, la distribución de los flóculos. La Figura 14 muestra de forma esquemática cómo es esta distribución. Apenas la muestra sale de la agitación, se observa que los flóculos están presentes en toda la solución, sin embargo, mientras pasan las horas, se comienza a observar de forma notoria la diferencia entre el sobrenadante y el concentrado. Para efectos prácticos se decide utilizar 2 horas como tiempo de decantación pues es un tiempo acorde para que los primeros 20[mL] de muestras estén libres de flóculos y que la filtración sea más fácil, mientras más contaminada esté la muestra, mayor presión hay que utilizar en el filtro.

Si bien la elección de 2 horas como tiempo de decantación corresponde a un burdo análisis de presión, sí entrega cierta información de que con cierto tiempo de decantación la presión necesaria para que se filtre el líquido será menor. Cabe mencionar que el experimento sólo se plantea a escala de laboratorio, si se utilizara a nivel industrial debe hacerse un balance entre la energía extra que se necesita para filtrar la muestra recién salida de la agitación y el tiempo de espera en la decantación.

Se pensaría que hacer la medición con 0 horas de decantación podría traer problemas pues no hay una diferencia entre sobrenadante y concentrado, sin embargo, el filtro utilizado de 0.2[ $\mu m$ ] es suficiente como para evitar que los flóculos contaminen la muestra.

De este experimento no sólo se obtiene el tiempo de medición óptimo para el proceso, sino que además se determinan ciertas condiciones de operación que podrían variar en alguna otra instancia la diferencia entre lo que se considera sobrenadante y concentrado. La sección 4.5 dice que considera los primeros 20[mL] como sobrenadante y el resto como precipitado o concentrado pues los flóculos podrían contaminar la muestra. Sin embargo, como este experimento lo demuestra, el filtro utilizado basta para evitar esta contaminación. Ahora todo el líquido podría considerarse como sobrenadante, filtrarlo y que lo que quedase atrapado en el filtro sea enviado al proceso de S/S, lo que aumentaría aún más la eficiencia de Solarsenic.

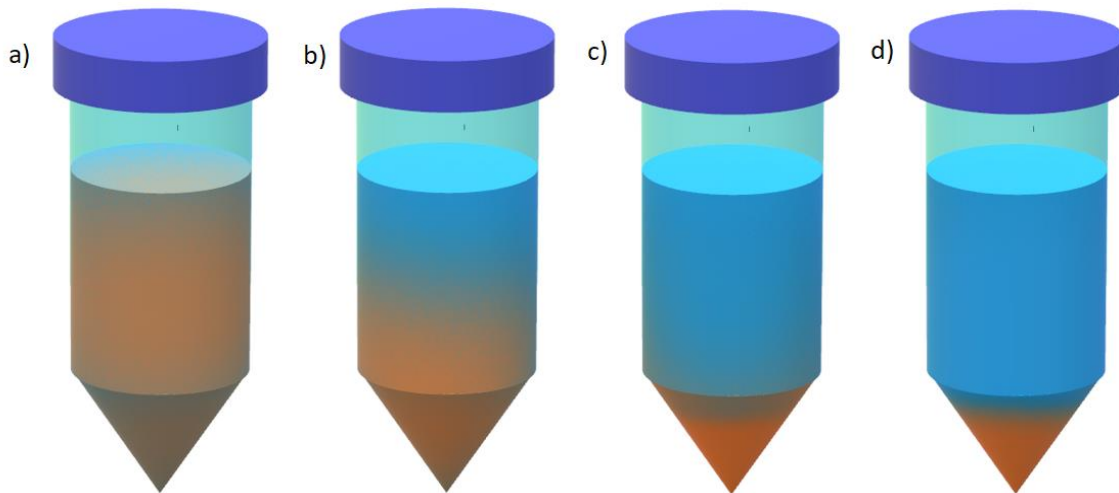


Figura 14: Distribución de los flóculos a través del tiempo  
a) 0 horas b) 1 hora c) 2 horas d) 24 horas

#### 5.1.1.5. Razón Molar

En esta sección del experimento se busca determinar la razón molar óptima entre hierro y arsénico. Se especula que mientras más hierro se administre, la concentración de arsénico en el sobrenadante debiese ser menor, por lo tanto, por punto óptimo se entenderá el punto en el cual la adición de hierro indique una disminución de arsénico en el sobrenadante menor a  $26[ppb]$  en relación al punto anterior. La elección de este valor radica en el error de medición generado por el método colorimétrico.

Se trabajó con razones que varían entre 1 y 10, luego se midió la absorbancia y utilizando la ecuación del punto 5.4.2 se calcula la concentración de la muestra. Hay que recordar que para poder medir el arsénico se prepara una solución que utiliza  $1,6[mL]$  de reactivo ( $1[mL]$  de solución de ácido ascórbico más yoduro de potasio al 5% p/v y  $0,6[mL]$  de  $HCl$   $1[M]$ ) y  $8,4[mL]$  de muestra, ver punto 4.8.1, por lo que se considera un factor dilución igual a  $10/8,4$ .

El Gráfico 13, muestra que desde una razón molar igual a 7, se obtienen mejores resultados, es decir, menor concentración de arsénico en el sobrenadante. Es necesario percatarse que cuando la razón molar entre hierro y arsénico es 10, la concentración de la muestra sube algunas unidades. Sin embargo, no se deben pensar que a mayor razón molar la concentración de arsénico en el sobrenadante aumentará, pues en realidad sólo se debe a una pequeña desviación de medición, pues el método tiene un error cercano a los  $\pm 26[ppb]$ . Para un mayor detalle sobre los valores con los cuales fue fabricado el gráfico ver Tabla 49 en Anexos 8.5.1.1.

A pesar de que teóricamente utilizando una razón molar igual a 10 se obtendrían mejores resultados, la adición de más hierro no representa una disminución significativa, por lo que se decide utilizar el valor 7 como la razón molar óptima entre hierro y arsénico.

A pesar de que utilizando una razón molar igual a 3, la concentración del sobrenadante sea cercana a  $1000[ppb]$ , que es el valor de concentración de arsénico del agua de río que originalmente trataría SolarSenic. Se decide utilizar el valor de 7 con el objetivo de que el procedimiento remueva la mayor cantidad de arsénico posible.

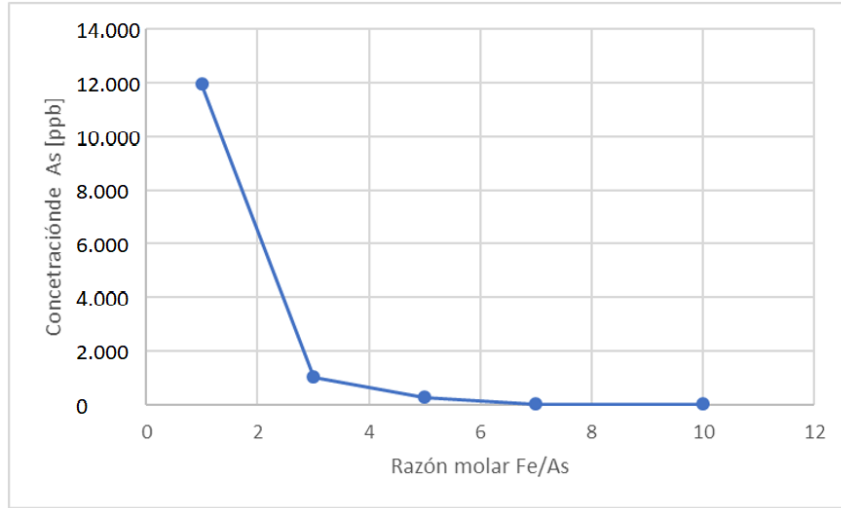


Gráfico 13: Experimento de coagulación/floculación a distintas razones molares

#### 5.1.1.6. Condiciones de operación óptimas en la floculación con hierro

De las secciones 5.1.1.1, 5.1.1.2, 5.1.1.3, 5.1.1.4 y 5.1.1.5 se busca conocer las condiciones que permitan una menor concentración de arsénico en el sobrenadante, las cuales están recopiladas en la Tabla 15. Hasta el momento, los experimentos realizados buscan entregar un resultado cualitativo más que cuantitativo, es decir, se buscan las tendencias que apuntan a determinar las condiciones óptimas para el proceso.

Tabla 15: Condiciones de operación óptimas en el proceso de floculación con sulfato de hierro II

| Condiciones de trabajo    | Valor      |
|---------------------------|------------|
| Razón Fe/As               | 7          |
| Tiempo agitación          | 30 minutos |
| Tiempo decantación        | 2 horas    |
| Velocidad de agitación    | 100 rpm    |
| pH inicial de la reacción | 7,1        |

Para determinar el efecto óptimo que tendría el proceso de coagulación/floculación, la muestra se somete a las condiciones óptimas de trabajo y para disminuir errores de medición cada experimento se realiza por triplicado.

La Tabla 16 señala los valores de arsénico en el sobrenadante obtenidos luego de la floculación con hierro utilizando las condiciones óptimas. De aquí se rescata que, las diferencias en los valores medidos se deben al error que entrega método de medición indirecto (colorimétrico) y a la fidelidad del método de coagulación floculación con hierro.

Tabla 16: Floculación de arsénico con hierro utilizando las condiciones óptimas de operación

| Muestra  | Absorbancia | Concentración de As [ppb] |
|----------|-------------|---------------------------|
| 1        | 0.012       | 39                        |
| 2        | 0.013       | 42                        |
| 3        | 0.006       | 20                        |
| Promedio | 0.0103      | 34                        |

Recordar que inicialmente el desecho generado por Solarsenic tiene 25[ppm] de arsénico y luego de la floculación este valor disminuye a 34[ppb] en promedio. Esto significaría una disminución de más del 99% del arsénico en el desecho.

### 5.1.2. Protocolo con cal

Para la medición de cada uno de los experimentos se trabaja con el sobrenadante al cual se le añaden sus respectivos reactivos según el protocolo de medición señalado en la sección 4.8. Sin embargo, como se señaló en ese mismo punto, el pH de la solución a la cual se le añade el colorante conocido como “reactivo Mo” debe ser igual o semejante a 1,75. Por tal motivo, en vez de añadir 1[mL] de HCl 0,1[M] se añaden 1,1[mL] de HCl 3[M].

#### 5.1.2.1. Pureza de la cal viva

Asumiendo que todo el calcio determinado por la prueba corresponde sólo a CaO, la pureza de la cal viva asciende a un 65%. Un valor un tanto bajo para lo normal de las cales, que debe ser sobre el 95%, ver Anexos 8.3.1.1.

Este resultado tiene cierto grado de error asociado a error humano, sin embargo, está lejos de ser el principal responsable de la diferencia encontrada. La gran diferencia entre la pureza esperada y la detectada en el laboratorio indica que la cal comprada no cumple con el común de las cales y es de menor calidad.

Para ver los cálculos empleados en la obtención del valor de la pureza de la cal, ver Anexos 8.5.1.2.1.

#### 5.1.2.2. Tiempo de agitación

El objetivo de este experimento es determinar el tiempo de agitación óptimo, utilizando el protocolo estándar base como condiciones de operación iniciales. Se espera que a mayores tiempos de agitación la concentración de arsénico en el sobrenadante sea menor, por lo tanto, como tiempo de agitación óptimo se refiere al tiempo que la adición de más tiempo indique una disminución menor a 40[ppb].

Se trabajó con tiempos de agitación que varían entre 15 minutos y 240 minutos, luego se midió la absorbancia y utilizando la ecuación del punto 5.4.2.1 se calcula la concentración de la muestra. Hay que recordar que para poder medir el arsénico se prepara una solución que utiliza 2,1[mL] de



reactivo (1[mL] de solución de ácido ascórbico más ioduro de potasio al 5% p/v y 1,1[mL] de HCl 3[M]) y 7.9[mL] de muestra, ver punto 4.8.1, por lo que se considera un factor dilución igual a 10/7.9.

El Gráfico 14 muestra los resultados de este experimento, concluyendo que el tiempo de agitación óptimo es de 210 minutos. Se hubiese esperado que la concentración de arsénico en el tiempo de agitación de 240 minutos fuese menor que la alcanzada en 210, sin embargo, el aumento de arsénico en el sobrenadante, indica que las interacciones entre el calcio y el arsénico se rompen, mostrando que esta interacción es reversible, como se mencionó en el punto 3.1.3.1. Para un mayor detalle sobre los valores con los cuales fue fabricado el gráfico ver Tabla 50 en Anexos 8.5.1.2.2.

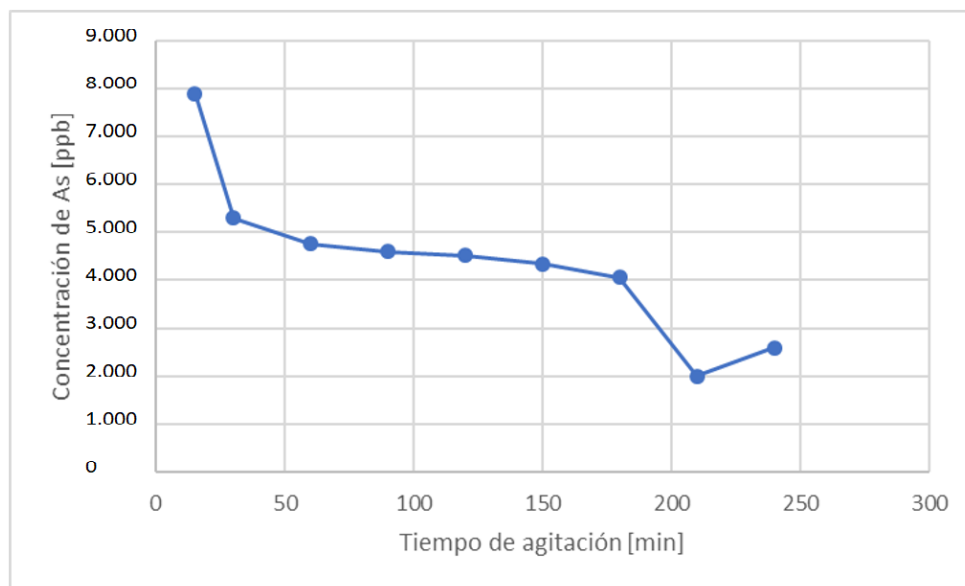


Gráfico 14: Experimento de coagulación/floculación a distintos tiempos de agitación

El aumento de arsénico en el sobrenadante de la muestra no debiese tener relación al método colorimétrico, pues este presenta un error de  $\pm 26[ppb]$

Otra posibilidad es la fidelidad que tenga el método dependiendo de las condiciones en las que se ejecute, esta relación será calculada más adelante en el punto 5.1.3. Por fidelidad se entenderá a la regularidad con las que se dé un mismo resultado utilizando exactamente las mismas condiciones de operación.

Por lo tanto, y porque la bibliografía lo avala, a mayores tiempos de reacción o agitación la interacción entre calcio y arsénico aumenta, es por tanto que baja la concentración del sobrenadante, sin embargo, luego del óptimo comienzan a deshacerse las interacciones entre el calcio y el arsénico, demostrado que esta unión es reversible.

#### 5.1.2.3. Velocidad de agitación

El objetivo de este experimento es determinar la velocidad de agitación óptima para el proceso de coagulación/floculación con cal viva. Por punto óptimo se entenderá a la velocidad que permita una menor concentración de arsénico en el sobrenadante de la mezcla.

Se trabajó con velocidades de agitación que varían entre 100[rpm] y 600[rpm], luego se midió la absorbancia y utilizando la ecuación del punto 5.4.2.1 se calcula la concentración de la muestra. Hay que recordar que para poder medir el arsénico se prepara una solución que utiliza 2,1[mL] de reactivo (1[mL] de solución de ácido ascórbico más ioduro de potasio al 5% p/v y 1,1[mL] de HCl 3[M]) y 7,9[mL] de muestra, ver punto 4.8.1, por lo que se considera un factor dilución igual a 10/7,9.

El Gráfico 15 muestra las concentraciones obtenidas usando cada una de las velocidades de agitación. Se detecta que, a menores revoluciones, la concentración de arsénico en el sobrenadante es menor. Si bien en el gráfico no es posible ver una tendencia clara, por ejemplo lineal o una curva de segundo grado, se opta por las bajas revoluciones pues a 100[rpm] la concentración de As en el sobrenadante es cerca de un 35% más baja que en el caso de 600[rpm]. Para un mayor detalle sobre los valores con los cuales fue fabricado el gráfico ver Tabla 51 en Anexos 8.5.1.2.2.

Debido a que se debe trabajar con bajas velocidades y que luego de cierto tiempo las interacciones entre calcio y arsénico comienzan a deshacerse, ver punto 5.1.2.2, se piensa que al igual que el caso con hierro, el proceso está gobernado por la floculación de arsénico.

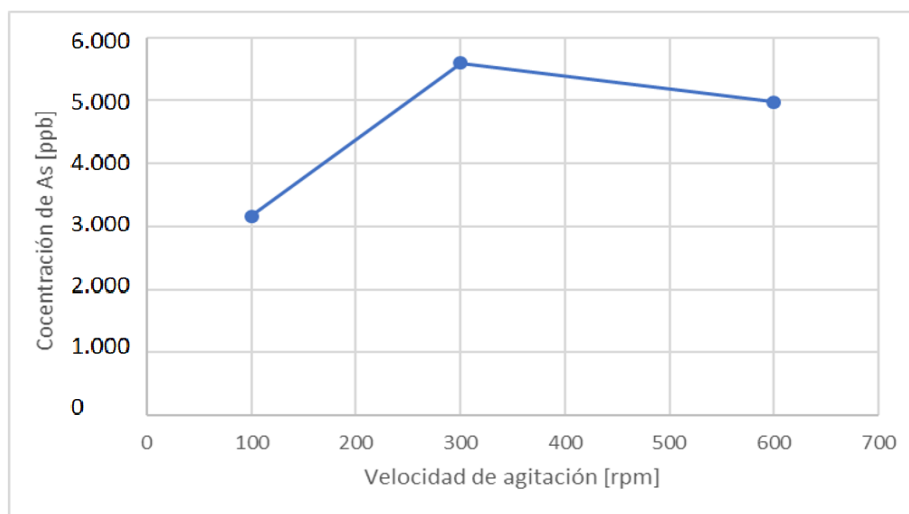


Gráfico 15: Experimento de coagulación/floculación a distintas velocidades de agitación

#### 5.1.2.4. pH inicial

El objetivo de este experimento es determinar el pH inicial que debe tener la solución a tratar antes de que se le adicione la cal viva. Por experiencias previas al desarrollo de este experimento, se sabe que, a pH altos entre 10 y 12, hay una mejor interacción entre la cal y el arsénico (encapsulamiento químico), sin embargo, se desconoce cuál sería el efecto de pH cada vez más altos.

Se trabajó con pH iniciales de solución que varían entre 1,74 y 12,65, luego se dejó reaccionar y se midió la absorbancia, utilizando la ecuación del punto 5.4.2.1 se calcula la concentración de la muestra. Hay que recordar que para poder medir el arsénico se prepara una solución que utiliza 2,1[mL] de reactivo (1[mL] de solución de ácido ascórbico más ioduro de potasio al 5% p/v y 1,1[mL] de HCl 3[M]) y 7,9[mL] de muestra, ver punto 4.8.1, por lo que se considera un factor dilución igual a 10/7,9.

El Gráfico 16 muestra las concentraciones de arsénico en el sobrenadante de cada experimento. Salvo el punto en el que el pH es 8,1, se aprecia una tendencia lineal clara en función del de pH, a mayor pH, menor concentración de arsénico en el sobrenadante. Por tal motivo, se piensa que dejar la solución sin un tratamiento previo de pH es la mejor opción pues posee una concentración de NaOH igual a 0,5[M], es decir, un pH cercano a 13,6. Para un mayor detalle sobre los valores con los cuales fue fabricado el gráfico ver Tabla 52 en Anexos 8.5.1.2.2.

La muestra con pH igual a 8.33, sale fuertemente de la tendencia debido a que se debe crear cierto equilibrio que impida una buena interacción entre calcio y arsénico, o sólo corresponda a un error de medición del método, del protocolo o a error humano, aun así, no interfiere con la tendencia obtenida.

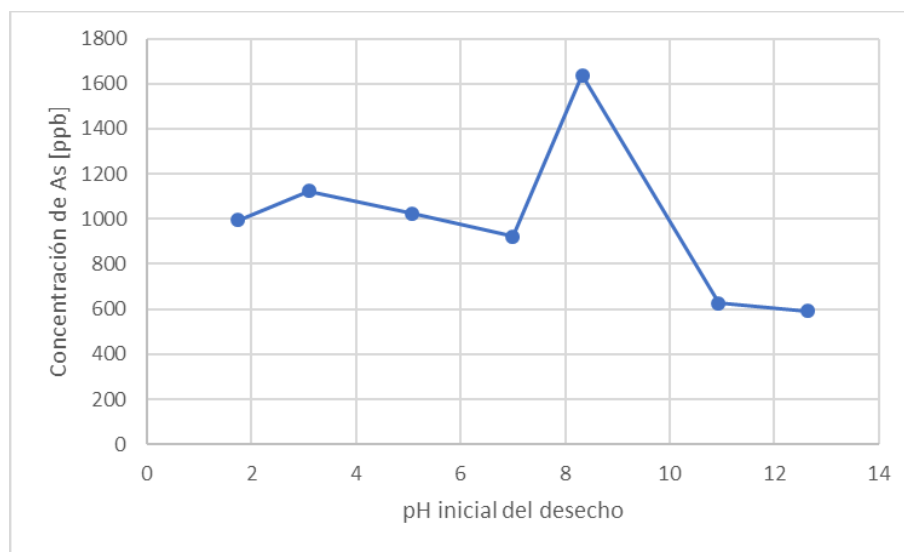


Gráfico 16: Experimento de coagulación/floculación a distintos pH iniciales de trabajo del desecho de Solarsenic

El  $pK_b$  del  $Ca(OH)_2$  es 2,43 y el del  $NaOH$  es 0,2, por lo tanto, a estos elevados pHs (cerca de 13,6), la soda caústica obliga al  $Ca(OH)_2$  a permanecer asociado. De este análisis de pH, se desprende que el responsable de la floculación del arsénico es el  $Ca(OH)_2$  y no sólo el ion calcio. Esto se comprueba pues los complejos de estabilidad formados por partículas de calcio y arsénico presentan la estructura asociada del ácido arsenioso, ver secciones 3.1.4 y 3.2.4.1.

#### 5.1.2.5. Tiempo de decantación

El objetivo de esta sección es determinar el tiempo óptimo que debe permanecer decantando la solución. Se cree que mientras más tiempo pase decantando, menor será la concentración en el sobrenadante.

Se trabajó tiempos de decantación que varían entre 30 minutos y 24 horas, luego se midió la absorbancia y utilizando la ecuación del punto 5.4.2.1 se calcula la concentración de la muestra. Hay que recordar que para poder medir el arsénico se prepara una solución que utiliza 2,1[mL] de reactivo (1[mL] de solución de ácido ascórbico más yoduro de potasio al 5% p/v y 1,1[mL] de HCl 3[M]) y 7,9[mL] de muestra, ver punto 4.8.1, por lo que se considera un factor dilución igual a 10/7,9.

El Gráfico 17 muestra los resultados de este experimento, los que van en contra de los resultados esperados, hay una notoria tendencia lineal que dice que a mayor tiempo de decantación, mayor es la concentración de arsénico en el sobrenadante. Este hecho sólo viene a recalcar lo frágil que es la unión entre el hidróxido de calcio y arsénico. Ya se sabía que la interacción química era débil, que movimientos bruscos deshacían esta unión, ahora también se sabe que el tiempo lo hace. Para un mayor detalle sobre los valores con los cuales fue fabricado el gráfico ver Tabla 53 en Anexos 8.5.1.2.2.

En este experimento no se decidió sacar muestra en el tiempo cero pensando al igual que el caso con hierro que los flóculos de calcio/arsénico podían interferir la muestra, sin embargo, en el experimento con 30 minutos, los flóculos no precipitaron y la muestra que se sacó estaba contaminada con flóculos. Al igual que el caso de coagulación/floculación con hierro en el punto 5.1.1.4, a pesar de que la muestra estuviera contaminada, la filtración fue suficiente para eliminar la interferencia, demostrando que el filtro es más que suficiente y que todo el líquido podría ser filtrado al salir de la coagulación floculación, aumentando el reciclo de Solarsenic y aumentando su eficiencia de tratamiento de agua.

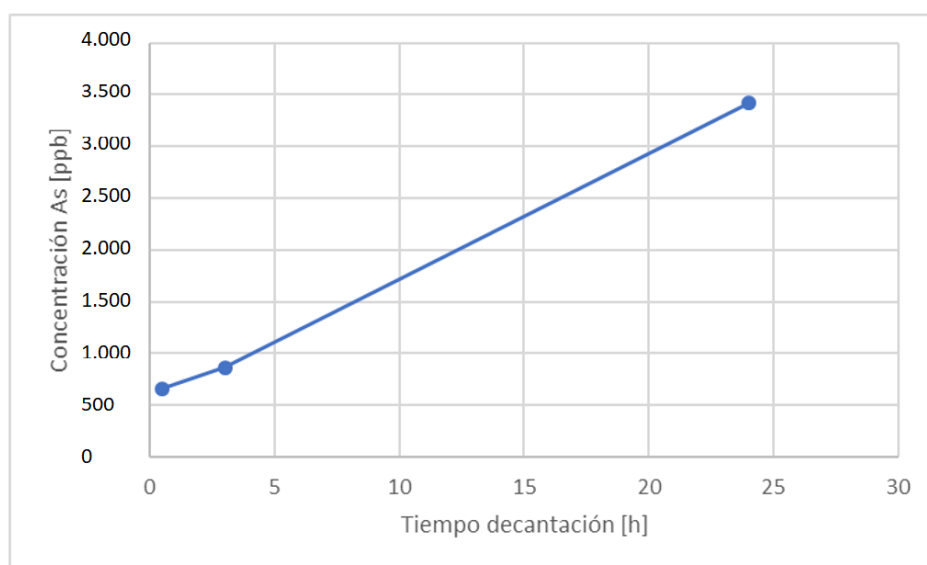


Gráfico 17: Experimento de coagulación/floculación a distintos tiempos de decantación

#### 5.1.2.6. Razón molar

El objetivo de esta sección es determinar la razón molar óptima entre calcio y arsénico. Se cree que mientras mayor sea la razón molar, menor será la concentración en el sobrenadante, por lo tanto, como razón molar óptima se entenderá a la menor razón en el cual la concentración en el sobrenadante disminuya 40[ppb] o menos. La elección de este valor fue discutida con el equipo de Solarsenic. El valor utilizado para este criterio viene de que en la bibliografía se reconoce que el proceso con hierro es más efectivo que el con cal, tanto por razones molares como por estabilidad química, por lo tanto se decidió que fuese el doble que es del hierro.

Se trabajó con razones molares que varían entre 200 y 700, luego se midió la absorbancia y utilizando la ecuación del punto 5.4.2.1 se calcula la concentración de la muestra. Hay que recordar que para poder medir el arsénico se prepara una solución que utiliza 2.1[mL] de reactivo (1[mL] de solución de ácido ascórbico más ioduro de potasio al 5% p/v y 1,1[mL] de HCl 3[M]) y 7.9[mL] de muestra, ver punto 4.8.1, por lo que se considera un factor dilución igual a 10/7.9.

El Gráfico 18 muestra los resultados de este experimento, destacando que se cumplen los resultados esperados, a mayor razón molar, menor será la concentración de As en el sobrenadante. A pesar de que en la razón molar igual a 700, obtiene mejores resultados que su predecesora de 600, se decide utilizar la razón molar de 600 como óptima, debido a que utilizar más cal no se traduce en una disminución significativa de As en el sobrenadante. La disminución es menor al criterio de corte, 40[ppb]. Para un mayor detalle sobre los valores con los cuales fue fabricado el gráfico ver Tabla 54 en Anexos 8.5.1.2.2.

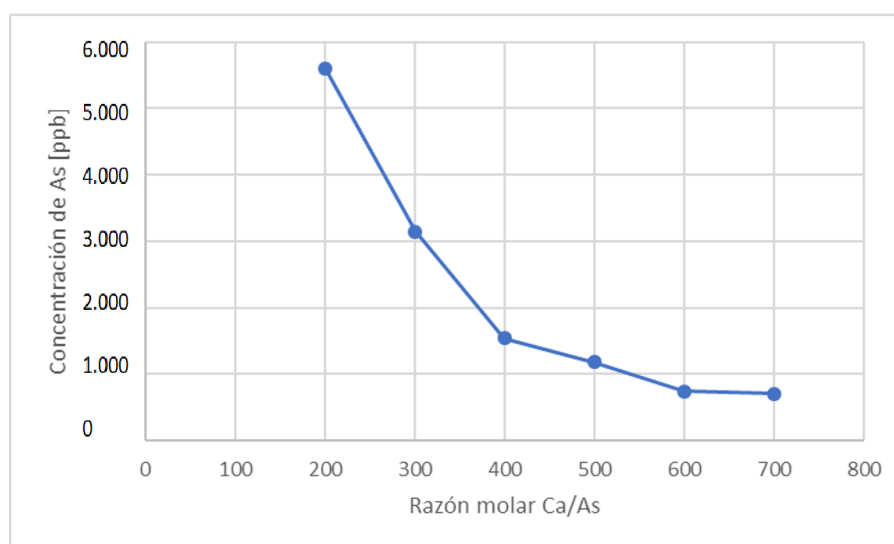


Gráfico 18: Experimento de coagulación/floculación a distintas razones molares entre arsénico y calcio

El hecho que se requieran relaciones molares tan grandes quiere decir que la constante de equilibrio de la reacción es pequeña, lo que se traduce en un uso excesivo de reactante y aumento volumétrico del subproducto final. Cabe recalcar que el uso excesivo de reactante no debiese ser un punto en contra económicamente hablando, pues la cal viva o apagada es de bajo valor en el comercio, comparado con sales puras como el sulfato de hierro.

#### 5.1.2.7. Condiciones de operación óptimas en la floculación con cal viva

Al igual que el caso de la coagulación/floculación con hierro, los experimentos anteriores no tenían un fin cuantitativo, sino que cualitativo. De esta forma se podrían reunir las características óptimas para el proceso. El resumen de estas condiciones de operación se detalla en la Tabla 17.

Tabla 17: Condiciones de operación óptimas en el proceso de floculación con cal viva

| Condiciones de trabajo | Valor      |
|------------------------|------------|
| Razón Ca/As            | 600        |
| Tiempo de agitación    | 3,5 horas  |
| Tiempo de decantación  | 0,5 hora   |
| Velocidad              | 100 rpm    |
| pH                     | sin ajuste |

Para determinar el efecto óptimo que tendría el proceso de coagulación/floculación, la muestra se somete a las condiciones óptimas de trabajo y para disminuir errores de medición cada experimento se realiza por triplicado.

Los resultados de este experimento aparecen en la Tabla 18, señalando que en promedio se disminuye de una concentración de As igual a 25[ppm] a 667[ppb], lo que se traduce en más de un 97% de remoción de As.

En el caso con del tratamiento con hierro, las diferencias cuantitativas entre las 3 muestras son mucho más pequeñas que en este caso y puede deberse a dos razones, que el método colorimétrico presente un error porcentual y no de cantidades unitarias o que este tipo de coagulación/floculación tenga una baja fidelidad, recordar que por fidelidad se entiende al grado en el que un proceso responde de igual manera frente a las mismas condiciones de operación.

Por último, si bien las mediciones pueden verse un poco dispersas en cuantitativamente en relación al promedio, porcentualmente no lo son, lo que demuestra un error acotado en el procedimiento de coagulación/floculación con cal. Esta información se detallará más adelante en el punto 5.1.3.

Tabla 18: Floculación de arsénico con cal viva utilizando las condiciones óptimas de operación

| Muestra  | Absorbancia | Concentración de As [ppb] |
|----------|-------------|---------------------------|
| 1        | 0,231       | 777                       |
| 2        | 0,162       | 545                       |
| 3        | 0,202       | 679                       |
| Promedio | 0,198       | 667                       |

### 5.1.3. Comparación de procedimientos

Cada experimento de coagulación/floculación con las condiciones óptimas se realizó por triplicado con el objetivo de disminuir los errores de medición. Las diferencias cuantitativas de los resultados son distintas en cada caso, por ejemplo, la diferencia entre la máxima y mínima concentración para el caso de la coagulación/floculación con hierro corresponde a 22 unidades (42 y 20). Esta cifra crece mucho al analizar el caso de la cal viva, subiendo a 232 unidades. Sin embargo, la diferencia fraccionaria o porcentual de cada uno de los casos (procedimiento con cal o con hierro) en relación con su promedio si es semejante en cuanto a su orden de magnitud y es cercana a un 20%, ver Tabla 19 y Tabla 20.

En ambos tratamientos hubo casos en los que las mediciones estuvieron contaminadas por flóculos, sin embargo, la filtración fue suficiente como para que éstos no interfirieran. De este modo, que el método colorimétrico sólo tiene un error de 26[ppb], se determina que el responsable de las diferentes mediciones es el proceso de coagulación/floculación.

El hecho de una mayor diferencia numérica entre las mediciones hechas al sobrenadante generado por el tratamiento con calcio en relación con el hecho con hierro, sólo reflejan que el error en el proceso de coagulación/floculación es directamente proporcional a la concentración de arsénico que se esté midiendo. Concentraciones bajas tendrán bajos errores de medición, concentraciones altas tendrán altos errores de medición, pero al analizar el error porcentual, este resulta similar para todos los casos. Esto indica que el error observado no corresponde en gran parte al método de medición, sino que a la técnica empleada para coagulación/floculación.

*Tabla 19: Comparación de desviación con respecto al promedio obtenido en la floculación con hierro*

| <b>Muestra</b> | <b>Concentrado con Fe</b> | <b>Error % con respecto al promedio Fe</b> |
|----------------|---------------------------|--|
| 1              | 39                        | 15,28                                      |
| 2              | 42                        | 24,46                                      |
| 3              | 20                        | -39,75                                     |

*Tabla 20: Comparación de desviación con respecto al promedio obtenido en la floculación con cal*

| <b>Muestra</b> | <b>Concentrado con Cal</b> | <b>Error % con respecto al promedio Cal</b> |
|----------------|----------------------------|---|
| 1              | 777                        | 16,42                                       |
| 2              | 545                        | -18,26                                      |
| 3              | 679                        | 1,843                                       |

Aun así, faltaría hacer un nuevo análisis de TCLP, en el cual la muestra tenga cerca de 500[ppb] de concentración, para determinar si la concentración de As afecta el método de medición. Por el momento es lógico determinar que es el método tratamiento y no el de medición quien presenta los errores debido a que en el transcurso de los experimentos siempre se observaron tendencias claras, a pesar de las altas o bajas concentración. Si fuese el método de medición los resultados serían un poco más dispares o el ruido sería más notorio en cada caso.

Ambos protocolos logran disminuir bastante la concentración de arsénico en el agua, precipitando el tóxico en flóculos, con eficiencias de remoción sobre el 95% en ambos casos, ver Tabla 21. Sin dudas, la floculación con hierro alcanza mejores estándares, logrando disminuir aún más la cantidad de arsénico del sobrenadante.

Tabla 21: Características de remoción de ambos protocolos

| Protocolo coagulación/floculación | Concentración Inicial [ppb] | Concentración Final [ppb] | % de remoción | Concentración del precipitado [ppm] |
|-----------------------------------|-----------------------------|---------------------------|---------------|-------------------------------------|
| Hierro                            | 25.000                      | 34                        | 99,86         | 124,86                              |
| Calcio                            | 25.000                      | 667                       | 97,32         | 122,33                              |

Los dos procedimientos logran generar un sobrenadante con una concentración de arsénico menor a 1000[ppb], lo que significa que puede ser utilizado como reciclo en Solarsenic. Sin embargo, ambos presentan ventajas y desventajas, que se resumen en la Tabla 22, por estas razones, queda a criterio de Solarsenic cual alternativa tomar.

Tabla 22: Ventajas y desventajas de la floculación con hierro y con cal viva

| Caso   | Costos | Tiempo Agitación | Estabilidad  | Encapsulamiento                           | pH                             |
|--------|--------|------------------|--------------|---|--------------------------------|
| Cal    | Bajo   | 3,5h             | Reversible   | Se debe encapsular inmediatamente         | Sin ajuste                     |
| Hierro | Alto   | 0,5h             | Irreversible | No es necesario encapsular inmediatamente | Rango de trabajo entre 7 y 7,3 |

Como la concentración que tendrá el precipitado y/o concentrado, es muy similar en ambos casos, las matrices de encapsulamiento sólo deben analizar el efecto que tienen sus iones y la composición de la matriz y no el hecho de tener mayor o menor concentración de arsénico dependiendo del proceso de tratamiento que se utilice.

## 5.2. Densidad aparente de las materias primas

En toda la bibliografía encontrada sobre elaboración de morteros o concreto, se habla de sus componentes en relaciones volumétricas. Como medir volumen es algo engorroso, es recomendable medir en masa, pero respetando la relación volumétrica de los procedimientos.

La densidad aparente de las materias primas fue determinada mediante el procedimiento descrito en la sección 4.6, los resultados se resumen en la Tabla 23.

Tabla 23: Densidad aparente de las materias primas del tratamiento S/S

| Muestra | Masa de la muestra [g] | Densidad aparente [g/mL] |
|---------|------------------------|--------------------------|
| Arena   | 420,5                  | 0,934                    |
| Cemento | 252,9                  | 1,512                    |
| Cal     | 197                    | 0,742                    |



De esta forma, a modo de ejemplo, si la relación volumétrica deseada de cemento cal y arena fuese 1:2:3, se deberían ocupar 0,934[g] de cemento, 3,024[g] de cal y 2,226[g] de arena o algún factor multiplicativo de esa relación.

### 5.3. Estabilización y Solidificación

Todo comienza con el desecho producido por Solarsenic, que tiene una concentración de arsénico igual a 25[ppm] y una concentración de NaOH igual a 0,5 [M]. Este desecho es floculado con cal o con hierro de modo de concentrar el residuo a entre 122 y 124ppm, respectivamente, de esta forma el concentrado que entra al proceso S/S corresponde a un 20% del volumen inicial.

El concentrado, independiente del protocolo de coagulación/floculación utilizado, entra al proceso de S/S y se combina con cemento, cal y arena. Cabe mencionar que, para efectos de cálculo, se considera que las características físicas del concentrado son las mismas del agua, pues la densidad no se ve muy alterada al trabajar con una concentración de sales cercana a 0.5[M] de NaOH.

#### 5.3.1. Concentrado hecho con el protocolo de hierro

Una vez hecho el concentrado mediante el protocolo con hierro, se elaboran las matrices de encapsulamiento con sus composiciones específicas, ver Tabla 8, Tabla 9, Tabla 10 y Tabla 11.

A estas matrices se les dejó fraguar durante 28 días, luego se someten al análisis de TCLP modificado en el laboratorio, ver sección 4.8.2, de este experimento se desprenden valores de absorbancia, que gracias a la regresión lineal descrita en el punto 5.4.2.2, hace posible determinar su concentración. Los valores de absorbancia obtenidos y los valores de concentración de As de cada experimento (variación de residuo, cemento, cal y arena) están descritos desde la Tabla 24 a la Tabla 27.

*Tabla 24: Resultados de la variación en la cantidad de residuo en el encapsulamiento en las muestras tratadas con hierro*

| Muestra | Absorbancia | Concentración de As [ppb] |
|---------|-------------|---------------------------|
| R1(Fe)  | 0           | -0,959                    |
| R2(Fe)  | 0           | -0,959                    |
| R3(Fe)  | 0,001       | 3,410                     |
| R4(Fe)  | 0           | -0,959                    |
| R5(Fe)  | 0           | -0,959                    |

Para los casos donde la absorbancia es 0, existe una concentración asociada pues el método de medición propuesto presenta cierto grado de error. Idealmente una absorbancia de 0, debería indicar una concentración de 0, pero debido a este error generado del ajuste de curva se asume que a absorbancia 0, hay un valor asociado relacionado al valor “n” de la recta  $y = mx + n$ .

Tabla 25: Resultados de la variación en la cantidad de cemento en el encapsulamiento en las muestras tratadas con hierro

| Muestra  | Absorbancia | Concentración de As [ppb] |
|----------|-------------|---------------------------|
| Cem1(Fe) | 0,002       | 7,779                     |
| Cem2(Fe) | 0           | -0,959                    |
| Cem3(Fe) | 0           | -0,959                    |
| Cem4(Fe) | 0,001       | 3,410                     |
| Cem5(Fe) | 0           | -0,959                    |

Tabla 26: Resultados de la variación en la cantidad de cal en el encapsulamiento en las muestras tratadas con hierro

| Muestra  | Absorbancia | Concentración de As [ppb] |
|----------|-------------|---------------------------|
| Cal1(Fe) | 0,001       | 3,410                     |
| Cal2(Fe) | 0,001       | 3,410                     |
| Cal3(Fe) | 0,002       | 7,779                     |
| Cal4(Fe) | 0           | -0,959                    |
| Cal5(Fe) | 0           | -0,959                    |

Tabla 27: Resultados de la variación en la cantidad de arena en el encapsulamiento en las muestras tratadas con hierro

| Muestra | Absorbancia | Concentración de As [ppb] |
|---------|-------------|---------------------------|
| A1(Fe)  | 0           | -0,959                    |
| A2(Fe)  | 0,001       | 3,410                     |
| A3(Fe)  | 0           | -0,959                    |
| A4(Fe)  | 0,002       | 7,779                     |
| A5(Fe)  | 0           | -0,959                    |

Todos los análisis de lixiviación hechos por este TCLP modificado, señalan que la concentración de arsénico lixiviable por las matrices es muy bajo, dicha concentración fue obtenida utilizando la absorbancia de la muestra y la ecuación del punto 5.4.2.2. Teóricamente, los resultados varían aleatoriamente entre  $-0,959[ppb]$  y  $7,779[ppb]$  por lo que no es posible ver alguna relación entre los componentes de la matriz y el nivel de encapsulamiento. La razón de estos bajos valores de arsénico lixiviable se debe al uso excesivo de los reactivos de encapsulamiento (cemento, cal y arena).

Se deja propuesto repetir este experimento con mayores relaciones de agua, es decir, más residuo utilizando la misma receta base o, como se mencionó en el punto 5.1.1.4, considerar todo el producto resultante de la coagulación/floculación como sobrenadante y enviar el filtrado al proceso S/S.

Se observan ciertos valores de concentración negativos, sin embargo, este vale sólo se debe a que el ajuste de curva presenta un grado de error, común en todas las regresiones lineales. Esto no quiere decir que haya menos arsénico en el lixivado que en el blanco, sólo es un error de método

de medición. Distinto sería si la absorbancia medida tuviese valores negativos, si tal fuera el caso, querría decir que el método de medición presenta inestabilidades o interferencias a causa de iones contaminantes o de pH.

El equipo puede arrojar absorbancias negativas debido a que no es el arsénico el compuesto que realmente se mide, sino que un reactivo que reacciona con arsénico y a través de UV es posible detectar la concentración de As.

De esta sección del experimento, se desprende la estabilidad que presenta el método de medición propuesto, pues en ninguno de los casos se obtuvieron valores negativos, además, como no se puede establecer una relación o tendencia entre la cantidad de los componentes de la matriz, se puede desprender que existe una variación máxima de medición de 0.003 de absorbancia o 8.738[ppb]. Este valor no debe confundirse con el error de 26[ppb], 8.738[ppb] corresponde a la fidelidad del método y 26[ppb] corresponde a un error entre lo que realmente debiese medir, obtenido mediante el análisis de TCLP enviado al DITUC, y el método propuesto.

De este experimento se determina que todas las matrices propuestas logran impedir la lixiviación de arsénico, debido en gran medida a las grandes cantidades de cal que se adicionan.

Hay que recordar que la cal es un compuesto capaz de unirse al arsénico y formar compuestos insolubles, ver las secciones 3.1.4 y 3.2.4.1, tomando en cuenta esta característica y sumado al cemento utilizado, crean una matriz perfecta para impedir la lixiviación de arsénico.

Otra posible razón de los bajos valores de arsénico lixiviable de las matrices es que generalmente los procesos de S/S no posee una etapa previa de estabilización. Normalmente se toma un desecho sólido al cual se le combina con agua, cemento y la cal. De esta forma, la interacción entre el arsénico y los compuestos de calcio se ve diezmada por el escaso tiempo de agitación y por la poca movilidad de las partículas en una sustancia tan densa como lo es en un mortero fresco.

Que el residuo sea previamente tratado con hierro, asegura una estabilización química más efectivo, pues las partículas están mayor tiempo en contacto y están en un medio más fluido. Además, de esta forma se podía trabajar con menos material, lo que debería reducir costos de las materias primas.

De todos los experimentos realizados en esta sección, se puede determinar que el más efectivo es el R1(Fe) en la Tabla 24, pues al medir la absorbancia esta es 0, como en muchos otros casos, pero es el caso en el cual la relación de agua es mayor, es decir, se usan menos reactivos para conseguir los mismos resultados.

En cuanto a la resistencia mecánica de las matrices, no se hizo un estudio cuantitativo, sin embargo, cualitativamente, mientras mayor es la relación de agua, menor es la resistencia del material. Sería necesario estudiar más a fondo como cambia la resistencia si se quisiese usar esta tecnología en construcción, pues cambiarían los objetivos del proyecto. En esta instancia es utilizar la menor cantidad de materiales para cumplir con el Decreto 90 y 46, si de construcción se tratara el objetivo sería utilizar la combinación más económica de materiales para obtener una mayor resistencia.

### 5.3.2. Concentrado hecho con el protocolo de cal

Utilizando el concentrado obtenido mediante el protocolo coagulación/floculación con cal, se elaboran las matrices de encapsulamiento con sus composiciones específicas, ver Tabla 8, Tabla 9, Tabla 10 y

Tabla 11.

A estas matrices se les dejó fraguar durante 28 días, transcurrido ese periodo se someten al análisis de TCLP modificado en el laboratorio, de este experimento se desprenden valores de absorbancia, que gracias a la regresión lineal que aparece en el punto 5.4.2.2, hace posible determinar su concentración. Los valores de absorbancia obtenidos y los valores de concentración de As de cada experimento (variación de residuo, cemento, cal y arena) están descritos desde la Tabla 28 a la Tabla 31.

*Tabla 28: Resultados de la variación en la cantidad de residuo en el encapsulamiento en las muestras tratadas con cal*

| <b>Muestra</b> | <b>Absorbancia</b> | <b>Concentración de As [ppb]</b> |
|----------------|--------------------|----------------------------------|
| R1(Cal)        | 0,001              | 3,410                            |
| R2(Cal)        | 0,001              | 3,410                            |
| R3(Cal)        | 0,001              | 3,410                            |
| R4(Cal)        | 0                  | -0,959                           |
| R5(Cal)        | 0,002              | 7,779                            |

*Tabla 29: Resultados de la variación en la cantidad de cemento en el encapsulamiento en las muestras tratadas con cal*

| <b>Muestra</b> | <b>Absorbancia</b> | <b>Concentración de As [ppb]</b> |
|----------------|--------------------|----------------------------------|
| Cem1(Cal)      | 0,002              | 7,779                            |
| Cem2(Cal)      | 0,001              | 3,410                            |
| Cem3(Cal)      | 0                  | -0,959                           |
| Cem4(Cal)      | 0,001              | 3,410                            |
| Cem5(Cal)      | 0,002              | 7,779                            |

*Tabla 30: Resultados de la variación en la cantidad de cal en el encapsulamiento en las muestras tratadas con cal*

| <b>Muestra</b> | <b>Absorbancia</b> | <b>Concentración de As [ppb]</b> |
|----------------|--------------------|----------------------------------|
| Cal1(Cal)      | 0,001              | 3,410                            |
| Cal2(Cal)      | 0                  | -0,959                           |
| Cal3(Cal)      | 0,002              | 7,779                            |
| Cal4(Cal)      | 0                  | -0,959                           |
| Cal5(Cal)      | 0,001              | 3,410                            |

Tabla 31: Resultados de la variación en la cantidad de arena en el encapsulamiento en las muestras tratadas con cal

| Muestra | Absorbancia | Concentración de As [ppb] |
|---------|-------------|---------------------------|
| A1(Cal) | 0           | -0,959                    |
| A2(Cal) | 0,001       | 3,410                     |
| A3(Cal) | 0           | -0,959                    |
| A4(Cal) | 0           | -0,959                    |
| A5(Cal) | 0,002       | 7,779                     |

Al igual que el caso de la sección anterior, las matrices hechas con el concentrado proveniente del tratamiento con cal, tienen absorbancias muy bajas, por lo tanto, también lo son sus concentraciones, que fueron calculadas utilizando la absorbancia de la muestra y la ecuación del punto 5.4.2.2.

Nuevamente, las concentraciones negativas no quieren decir que haya menos arsénico en la muestra que en el blanco, sólo corresponde al error que entrega el ajuste de curva. Habría problemas de medición si la absorbancia fuese negativa, como tal no es el caso, se asume que las mediciones son correctas y el error está dentro de lo esperado.

### 5.3.3. Análisis general de las matrices de encapsulamiento

Todas las matrices propuestas tienen una concentración de arsénico muy baja, incluso considerando el peor de los escenarios, es decir, agregando el error de medición de forma positiva a la concentración de arsénico calculada (7[ppb] de la medición más 26[ppb] de error) la concentración máxima de arsénico en el lixiviado sería de 33[ppb], muy lejanos a los 50[ppb] que exige el Decreto 90 y Decreto 46.

No es posible determinar qué proceso de encapsulamiento es mejor, en los dos casos de S/S, las matrices generadas son bajas en arsénico lixiviable, sin embargo, el proceso de coagulación/floculación con hierro podría considerarse más efectivo pues el agua de reciclaje posee una menor concentración del tóxico.

Con estos resultados, se determina que cada una de las matrices generadas con el tratamiento de As (coagulación/floculación más S/S) genera subproductos que no son considerados como un desecho tóxico ni peligroso bajo el D.S. 148 y queda abierto su uso para ser utilizada en alguna otra instancia tal y como podría serlo la construcción o simple almacenamiento sin ningún tipo de mantención especializada.

Sería necesario disminuir la cantidad de reactivos o aumentar la concentración de arsénico del residuo a tratar para ver mejor el efecto que tiene cada uno de los reactivos en este proceso, de esta forma acercar lo más posible el arsénico lixiviable a 50[ppb] de tal forma de utilizar la menor cantidad de reactivos, pero estar dentro de los márgenes medioambientales.

## 5.4. Medición de Arsénico

### 5.4.1. Efecto de las condiciones del medio en la medición de As

En experimentos anteriores, cuando sólo se estaba comprobando la efectividad del método y que la desviación estándar de la medición de los puntos fuese la menor posible, existían instancias en las que se encontraban datos contradictorios. Por ejemplo, que luego del proceso de extracción por solvente, la muestra problema tenía menos arsénico que el blanco, tanto la absorbancia como la concentración calculada presentaban valores negativos.

Otro error clave eran los pico de absorbancia. Idealmente la absorbancia de la muestra problema, luego de pasar por el tratamiento de la colorimetría, debería tener su pico de absorbancia a los 880 – 890[*nm*], sin embargo, había ocasiones en las que este valor podía disminuir a 780[*nm*]

Se detectó que luego de hacer el tratamiento de mantención de la colorimetría (adición del ácido ascórbico más yoduro de potasio y *HCl*), las muestras tenían distintos pH. El ejemplo más claro era el lixiviado del análisis de TCLP que tenía un pH muy distinto al de soluciones que sólo estaban compuestas de arsénico y agua.

La Tabla 32 muestra soluciones que contienen una concentración de arsénico igual 100[*ppb*], pero que fueron preparadas con distintos medios y se les añadieron los reactivos para medir arsénico bajo el método colorimétrico, ver sección 4.8. Por distintos medios se entenderá a una solución arsenical que está en agua destilada, en agua destilada con *NaOH*, agua destilada con ácido acético y a lixiviado de una matriz sólida de cemento, cal y arena, pero sin arsénico.

Tabla 32: Efecto del pH en la medición de arsénico

| Solución   | Medio                           | pH   | Peak [nm] | Absorbancia 1 | Absorbancia 2 | Des. Estándar |
|------------|---------------------------------|------|-----------|---------------|---------------|---------------|
| Solución A | NaOH 0,5[M]                     | ≈ 13 | 780       | 0,103         | 0,143         | 0,0282        |
| Solución B | Agua                            | 1,75 | 890       | 0,034         | 0,03          | 0,0028        |
| Solución C | Ácido Acético                   | ≈ 5  | 897       | 0,037         | 0,051         | 0,0098        |
| Solución D | Lixiviado TCLP de blanco sin As | 12,3 | 780       | 0,38          | 0,403         | 0,0162        |

Dependiendo del medio, las soluciones tienen distintos pH, lo que afecta la longitud de onda donde se observa el pico de absorbancia. Se puede ver que mientras mayor es el pH, menor es la longitud de onda donde se presenta el pico, ver Gráfico 19.

El hecho de que se mueva el pico de absorbancia indica que cambia el compuesto o complejo que se está midiendo, de esta forma resulta necesario obtener un mecanismo estable que permita asegurar que siempre se medirá el mismo pH.

Según el método colorimétrico establecido anteriormente por Solarsenic, se determina que el peak del compuesto oscila cerca de 880[*nm*], por tal motivo, se elige el caso donde el medio es sólo agua para dejarlo como base de otros experimentos, es decir, el pH de las muestras debe ajustarse a 1,75 para medir el mismo compuesto en todos los casos.

Ajustar el pH a 1,75, además asegura que la muestra tenga las mismas condiciones con las que se construyeron los ajustes de curva, lo que disminuye errores de medición. Otro factor que hace propicio trabajar con un pH bajo es que es el caso con menos desviación estándar, asegurando la fidelidad del método de medición.

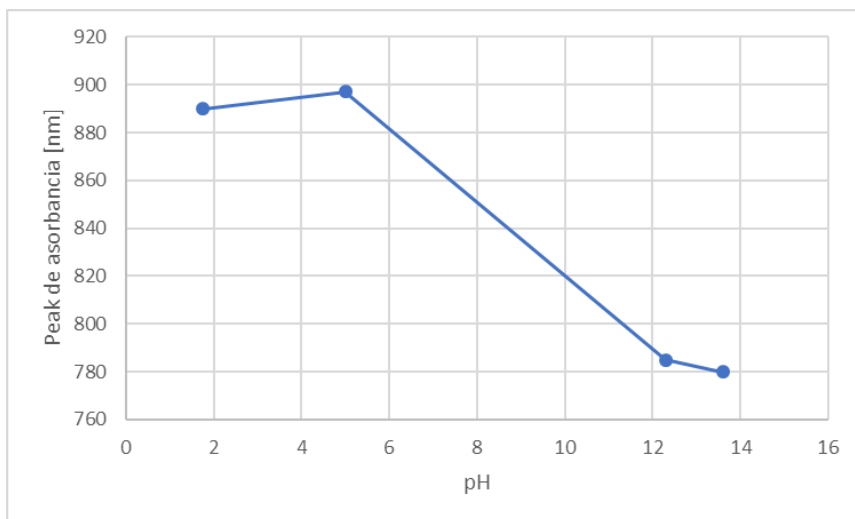


Gráfico 19: Peak de absorbanza del método colorimétrico en función del cambio de pH del medio

Por este motivo, se decide que las pruebas de medición de pH tendrán un ajuste de pH a 1,75 en cada caso, para ello se les cambiará la cantidad y concentración de *HCl* que se administrará en el método colorimétrico, que originalmente era de 1[*mL*] de *HCl* 0,1[*M*]. Estas nuevas cantidades de *HCl* son utilizados en la metodología, ver Tabla 12 en la sección 4.8.1.

### 5.4.2. Curvas de calibración

Del punto anterior, se desprende que, dependiendo de las características del medio, se obtendrán distintos resultados en la medición, es por tanto, que se decide trabajar con dos curvas de calibración, un caso donde el agua es el medio y otro donde el líquido resultante de la lixiviación es el medio. Este último líquido será llamado extracto de la solución lixivante.

#### 5.4.2.1. Agua como solvente

Se hizo una curva de calibración para detectar arsénico en las muestras, el rango estudiado corresponde a valores entre 10[*ppb*] y 150[*ppb*]. Los extremos de estos valores fueron decididos en función del objetivo del estudio, pues se desea tener exactitud a bajas concentraciones. Usando el mismo ajuste de curva es posible extrapolar resultados en donde por ejemplo la absorbanza arroje valores de concentración elevados como 3.000[*ppb*], en estos casos el error de medición será más grande. Sin embargo, es un error aceptable pues no estarían dentro de los estándares requeridos por Solarsenic.

Cada valor de concentración se preparó 4 veces con el objetivo de disminuir el error de medición y que los resultados sean replicables. Las absorbancias obtenidas en esta sección del experimento se pueden ver en la Tabla 33.

Se calculó el promedio de las absorbancias y la desviación estándar para cada uno de los casos, la cual resulta aceptable, con un error de medición mínimo. El promedio será el valor representativo de absorbancia para cada uno de los distintos casos de concentración y con él se construirá la regresión lineal.

*Tabla 33: Absorbancia obtenida en el ajuste de la curva de medición de arsénico utilizando agua como solvente de la solución*

| <b>Concentración [ppb]</b> | <b>Absorbancia 1</b> | <b>Absorbancia 2</b> | <b>Absorbancia 3</b> | <b>Absorbancia 4</b> | <b>Promedio</b> | <b>D. estándar</b> |
|----------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------|--------------------|
| 10                         | 0,005                | 0,005                | 0,002                | 0,007                | 0,00475         | 0,00206            |
| 20                         | 0,006                | 0,006                | 0,007                | 0,005                | 0,00600         | 0,00081            |
| 30                         | 0,01                 | 0,01                 | 0,009                | 0,009                | 0,00950         | 0,00057            |
| 50                         | 0,018                | 0,019                | 0,019                | 0,021                | 0,01925         | 0,00125            |
| 80                         | 0,029                | 0,028                | 0,028                | 0,030                | 0,02850         | 0,00091            |
| 90                         | 0,033                | 0,032                | 0,032                | 0,033                | 0,03250         | 0,00057            |
| 100                        | 0,042                | 0,035                | 0,039                | 0,039                | 0,03850         | 0,00285            |
| 120                        | 0,046                | 0,046                | 0,043                | 0,047                | 0,04550         | 0,00173            |
| 150                        | 0,056                | 0,055                | 0,054                | 0,057                | 0,05550         | 0,00129            |

De esta forma es posible realizar un ajuste de curva que relacione la concentración de la muestra y la absorbancia, utilizando el programa Excel se determina que la ecuación representativa es:

$$y = 0,000377x - 0,000567$$

$$R^2 = 0,9959$$

Donde  $y$  representa la absorbancia y  $x$  representa la concentración de la muestra.

Es lógico pensar que, si la absorbancia fuese 0, la concentración también lo debiese ser, sin embargo, esto sólo puede verse en las rectas con la forma  $y = mx$ . Para las rectas que no pasan por el punto (0,0) existe un intercepto, el valor  $n$  de la ecuación  $y = mx + n$ . En este caso el valor  $n$  hará que cuando la absorbancia sea 0, la concentración teórica de la muestra sea negativa, es decir, menor que el blanco. Hay que recordar que este efecto sólo corresponde al ajuste y no a problemas de medición relacionados al método.

El valor de  $n$  no tiene un sentido físico, sólo aporta información en relación error que presenta el método.



#### 5.4.2.2. *Extracto de la solución lixivante como solvente*

Al igual que el caso anterior, se hizo una curva de calibración para detectar arsénico en las muestras, el rango estudiado corresponde a valores entre 10[ppb] y 150[ppb]. Los extremos de estos valores fueron decididos en función del objetivo del estudio, se desea tener exactitud a bajas concentraciones. Nuevamente, para valores más altos es aceptable un error pues no estarían dentro de los estándares requeridos por Solarsenic.

Cada valor de concentración se preparó por duplicado con el objetivo de disminuir el error de medición y que los resultados sean replicables. Las absorbancias obtenidas en esta sección del experimento se pueden ver en la Tabla 34.

Siguiendo el mismo modo de trabajo que utilizando agua como solvente, se calculó la desviación estándar en cada uno de los distintos valores de concentración, cuyos valores resultaron ser bajos y determinan que el experimento es replicable. Además, nuevamente se calculó el promedio de las absorbancias y este valor será el asignado para las diferentes concentraciones.

Tabla 34: Absorbancia obtenida en el ajuste de la curva de medición de arsénico utilizando extracto de solución lixivante como solvente de la solución

| <b>Concentración [ppb]</b> | <b>Absorbancia 1</b> | <b>Absorbancia 2</b> | <b>Promedio</b> | <b>Des. estándar</b> |
|----------------------------|----------------------|----------------------|-----------------|----------------------|
| 10                         | 0,003                | 0,004                | 0,0035          | 0,0007               |
| 20                         | 0,006                | 0,005                | 0,0055          | 0,0007               |
| 30                         | 0,01                 | 0,009                | 0,0095          | 0,0007               |
| 50                         | 0,015                | 0,014                | 0,0145          | 0,0007               |
| 80                         | 0,023                | 0,023                | 0,023           | 0,0000               |
| 100                        | 0,03                 | 0,028                | 0,029           | 0,0014               |
| 120                        | 0,034                | 0,036                | 0,035           | 0,0014               |
| 150                        | 0,045                | 0,043                | 0,044           | 0,0014               |

Otra vez, el objetivo es relacionar concentración con absorbancia, dicha relación puede ser vista a través de la siguiente ecuación:

$$y = 0,00028972x + 0,00021944$$
$$R^2 = 0,9992$$

Donde  $y$  representa la absorbancia y  $x$  representa la concentración de la muestra.

Nuevamente, la recta presenta un intercepto, el cual no permite que cuando la absorbancia de la muestra sea 0, indique que la concentración de la muestra también es 0. A diferencia del caso anterior, el intercepto es positivo, por lo tanto, a pesar de que la absorbancia sea 0, es decir, la muestra tenga la misma concentración de As que el blanco, la muestra presentará una, aunque pequeña, mayor concentración.

#### 5.4.3. Validez del método colorimétrico

Las muestras enviadas al DITUC, señalan que las concentraciones de arsénico lixiviable en las matrices son inferiores al límite de detección, es decir, a 3,2 [ppb] para cada uno de los casos. Los resultados del examen hecho por el DITUC pueden verse en Anexos en el punto 8.1.

Sin embargo, al realizar la medición de arsénico mediante el método colorimétrico propuesto, se obtienen resultados un poco distintos, aunque muy similares considerando las bajas concentraciones con las que se está trabajando.

Al DITUC se mandan dos muestras estándar que fueron elaboradas con la coagulación/floculación en sus condiciones óptimas más la receta base de los componentes de la matriz. La razón de mandar dos muestras fue que el método de coagulación/floculación utilizado podría alterar las mediciones finales.

El método colorimétrico arroja que el arsénico lixiviable para la matriz hecha la coagulación/floculación de hierro, tiene un promedio de 23,7[ppb], ver Tabla 35. Para el caso de la matriz hecha a partir del concentrado producido con el protocolo de cal, se obtiene una concentración promedio de arsénico de 12,1[ppb], ver Tabla 36.

Se aprecia que independiente del método de coagulación/floculación utilizado, el método de medición propuesto siempre presenta mediciones mayores que las descritas por el DITUC. Esto es porque, no se está midiendo directamente el arsénico, sino que un compuesto secundario el cual absorbe UV a una determinada longitud de onda.

Un punto rescatable es que el protocolo de hierro siempre presenta una concentración mayor o igual que el protocolo con cal. Esto puede deberse a que pequeñas partículas, con tamaños menores a 0,2[ $\mu m$ ], no decantaron y lograron atravesar el filtro al momento de tomar la muestra. Por lo tanto, el método con el cual se elabora el concentrado tiene efectos en la medición.

Como el límite de detección que tiene el DITUC, es de 3,2[ppb], se asume que la concentración de arsénico de las muestras enviadas es justamente ese valor. Por lo tanto, se puede decir que el error generado por el protocolo de colorimetría tiene un error máximo de  $\pm 26$ [ppb].

Hacer recalco que todas las mediciones por el método colorimétrico presentarían una aparente mayor cantidad de arsénico que los resultados obtenidos por el DITUC. Esta técnica propuesta no es tan sensible como para determinar si el agua es potable o no, pues se necesita tener un error tan bajo que permita estar seguros si el agua tiene más, o menos de 10[ppb]. Sin embargo, es aceptable para guiar procedimientos de laboratorio y de minería que aboguen en la dirección que debe tomar un experimento.

*Tabla 35: Matrices elaboradas con concentrado hecho con el protocolo de hierro*

| <b>Muestra</b> | <b>Absorbancia</b> | <b>Concentración As(V) [ppm]</b> |
|----------------|--------------------|----------------------------------|
| Fe1            | 0,004              | 16,5                             |
| Fe2            | 0,006              | 25,2                             |
| Fe3            | 0,007              | 29,6                             |
| Promedio Fe    | 0,006              | 23,7                             |

*Tabla 36: Matrices elaboradas con concentrado hecho con el protocolo de cal*

| <b>Muestra</b> | <b>Absorbancia</b> | <b>Concentración As(V) [ppm]</b> |
|----------------|--------------------|----------------------------------|
| Ca1            | 0,001              | 3,4                              |
| Ca2            | 0,007              | 29,6                             |
| Ca3            | 0,001              | 3,4                              |
| Promedio Ca    | 0,003              | 12,1                             |

## 6. Conclusiones

El proyecto contempla 3 etapas, desarrollo de un método de medición de arsénico, coagulación/floculación del residuo arsenical y método de S/S.

En cuanto al primer tópico, el método de medición, tanto para líquidos como para sólidos, corresponde a una mezcla del método colorimétrico utilizado por el equipo Solarsenic y al TCLP.

Se detecta que el pH juega un rol fundamental, por esta razón, dependiendo del tipo de muestra a la que se desea medir arsénico, deben hacerse variaciones al método colorimétrico, administrando distintas cantidades de  $HCl$  y en diferentes concentraciones, lo importante es que la muestra a la cual se le agregará el “Reactivo Mo” tenga un pH de  $1.75 \pm 0.5$ .

En cuanto a los iones con los que se harán los procesos de coagulación/floculación, estos no representan mayor interferencia en cuanto a la medición, sin embargo, el medio en el cual se trabaja, agua destilada o extracto de TCLP si lo hace, pues afecta el pH y contamina con distintos iones. Es por que se decide trabajar con dos curvas de calibración, ver Tabla 37, donde  $y$  representa la absorbancia y  $x$  representa la concentración de la muestra.

Tabla 37: Resultados de los ajustes de curva concentración v/s absorbancia

| Medio de la solución             | Ecuación                 | $R^2$  |
|----------------------------------|--------------------------|--------|
| Agua                             | $y = 0,00038x - 0,00057$ | 0,9959 |
| Lixiviado de matriz sin arsénico | $y = 0,00029x + 0,00022$ | 0,9992 |

Para analizar los casos de coagulación/floculación con hierro y cal se utiliza la ecuación donde el medio es agua y para analizar la concentración de arsénico de una matriz sólida se utiliza la ecuación donde el medio es lixiviado de matriz sin arsénico.

En ambos casos, el valor de  $R^2$  es muy cercano a 1, por lo que se considera al ajuste de curva generado, apto para obtener resultados certeros.

Para dar seguridad del método de medición de arsénico empleado, se mandaron muestras al DITUC y se compararon los resultados con los obtenidos en el laboratorio. Finalmente se obtiene que el método tiene un error aproximado de  $\pm 26[ppb]$ , para concentraciones bajas. Un valor que es grueso para definir si un líquido cumple con las normas de potabilidad, pero adecuado para el trabajo en minería. Cabe rescatar que, en las muestras hechas en el laboratorio el error siempre es positivo, es decir, se detecta más arsénico con el protocolo hecho en el laboratorio que el que entrega el DITUC, por lo tanto, se asume que la concentración obtenida por el método propuesto representa un valor mayor al real.

En cuanto a los procesos de coagulación/floculación utilizando hierro o cal se concluye que ambos son capaces de remover grandes cantidades de arsénico del desecho arsenical de Solarsenic, 99% para el caso del hierro y 97% para el caso de la cal utilizando sus condiciones óptimas. Por lo tanto, ambos protocolos son factibles de usar en la generación de un recicló pues contienen una concentración de arsénico menor a lo que tendría el agua de trabajo,  $1000[ppb]$ .

En ambos casos gobierna la floculación sobre la coagulación debido a que se obtienen mejores resultados (concentración de As menor en el sobrenadante) al trabajar a velocidades de agitación bajas y menores tiempos de agitación. Sin embargo, una diferencia radical entre un método y otro es que la unión entre hierro y arsénico es estable a través del tiempo. La interacción entre las moléculas de calcio y arsénico se deshace con el tiempo, esto se demostró pues aumentando el tiempo de decantación aumenta la cantidad de arsénico libre en el sobrenadante.

Otra diferencia importante entre un método y otro es la cantidad de reactivo que debe añadirse, para el caso del procedimiento con hierro basta una razón molar Fe/As igual a 7 para obtener un excelente resultado, por el contrario, para el procedimiento con cal es necesaria una relación de Ca/As igual a 600, aun así, se obtiene una menor concentración en el sobrenadante en el caso del procedimiento con hierro.

Un gran punto a favor en el tratamiento con calcio es que no necesita un ajuste de pH, las altas concentraciones de NaOH, y por consiguiente alto pH, crean un ambiente propicio para la acción de la cal.

La elección de uno u otro método debe ser elegida en base a requerimientos económicos y técnicos al momento de diseñar el proceso de la planta de tratamiento, pues ambos logran concretar su objetivo.

En cuanto al método de S/S, independiente del método de floculación utilizado (hierro o cal), en todas las matrices la concentración de arsénico en el lixiviado de TCLP es mucho menor a los 50[ppb] establecidos por la norma D. 90, recordar que esta norma declara a los 50[ppb] como la concentración máxima de arsénico que puede tener un líquido para ser liberado al ambiente sin ningún tratamiento.

Por lo tanto, todas las matrices generadas pueden ser dispuestas como desecho en cualquier tipo de vertedero o pueden ser utilizadas como relleno en material de construcción.

Se piensa que la etapa de coagulación/floculación es la responsable de tener tan bajos resultados de As en las matrices, pues se asegura una interacción entre los componentes estabilizadores antes de entrar a la matriz. Si no se pasara por esta etapa previa y el desecho fuera directamente a la fabricación de la matriz, los componentes no tendrían el mismo tiempo de interacción y/o estabilización, pues en agitación la mezcla estaría cerca de los 2 minutos.

Con estos resultados queda abierta la senda de mejorar las características mecánicas del material, para que, en un futuro, el arsénico generado en Chile pueda ser tratado y reutilizado en construcción sin el riesgo de contaminación a los usuarios.

La otra opción es decidir que la matriz de encapsulamiento es simplemente un desecho y se debería continuar el estudio para que se utilice la menor cantidad de material posible, pero que la concentración de arsénico fuese menor a 50[ppb] para una matriz que no iría a desecho sanitario o 5000[ppb] para una matriz que sí fuera a desecho sanitario.

## 6.1. Recomendaciones

Se recomienda perfeccionar el método de medición, generando curvas por intervalos de aceptación, es decir, utilizar distintas curvas de absorbancia v/s concentración dependiendo de la concentración de la muestra, pues la pendiente de la curva se ve afectada.

De esta forma se generaría un protocolo mucho más económico que las entre 6UF y 12UF por muestra que cuesta el análisis de TCLP. Si bien este método no es exacto pues mide arsénico de forma indirecta, si es una poderosa herramienta para decidir qué camino seguir y sólo en el final utilizar el TCLP tradicional para confirmar resultados.

En cuando a al proceso de S/S, se recomienda seguir con la investigación en la generación de un material capaz de inmovilizar el arsénico y que tenga características aptas para ser utilizado en construcción, por ejemplo, caminos o revoques en el enlucimiento de fachadas.

## 7. Bibliografía

- [1] OMS, «Arsénico,» 20 Enero 2017. [En línea]. Available:  
] <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/es/>.
- [2] S. Sakan, S. Nenad, I. Adilkovic, S. Trifunovic y D. Dordevic, «Study of potential harmful elements  
] (arsenic, mercury and selenium) in surface sediments from Serbian rivers and artificial lakes,»  
*Journal of Geochemical Exploration*, vol. 180, pp. 24-34, 2017.
- [3] Elementos, «Arsénico,» [En línea]. Available: <http://elementos.org.es/arsenico>. [Último acceso: 20  
] Enero 2017].
- [4] Lenntech, «Propiedades químicas del Arsénico - Efectos del Arsénico sobre la salud - Efectos  
] ambientales del Arsénico,» 1998. [En línea]. Available:  
<http://www.lenntech.es/periodica/elementos/as.htm>. [Último acceso: 08 Agosto 2017].
- [5] J. Artiola, D. Z. y S. J. , «In situ treatment of arsenic contaminated soil from a hazardous industrial site:  
] laboratory studies,» *Waste Management*, vol. 10, pp. 73-78, 1990.
- [6] Z. Z. J. L. y Y. Z. , «Arsenic speciation by sequential extraction from As-Fe precipitates formed under  
] differen coagulation conditions,» *Water Air Soil Pollution*, pp. 227-309, 2016.
- [7] J.-K. K. y A. D. , «Stabilization of available arsenic in highly contaminated mine tailing using iron,»  
] *Enviromental Science Technologie*, vol. 37, pp. 189-195, 2003.
- [8] V. Sharma y M. Sohn, «Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation,»  
] *Environment International*, nº 35, pp. 743-753, 2009.
- [9] L.-C. H. K.-Y. C. Y.-T. C. y Y. D. , «Ms title: Catalytic oxidation and removal of arsenite in the presence  
] of Fe ions and zero-valent Al metal,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 317, pp. 237-245, 2016.
- [1 C. d. I. d. I. ATSDR, «Reseña Toxicológica del Arsénico (versión para comentario público),» Agencia  
0] para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR), 2005. [En línea]. Available:  
[https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs2.html](https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs2.html). [Último acceso: 6 noviembre 2017].
- [1 «DS 148: Aprueba reglamento sanitario sobre manejo de residuos peligrosos,» *Diario Oficial*, 12  
1] Junio 2003.
- [1 C. J. Ollson, E. Smith, H. Paul, Juhasz y A. L., «Influence of sample matrix on the bioavailability of  
2] arsenic, cadmium and lead during co-contaminant exposure,» *Science of The Total Environment*, vol.  
595, pp. 660-665, 2017.
- [1 X. Zhang, J. Wu, J. Choiniere, Z. Yang, J. Bennet y L. Wang, «Arsenic silences hepatic PDK4 expression  
3] through activation of histone H3K9 methyltransferase G9a,» *Toxicology and Applied Pharmacology*,  
vol. 304, pp. 42-47, 2016.

- [1 E. Mencías Rodríguez y L. M. Mayero Franco, Manual de toxicología Básica, Diaz de Santos S.A., 4] 2000.
- [1 A. p. S. T. y. e. R. d. Enfermedades, «Estudio de Casos en Medicina Ambiental,» 1 Octubre 2009. [En 5] línea]. Available: [https://www.atsdr.cdc.gov/es/csem/arsenic/efectos\\_fisiologicos.html](https://www.atsdr.cdc.gov/es/csem/arsenic/efectos_fisiologicos.html). [Último acceso: 08 Agosto 2017].
- [1 A. p. S. T. y. e. R. d. Enfermedades, «Reseña Toxicológica del Arsénico (versión para comentario 6] público),» 2005. [En línea]. Available: [https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs2.html](https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs2.html). [Último acceso: 08 Agosto 2017].
- [1 I. N. d. S. e. H. e. e. Trabajo, «ENCICLOPEDIA DE SALUD Y SEGURIDAD,» [En línea]. Available: 7] <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/EnciclopediaOIT/tomo2/63.pdf>. [Último acceso: 11 08 2017].
- [1 Realidad Minera, «¿Qué papel juega el arsénico en la industria minera?,» [En línea]. Available: 8] <http://www.miningfacts.org/Ambiente/Que-papel-juega-el-arsenico-en-la-industria-minera/>. [Último acceso: 03 Marzo 2017].
- [1 N. Oyanedel, «Instituto de Salud Pública Gobierno de Chile,» Septiembre 2015. [En línea]. Available: 9] <http://www.ispch.cl/sites/default/files/NotaT%C3%A9cnica%20N%C2%B0%20024%20Exposici%C3%B3n%20Laboral%20a%20Ars%C3%A9nico.pdf>. [Último acceso: 11 08 2017].
- [2 N. Figueroa, «Más de 400 mil personas en Chile no tienen acceso a agua potable,» DiarioUchile, 22 0] Marzo 2017. [En línea]. Available: <http://radio.uchile.cl/2017/03/22/mas-de-400-mil-personas-en-chile-no-tienen-acceso-a-agua-potable/>. [Último acceso: 6 noviembre 2017].
- [2 Cooperativa.cl, «El agua potable de 14 comunas de Chile no cumple con la norma sanitaria,» Radio 1] Cooperativa, 15 febrero 2016. [En línea]. Available: <http://www.cooperativa.cl/noticias/pais/servicios-basicos/agua/el-agua-potable-de-14-comunas-de-chile-no-cumple-con-la-norma-sanitaria/2016-02-15/070858.html>. [Último acceso: 6 noviembre 2017].
- [2 «Arsénico,» [En línea]. Available: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/pertab/As.html>. 2] [Último acceso: 2017 Enero 21].
- [2 Fundación relaves Chile y Fundación Terram, «Informe sobre la situación de los relaves mineros en 3] Chile para ser presentado en el cuarto informe periódico de Chile para el comité de derechos económicos, sociales y culturales, perteneciente al consejo económico social de las naciones unidas,» [En línea]. Available: [http://tbinternet.ohchr.org/Treaties/CESCR/Shared%20Documents/CHL/INT\\_CESCR\\_CSS\\_CHL\\_20605\\_S.pdf](http://tbinternet.ohchr.org/Treaties/CESCR/Shared%20Documents/CHL/INT_CESCR_CSS_CHL_20605_S.pdf). [Último acceso: 2017 Marzo 04].
- [2 «Informe Especial: "Relaves mineros, la amenaza del arsénico",» TVN, 29 Diciembre 2014. [En línea]. 4] Available: <http://www.24horas.cl/programas/informeespecial/informe-especial-relaves-mineros-la-amenaza-del-arsenico-1541140>. [Último acceso: 15 Marzo 2017].



- [2 P. R. «Arsenic encapsulation using Portland cement with ferrous sulfate/lime and,» *Science of total environment*, vol. 420, p. 300/312, 2012.
- [2 J. C. H.-Y. W. T. K. y R. A. , «Arsenic stabilization on water treatment residuals by calcium addition,»  
6] *Journal of Hazardous Materials*, vol. 165, pp. 599-603, 2009.
- [2 EPA, «Technical Fact Sheet: Final Rule for Arsenic in Drinking Water,» *Office of Water*, 2001.  
7]
- [2 «DS 46: Establece norma de emisión de residuos líquidos a aguas subterráneas,» 2003 Enero 2003.  
8] [En línea]. Available: <http://www.leychile.cl/Navegar?idNorma=206883&idVersion=2003-01-17>.  
[Último acceso: 2017 Marzo 20].
- [2 «DS 90: Establece norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas  
9] de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales,» 07 Marzo 2001. [En línea].  
Available: <http://www.leychile.cl/Navegar?idNorma=182637&idVersion=2001-03-07>. [Último  
acceso: 20 Marzo 2017].
- [3 Instituto de Salud Pública, «Caracterización de residuos peligrosos método T.C.L.P. inorgánico.  
0] Basado en USEPA. Method 1311 "Toxicity characteristic leaching procedure",» *Sección Química Ambiental*, pp. 1-15, 03 Marzo 2015.
- [3 P. AMTC, «AMTC,» 07 enero 2016. [En línea]. Available: <http://www.amtc.cl/?p=4813>. [Último  
1] acceso: 07 junio 2017].
- [3 M. Litter, A. M. Sancha y A. M. Ingallinela, *Tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico  
2] en agua*, CYTED, 2010, pp. 20-28.
- [3 Z. W. Y. Z. X. Z. y R. C. , «Effective As(III) and As(V) immobilization from aqueous solution by nascent  
3] ferrous hydroxide colloids (FHC),» *Separation and Purification Technology*, vol. 176, pp. 395-401,  
2017.
- [3 H. Y. WEE, *CHARACTERIZATION AND STABILIZATION OF ARSENIC*, Texas: Tesis de magister para  
4] optmar al grado de maestro de ciencia, 2003.
- [3 C. Delaire, S. Amrose, Z. Minghui, J. G. Hake y A. G. , «How do operating conditions affect As(III)  
5] removal by iron,» *Water Research*, nº 112, pp. 185-194, 2017.
- [3 P. Pal, *Groundwater Arsenic Remediation: Treatment Technology and Scale UP*, Durgapur: IWA  
6] PUBLISHING, 2015, pp. 271-287.
- [3 A. Hidalgo, M. Gómez, M. Murcia y M. Lax, «ANÁLISIS DE DIFERENTES TÉCNICAS DE INERTIZACIÓN:  
7] CONAMA10-Universidad de Murcia,» [En línea]. Available:  
[http://www.conama10.conama.org/conama10/download/files/CT%202010/Paneles/1000000196\\_p  
anel.pdf](http://www.conama10.conama.org/conama10/download/files/CT%202010/Paneles/1000000196_panel.pdf). [Último acceso: 6 noviembre 2017].
- [3 C. W. H., L. S.R. y P. J. Y., «Cement based solidification/stabilization of arsenic-contaminated mine  
8] tailings,» *Waste Management*, vol. 29, p. 1766–1771, 2009.

- [3 M. Arif Ali Baig, R. Krishna R y M. Syed Abu Sayeed, «RETENTION STUDIES ON ARSENIC FROM 9] AQUEOUS SOLUTIONS BY LIME TREATED SEMI ARID SOILS,» *International Journal of GEOMATE*, vol. 12, nº 29, pp. 17-24, 2017.
- [4 J. Camacho, Hun-YoungWee, T. A. Kramer y R. Autenrieth, «Arsenic stabilization on water treatment 0] residuals by calcium addition,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 165, p. 599–603, 2009.
- [4 R. Dragana D., K. Željko J. y M. S. K. & Jelena, «Solidified structure and leaching properties of 1] metallurgical wastewater treatment sludge after solidification/stabilization process,» *Journal of Environmental Science and Health*, vol. 0, nº 0, pp. 1-10, 2015.
- [4 P. Tanapon, M. Taha y R. Manaskorn, «A SEM and X-ray study for investigation of 2] solidified/stabilized arsenic–iron hydroxide sludg,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 118, pp. 185-195, 205.
- [4 E. d. c. y. p. d. l. r. ARQHYS.com, «Morteros mixtos de cal y cemento,» 2012. [En línea]. Available: 3] <http://www.arqhys.com/arquitectura/morteros-mixtos-cal cemento.html>.. [Último acceso: 26 septiembre 2017].
- [4 ANCADE, «GUÍA PRÁCTICA PARA LOS MORTEROS CON CAL,» 2009. [En línea]. Available: 4] <https://documentslide.org/download/documents/ancade-spanish-lime-association-guia-practica-para-los-morteros-con-cal-brochure>. [Último acceso: 26 septiembre 2017].
- [4 E. Lopez, «Guía práctica para los morteros con cal,» 19 octubre 2011. [En línea]. Available: 5] [http://www.ancade.com/Guia-Practica-para-los-Morteros-con-Cal\\_es\\_2\\_118\\_0\\_6.html](http://www.ancade.com/Guia-Practica-para-los-Morteros-con-Cal_es_2_118_0_6.html). [Último acceso: 26 septiembre 2017].
- [4 F. d. A. Universidad de la Republica de Uruguay, «Construcción 1 Morteros,» Montevideo, 2002. 6]
- [4 H. Parthasarathy, D. Dzombak y A. Karamadilis, «Alkali and alkaline earth metal chloride solutions 7] influence sulfide mineral sollution,» *Chemical Geology*, vol. 412, pp. 26-33, 2015.
- [4 Grupo Calidra, «Mezcla de cal en la construcción,» [En línea]. Available: 8] [http://anfagal.org/media/Biblioteca\\_Digital/Construccion/Mezclas\\_Repellados\\_y\\_Stuccos/Mezclas\\_de\\_Cal\\_Calidra.pdf](http://anfagal.org/media/Biblioteca_Digital/Construccion/Mezclas_Repellados_y_Stuccos/Mezclas_de_Cal_Calidra.pdf). [Último acceso: 13 mayo 2017].
- [4 P. Reveco y M. Ollino, «PROYECTO TENDIENTE A MEJORAR LA INERTIZACION DE RESIDUOS 9] ARSENICALES PROVENIENTES,» Santiago, 2013.
- [5 F. Díaz, «Estructuras de hormigón armado,» 06 mayo 2012. [En línea]. Available: 0] <http://estructurasdehormigonarmado.blogspot.cl/2012/05/7-que-es-la-relacion-agua-cemento-y.html>. [Último acceso: 2017 septiembre 26].
- [5 Universidad de Oviedo, «Tipos de cemento: Escuela de ingeniería de minas, Universidad de Oviedo,» 1] [En línea]. Available: <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Leccion4.Tipos.CEMENTOS.pdf>. [Último acceso: 03 septiembre 2017].

- [5 Ferrex, «Materiales de construcción: Arena,» 2010. [En línea]. Available:  
2] <http://www.materialesdeconstruccion.com.mx/materiales-arena.php>. [Último acceso: 26  
septiembre 2017].
- [5 J. W. de *Handbook of Ground Water Development*, Roscoe Moss Company, 1990, p. 378.  
3]

## 8. Anexos

### 8.1. Informe entregado por el DITUC

Santiago, 06 de Septiembre de 2017

## INFORME DE ENSAYO

SOLICITANTE: Universidad de Chile

MUESTRA: 2 muestras de relave

FECHA RECEPCIÓN: 21 de Agosto de 2017

ANÁLISIS SOLICITADO: Ensayo TCLP inorgánico, según SERPROES-59-17.

DIRECCIÓN: Avda. Tupper 2007, Santiago Centro.

NOTA: LA INFORMACIÓN CONTENIDA EN EL PRESENTE INFORME CONSTITUYE EL RESULTADO DE UN ENSAYO ESPECÍFICO ACOTADO ÚNICAMENTE A LA MUESTRA ANALIZADA, LO QUE EN NINGÚN CASO PERMITE AL SOLICITANTE AFIRMAR QUE SUS PRODUCTOS HAN SIDO "CERTIFICADOS POR DICTUC", NI REPRODUCIR TOTAL O PARCIALMENTE EL LOGO, NOMBRE O MARCA REGISTRADA DE DICTUC, SALVO QUE EXISTA UNA AUTORIZACIÓN PREVIA Y POR ESCRITO DE DICTUC.

### RESULTADOS

#### Toxicidad Extrínseca

El Test TCLP (Toxicity characteristic Leaching Procedure) está diseñado para simular la lixiviación a la que podría estar expuesto un residuo que se dispone dentro de un botadero.

El Procedimiento aplicado es el método 1311, establecido por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA por sus siglas en Inglés) y que consiste básicamente en la lixiviación de la muestra con una concentración apropiada de ácido acético, de acuerdo al pH y nivel de humedad de la muestra, por 18 +/- 2 horas a temperatura y agitación controladas (25 C y 30 RPM). El extracto líquido obtenido después de la lixiviación es analizado para determinar si presenta cualquiera de los elementos considerados como peligrosos, en concentraciones superiores a los valores establecidos por la EPA. Los elementos orgánicos e inorgánicos que se regulan son los indicados en el artículo 14 del DS 148/03 del Ministerio de Salud. Las siguientes tablas muestran los resultados del test TCLP orgánico e inorgánico.

Tabla 1.- Concentración de elementos inorgánicos obtenidos bajo test TCLP Inorgánico

| Muestra                         | Concentración Elemento, mg/L |        |        |        |        |        |        |        |
|---------------------------------|------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                                 | As                           | Cr     | Se     | Ag     | Cd     | Ba     | Pb     | Hg     |
| Tratamiento Calcio              | < LD                         | 0,0139 | < LD   | < LD   | < LD   | 0,5712 | < LD   | 0,0536 |
| Tratamiento Hierro              | < LD                         | 0,0315 | < LD   | < LD   | < LD   | 0,4671 | < LD   | 0,0440 |
| Valor regulado por la EPA, mg/L | 5,0                          | 5,0    | 1,0    | 5,0    | 1,0    | 100,0  | 5,0    | 0,2    |
| Límite detección, mg/L          | 0,0032                       | 0,0034 | 0,0027 | 0,0094 | 0,0030 | 0,0049 | 0,0085 | 0,0049 |

1/2

### Conclusión

De acuerdo a los análisis realizados y resultados obtenidos, y en consideración del Decreto Supremo N° 148 del Ministerio de Salud, que aprueba el Reglamento Sanitario sobre Manejo de Residuos Peligrosos, se concluye lo siguiente:

- Las muestras ensayadas NO PRESENTA RIESGO PARA LA SALUD PÚBLICA Y/O EFECTOS ADVERSOS AL MEDIO AMBIENTE YA SEA DIRECTAMENTE O DEBIDO A SU MANEJO ACTUAL O PREVISTO. POR TANTO NO ES CLASIFICADO COMO RESIDUO PELIGROSO.

### Observaciones Generales:

- 1.- Las muestras fueron entregadas por el cliente quien se responsabiliza por la correcta preservación, identificación y almacenamiento de éstas.
- 2.- Los resultados expuestos son válidos para las muestras analizadas.

Atte.,

A handwritten signature in blue ink, appearing to be "M. Victoria Letelier".

---

María Victoria Letelier  
Dr en Ciencias de la Ingeniería  
Área Proyectos Especiales  
Dictuc SA

## 8.2. Efectos del arsénico en la salud

### 8.2.1. Tipos de Intoxicación

#### 8.2.1.1. *Intoxicación aguda*

La exposición a grandes dosis de arsénico inorgánico puede presentarse como una mezcla de inhalación e ingestión, o como resultado de algún accidente o descuido industrial. Dependiendo de la dosis, los síntomas pueden variar desde distintos tipos de irritaciones del tracto digestivo y/o respiratorio hasta la muerte en pocas horas. En un caso fatal se describieron niveles de arsénico en sangre superiores a los 3 [mg/L].

Exposición a dosis sub-letales de arsénico, puede producir irritación grave de la mucosa nasal, faringe, laringe, incluso perforaciones en el tabique nasal luego de un par de semanas. Se piensa que el contacto reiterado con el arsénico puede crear cierto grado de tolerancia, sin embargo, tal fenómeno no está debidamente documentado.

La intoxicación se caracteriza por lesiones gastrointestinales, vómitos, diarrea que pueden producir un estado de shock, oliguria, calambres, edemas, anemia, leucopenia y alteraciones cardiacas. También es frecuente que aparezcan lesiones neurológicas, un par de semanas luego de la intoxicación.

El efecto tóxico depende del tipo de ingesta, si es a través de partículas sólidas, la dosis letal de trióxido de arsénico ingerido oscila entre 70 y 180 [mg] para un ser humano promedio de 75[kg] [17].

#### 8.2.1.2. *Intoxicación crónica*

La intoxicación crónica puede presentarse en población que ha estado expuesta al arsénico durante tiempo prolongado a concentraciones excesivas, pero no mortales, del tóxico. Los efectos más notorios de una exposición aérea se pueden observar en la mucosa y la piel, sin embargo, también es posible ver sus efectos en el sistema nervioso y cardiaco.

Si la intoxicación ha sido a través de la comida, el agua o la medicación, los síntomas son un poco más dispersos, entre ellos se encuentran síntomas abdominales como diarrea constante o estreñimiento, enrojecimiento de la piel, afección vascular que puede llevar a una gangrena [17].

### 8.2.2. Efectos del Arsénico en el cuerpo humano

#### 8.2.2.1. *Efectos gastrointestinales*

Los efectos gastrointestinales del arsénico están relacionados principalmente a su ingesta en la alimentación, pero también en la inhalación de éste.

Entre sus efectos se encuentra el aumento de la permeabilidad de los vasos sanguíneos que rodean el tracto digestivo, llevando a una pérdida de fluidos y a una hipotensión. Además, de necrosar la

mucosa, lo que provocaría la perforación de las vísceras o una gastritis hemorrágica, llevando a una diarrea sanguinolenta.

#### 8.2.2.2. *Efectos hepáticos*

El hígado es un órgano que pesa cerca de 1.800[g] en el hombre y 1.400[g] en la mujer y que ejecuta más de 400 funciones. Una elevada cantidad de arsénico en sangre provoca necrosis hepática y niveles elevados de enzimas hepáticas. Existen reportes que relacionan el arsénico con el angiosarcoma hepático, una forma poco común de cáncer.

#### 8.2.2.3. *Efectos renales*

El arsénico en los riñones provoca necrosis tubular aguda, necrosis cortical y la falla renal aguda. Uno de los efectos más complicados es la proteinuria, es decir, la liberación de proteínas a través de la orina.

#### 8.2.2.4. *Efectos cardiovasculares*

Se observan distintos efectos dependiendo del tipo de intoxicación, es decir, aguda o una crónica. Entre los daños relacionados a la contaminación crónica se encuentran la enfermedad vascular periférica, hipertensión y necrosis del miocardio. En cuanto a la contaminación aguda se puede nombrar a la cardiomiopatía, trasudación del plasma sanguíneo y la vasodilatación excesiva.

#### 8.2.2.5. *Efectos neurológicos*

El arsénico puede destruir el axón de las neuronas, es decir, una neuropatía periférica. Este dato ha sido reportado en dosis muy altas de ingesta, aproximadamente de 2[mg] de [As/kg/dia].

Los distintos grados de neuropatías están relacionadas al efecto desestabilizante que tiene el arsénico en el ciclo de Krebs descrito anteriormente, ver punto 1.1.2.

La exposición a altos niveles de arsénico producirá de manera intensa, adormecimiento de pies, calambres musculares, dolor espontáneo, parestesia, sensibilidad muscular y sudoración distal de las extremidades.

También es el causante de distintas patologías como epilepsia, déficit cognitivo, pérdida de audición y diversos daños cerebrales.

#### 8.2.2.6. *Efectos dérmicos*

Asociado a los efectos dérmicos del arsénico se encuentra la hiperpigmentación irregular, un elemento patológico distintivo de la exposición crónica, puede presentarse en cualquier parte del cuerpo.

La queratosis es otra consecuencia de la ingesta de agua contaminada por arsénico durante largos periodos, se presenta como callos de entre 0.4 y 1 centímetro y se da con mayor frecuencia en las palmas de las manos y los pies, ver Figura 15.



*Figura 15: Queratosis en las palmas de las manos y en los pies.*

Otra desagradable consecuencia es el cáncer de piel, asociado a largos periodos de ingesta de agua contaminada con arsénico, ver Figura 16.



*Figura 16: Cáncer de piel asociado a arsénico*

#### *8.2.2.7. Efectos pulmonares*

La inhalación de compuestos con alta concentración de arsénico provoca una irritación de la mucosa respiratoria. Inhalar emisiones de fundidoras, provoca lesiones inflamatorias y erosivas en la mucosa respiratoria, tales daños podrían llegar a la perforación del tabique septo-nasal.

#### *8.2.2.8. Efectos hematopoyéticos*

La intoxicación crónica o aguda por arsénico puede provocar un abatimiento en la actividad de la médula ósea, la cual puede manifestarse inicialmente como una pancitopenia. Un resultado común es la anemia, leucopenia y la hematosi intravascular fulminante.



#### 8.2.2.9. *Efectos cancerígenos*

Debido a su efecto desestabilizante del ciclo de Krebs, es un tóxico capaz de influir en la aparición de un cáncer en distintos órganos, entre los que se pueden mencionar el hígado, pulmón, próstata, riñón, vejiga, estómago, etc.

### 8.3. Morteros

#### 8.3.1. Características de materias primas

##### 8.3.1.1. *La cal*

La cal ha sido uno de los aglomerantes que el hombre ha utilizado desde la antigüedad, pues se obtiene de rocas carbonatadas, calizas y dolomías. En la construcción, tenía un uso similar al cemento y fue ampliamente usada hasta la primera guerra mundial, donde el cemento portland vino a reemplazarla, sobre todo por su menor tiempo de fraguado y no necesitar largos periodos de curado para su utilización.

La cal viva corresponde a óxido de calcio,  $CaO$ , en su mayor porcentaje. Una cal viva de alta ley contendrá un mayor porcentaje de óxido de calcio. Sin embargo, para utilizarla en construcción es primero necesario apagar la cal, para ello se utiliza agua.

La cal apagada corresponde a hidróxido de calcio,  $Ca(OH)_2$ , y para utilizarla en construcción son necesarias por lo menos 24 horas de espera desde el momento en que se adicionó el agua. La utilización de cales no apagadas en su totalidad en construcción es perjudicial pues podría hidratarse en un futuro, lo que conlleva a un cambio de volumen y a una futura grieta [44].

Mientras más tiempo decantando tenga la cal, mejor será su uso en construcción y más resistente y flexible será al secarse. En la antigua Roma, se dejaba reposar la cal por más de 20 años.

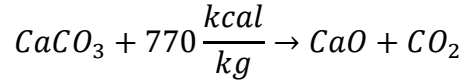
Este material puede encontrarse en distintos estados, la UNE-EN 459-1 establece dos tipos de cal, la cal aérea y la cal hidráulica. El primer tipo de cal se subdivide en dos tipos más, las cálcicas y las dolomíticas. La cal aérea cálcica corresponde a la calcinación en hornos de rocas calizas puras con más de un 95% de riqueza en calcio. La cal aérea dolomítica corresponde a la calcinación en hornos de rocas dolomíticas, es decir, rocas que contienen carbonato de calcio y magnesio  $CaMg(CO_3)_2$  [44].

La cal hidráulica corresponde a la calcinación en hornos de rocas calizas que contienen arcillas ricas en sílice, aluminio y hierro. Por lo general contiene una mayor cantidad de impurezas y no tiene un color tan blanco [44].

### 8.3.1.1.1. Obtención de la cal

Dependiendo del tipo de cal, se trabaja con tipos distintos de rocas, sin embargo, el proceso por el cual se rige la reacción es el mismo para cada uno de los tipos de cal antes mencionados.

Las cales aéreas cálcicas, se obtienen por la calcinación de piedras calizas, con un contenido de carbonato de calcio superior o igual al 95%, en hornos que alcanzan temperaturas de más de 900°C.



### 8.3.1.1.2. Cales aéreas

Las cales aéreas son las producidas por la calcinación de calizas o dolomías puras están constituidas por carbonatos de calcio y/o magnesio. Carecen de propiedades hidráulicas y no son susceptibles de endurecer bajo el agua.

Pueden ser cales vivas o hidratadas, resultantes del apagado controlado de las cales vivas, compuestas por hidróxidos fundamentalmente de calcio y magnesio. A su vez se clasifican en cálcicas, en las que el componente fundamental es el óxido de calcio y el óxido de magnesio no supera el 5 %, y dolomíticas en las que el óxido de magnesio es superior al 5 %.

Así mismo las cales aéreas cálcicas se clasifican según su contenido en óxido de calcio y óxido de magnesio, si el contenido es igual o superior a 90 %, 80% y 70 %, se clasifican respectivamente en CL 90, CL 80 y CL 70, ver Tabla 38.

Tabla 38: Requisitos químicos de la cal [44].

Los valores presentados en la tabla corresponden a porcentajes en masa.

b Un contenido de MgO hasta el 7% es admisible a condición de que la estabilidad sea confirmada según el ensayo dado en el apartado 5.5 de la Norma UNE-EN 459-2

c Es admisible un contenido superior de CO si se comprueba que todos los otros requisitos químicos de esta tabla se cumplen y su la frecuencia de ensayo se adapta a lo que indica la norma

d Estos son requisitos mínimos, el usuario puede solicitar valores más altos de cal libre

|   | Tipo de Cal | CaO + MgO | MgO <sup>b</sup> | CO <sub>2</sub> <sup>c</sup> | SO <sub>3</sub> | Cal libre <sup>d</sup> |
|---|-------------|-----------|------------------|------------------------------|-----------------|------------------------|
| 1 | CL 90       | ≥ 90      | ≤ 5              | ≤ 4                          | ≤ 2             | ≥ 80                   |
| 2 | CL 80       | ≥ 80      | ≤ 5              | ≤ 7                          | ≤ 2             | ≥ 65                   |
| 3 | CL 70       | ≥ 70      | ≤ 5              | ≤ 12                         | ≤ 2             | ≥ 55                   |
| 4 | DL 90-30    | ≥ 90      | ≥ 30             | ≤ 4                          | ≤ 2             | -                      |
| 5 | DL 90-5     | ≥ 90      | ≥ 5              | ≤ 4                          | ≤ 2             | -                      |
| 6 | DL 85       | ≥ 85      | ≥ 30             | ≤ 7                          | ≤ 2             | -                      |
| 7 | DL 80       | ≥ 80      | ≥ 5              | ≤ 7                          | ≤ 2             | -                      |

### 8.3.1.1.3. Cales hidráulicas

Las cales hidráulicas son una mezcla de óxido de calcio más silicatos y aluminatos cálcicos. Mientras la parte del óxido se comporta como cal aérea, la parte de los silicatos y aluminatos reacciona cuando se mezcla con agua, dando lugar a silicatos y aluminatos cálcicos hidratados, es decir, se produce una reacción hidráulica análoga a la que se produce en el fraguado del cemento, pero de menor importancia dando lugar a un endurecimiento más rápido que en el caso de las cales aéreas.

Las características químicas que debe tener la cal hidráulica están señaladas en la Tabla 39.

Tabla 39: Requerimientos químicos de la cal hidráulica [44].

*b Un contenido de SO<sub>3</sub> superior al 3% e inferior al 7% es admisible, a condición de que la estabilidad sea confirmada después de 28 días de conservación en agua, según el ensayo dado en la Norma UNE-EN 196-2:2006*

|   | Tipo de Cal | SO <sub>3</sub>  | Cal libre como Ca(OH) <sub>2</sub> de acuerdo con el apartado 4.9, de la norma EN 459-2 |
|---|-------------|------------------|---|
| 1 | HL 2        | ≤ 3 <sup>b</sup> | ≥ 10  |
| 2 | HL 3,5      | ≤ 3 <sup>b</sup> | ≥ 8   |
| 3 | HL 5        | ≤ 3 <sup>b</sup> | ≥ 4   |
| 4 | NHL 1       | ≤ 2              | ≥ 50  |
| 5 | NHL 2       | ≤ 2              | ≥ 40  |
| 6 | NHL 3,5     | ≤ 2              | ≥ 25  |
| 7 | NHL 5       | ≤ 2              | ≥ 15  |

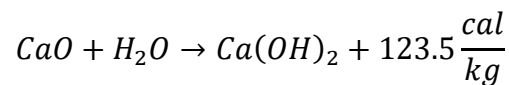
Las cales hidráulicas pueden ser clasificadas en dos tipos, dependiendo de su origen natural o artificial. Las cales hidráulicas naturales corresponden a las fabricadas por calcinación de roca caliza con mezcla de margas y arcillas ricas en sílice. Las cales hidráulicas artificiales están constituidas por hidróxido de calcio, silicatos y aluminatos de calcio producidos por la mezcla de constituyentes adecuados.

También existen cales formuladas que contemplan características de cales aéreas e hidráulicas, con adiciones específicas de constituyentes como puzolanas.

### 8.3.1.1.4. Hidratación o apagado de la cal

El óxido de calcio reacciona inmediatamente con el agua, transformándose en hidróxido de calcio  $Ca(OH)_2$ . Este fenómeno se conoce como hidratación o apagado de la cal viva.

El producto obtenido, hidróxido cálcico  $Ca(OH)_2$ , se conoce como cal hidratada o apagada. En el apagado se libera una gran cantidad de calor según la siguiente reacción:



Existen dos mecanismos con los cuales se puede apagar la cal, apagado con poca agua o con abundante agua.

En el apagado con poca agua, se utiliza la cantidad justa de agua y se genera un polvo grisáceo y seco. En el apagado con abundante agua, la cal se sumerge en bateas y se realiza el proceso de envejecimiento.

El hidróxido de calcio ocupa entre un 20% y un 30% de mayor volumen que el óxido de calcio, de tal modo que un terrón de cal viva se transforma en cal hidratada pulverulenta o en una pasta más o menos consistente de acuerdo con la cantidad de agua utilizada para el apagado.

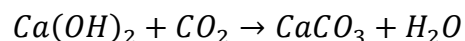
En la actualidad existen maquinas especializadas en el apagado de la cal, transformándolo en un proceso seguro y sencillo, ver Figura 17.



*Figura 17: Máquina hidratadora de cal*

#### 8.3.1.1.5. Carbonatación de la cal

La cal apagada endurece progresivamente con el transcurrir del tiempo en presencia de  $CO_2$  mediante la siguiente reacción química:



Para que esta reacción se lleve a cabo es necesario que el hidróxido de calcio de la cal apagada esté en contacto con el aire que debe tener una humedad promedio del 55%. Es por este tipo de reacción que, si bien el trabajo con cal tarda mucho más en endurecerse, se obtienen resultados más duraderos que el cemento, pues la carbonatación lo deteriora [44].

Cuando se utiliza cal hidratada, ésta empieza a carbonatar con el dióxido de carbono de la atmósfera en presencia de humedad, desde la superficie hacia dentro, conservando un núcleo húmedo que es el que le confiere sus propiedades de transpiración y plasticidad, gracias al cual tiene un comportamiento mecánico más óptimo que un cemento, por ausencia de retracciones, convirtiéndose con el tiempo en una costra pétreo de carbonato cálcico, similar a la piedra original, con menos impurezas: Además se optimiza el comportamiento de retracción que se traduce en una disminución de la tendencia a la fisuración. Si un revestimiento en estado fresco se recubre con un papel o con una lámina de plástico no tiene lugar la carbonatación.

### 8.3.1.2. *El cemento*

El cemento es un aglomerante que tiene la propiedad de endurecerse al contacto con el agua. Está formado a partir de la mezcla de caliza y arcillas calcinadas y molidas. El producto resultante de la molienda de estas rocas calcinadas es llamado clinker y se convierte en cemento cuando se le agrega una pequeña cantidad de yeso para que adquiera la propiedad de fraguar al añadirle agua y endurecerse posteriormente.

Existen distintos tipos de cemento que pueden clasificarse de tres formas, a partir de su resistencia mecánica, a partir de las designaciones de distintas normas y a partir de características especiales propias del cemento como calor de hidratación, resistencia a sulfatos, etc.

#### 8.3.1.2.1. *Clasificación del cemento*

##### 8.3.1.2.1.1. *Tipos de cemento*

El cemento portland es un cemento hidráulico producido mediante la pulverización del clinker, compuesto esencialmente de silicatos de calcio hidráulicos y que contiene generalmente una o más de las formas de sulfato de calcio como una adición durante la molienda. Existen 5 tipos de cemento que se definen en función de sus componentes y aditivos, ver Tabla 40 y Tabla 41.

Tabla 40: Tipos de cemento [51]

| Tipos de cemento | Denominaciones                              | Designaciones |
|------------------|---|---------------|
| I                | Cemento Portland                            | CEM I         |
| II               | Cemento Portland con adiciones              | CEM II        |
| III              | Cemento Portland con escorias de horno alto | CEM III       |
| IV               | Cemento puzolánico                          | CEM IV        |
| V                | Cemento compuesto                           | CEM V         |

Tabla 41: Componentes adicionales al clinker [51]

| Adiciones                  |               |
|----------------------------|---------------|
| Denominaciones             | Designaciones |
| Escoria de horno alto      | S             |
| Humo de sílice             | D             |
| Puzolana natural           | P             |
| Puzolana natural calcinada | Q             |
| Ceniza volante silíceo     | V             |
| Ceniza volante calcárea    | W             |
| Esquisto calcinado         | T             |
| Caliza L                   | L             |
| Caliza LL                  | LL            |

El cemento tipo I es el cemento Portland destinado a obras de concreto en general, cuando en las mismas no se especifique la utilización de otro tipo. Libera más calor de hidratación que otros tipos de cemento.

El cemento tipo II es de moderada resistencia a los sulfatos, es el cemento Portland destinado a obras de concreto en general y obras expuestas a la acción moderada de sulfatos o donde se requiera moderado calor de hidratación, cuando así sea especificado.

El cemento tipo III es de alta resistencia inicial, como cuando se necesita que la estructura de concreto reciba carga lo antes posible o cuando es necesario desencofrar a los pocos días del vaciado.

El cemento tipo IV es aquel que libera poco calor de hidratación, menor a 65 cal/kg, de esta forma no se producen dilataciones durante el fraguado.

El cemento tipo V es el cemento utilizado donde se requiere una alta resistencia a sulfatos, como canales, tuberías o exposición a agua de mar.

Cada uno de los tipos de cemento tiene subtipos, que varían en relación a los aditivos administrados y al porcentaje de Clinker al cual corresponde el cemento, para mayor detalle sobre estas combinaciones ver Tabla 42.

Tabla 42: Subtipos de cemento y sus características [51]

| Tipos principales | Designación de los 27 productos (tipos de cementos comunes) |                 | Composición (proporción en masa <sup>1)</sup> ) |                       |                   |                   |       |                  |       |                      |        |       | Componentes minoritarios |     |     |
|-------------------|---|-----------------|---|-----------------------|-------------------|-------------------|-------|------------------|-------|----------------------|--------|-------|--------------------------|-----|-----|
|                   |   |                 | Componentes principales                         |                       |                   |                   |       |                  |       |                      |        |       |                          |     |     |
|                   |   |                 | Clinker   | Escoria de horno alto | Humo de sílice    | Puzolana          |       | Cenizas volantes |       | Esquistos calcinados | Caliza |       |                          |     |     |
| K                 | S   | D <sup>2)</sup> | natural   | natural calcinada     | silíceas          | calcáreas         | T     | L                | LL    |                      |        |       |                          |     |     |
| CEM I             | Cemento Portland  | CEM I           | 95-100  | -                     | -                 | -                 | -     | -                | -     | -                    | -      | -     | -                        | 0-5 |     |
| CEM II            | Cemento Portland con escoria                                | CEM II/A-S      | 80-94   | 6-20                  | -                 | -                 | -     | -                | -     | -                    | -      | -     | -                        | -   | 0-5 |
|                   |   | CEM II/B-S      | 65-79   | 21-35                 | -                 | -                 | -     | -                | -     | -                    | -      | -     | -                        | -   | 0-5 |
|                   | Cemento Portland con humo de sílice                         | CEM II/A-D      | 90-94   | -                     | 6-10              | -                 | -     | -                | -     | -                    | -      | -     | -                        | -   | 0-5 |
|                   |   | CEM II/A-P      | 80-94   | -                     | -                 | 6-20              | -     | -                | -     | -                    | -      | -     | -                        | -   | 0-5 |
|                   | Cemento Portland con puzolana                               | CEM II/B-P      | 65-79   | -                     | -                 | 21-35             | -     | -                | -     | -                    | -      | -     | -                        | -   | 0-5 |
|                   |   | CEM II/A-Q      | 80-94   | -                     | -                 | -                 | 6-20  | -                | -     | -                    | -      | -     | -                        | -   | 0-5 |
|                   |   | CEM II/B-Q      | 65-79   | -                     | -                 | -                 | 21-35 | -                | -     | -                    | -      | -     | -                        | -   | 0-5 |
|                   | Cemento Portland con ceniza volante                         | CEM II/A-V      | 80-94   | -                     | -                 | -                 | -     | 6-20             | -     | -                    | -      | -     | -                        | -   | 0-5 |
|                   |   | CEM II/B-V      | 65-79   | -                     | -                 | -                 | -     | 21-35            | -     | -                    | -      | -     | -                        | -   | 0-5 |
|                   |   | CEM II/A-W      | 80-94   | -                     | -                 | -                 | -     | -                | 6-20  | -                    | -      | -     | -                        | -   | 0-5 |
|                   |   | CEM II/B-W      | 65-79   | -                     | -                 | -                 | -     | -                | 21-35 | -                    | -      | -     | -                        | -   | 0-5 |
|                   | Cemento Portland con esquistos calcinados                   | CEM II/A-T      | 80-94   | -                     | -                 | -                 | -     | -                | -     | 6-20                 | -      | -     | -                        | -   | 0-5 |
|                   |   | CEM II/B-T      | 65-79   | -                     | -                 | -                 | -     | -                | -     | 21-35                | -      | -     | -                        | -   | 0-5 |
|                   | Cemento Portland con caliza                                 | CEM II/A-L      | 80-94   | -                     | -                 | -                 | -     | -                | -     | -                    | 6-20   | -     | -                        | -   | 0-5 |
|                   |   | CEM II/B-L      | 65-79   | -                     | -                 | -                 | -     | -                | -     | -                    | 21-35  | -     | -                        | -   | 0-5 |
|                   |   | CEM II/A-LL     | 80-94   | -                     | -                 | -                 | -     | -                | -     | -                    | -      | 6-20  | -                        | -   | 0-5 |
|                   |   | CEM II/B-LL     | 65-79   | -                     | -                 | -                 | -     | -                | -     | -                    | -      | 21-35 | -                        | -   | 0-5 |
|                   | Cemento Portland mixto <sup>3)</sup>                        | CEM II/A-M      | 80-94   | <-----6-20----->      |                   |                   |       |                  |       |                      |        |       |                          | 0-5 |     |
| CEM II/B-M        |   | 65-79           | <-----21-35----->                               |                       |                   |                   |       |                  |       |                      |        |       | 0-5                      |     |     |
| CEM III           | Cemento con escorias de horno alto                          | CEM III/A       | 35-64   | 36-65                 | -                 | -                 | -     | -                | -     | -                    | -      | -     | -                        | -   | 0-5 |
|                   |   | CEM III/B       | 20-34   | 66-80                 | -                 | -                 | -     | -                | -     | -                    | -      | -     | -                        | -   | 0-5 |
|                   |   | CEM III/C       | 5-19  | 81-95                 | -                 | -                 | -     | -                | -     | -                    | -      | -     | -                        | -   | 0-5 |
| CEM IV            | Cemento puzolánico <sup>3)</sup>                            | CEM IV/A        | 65-89   | -                     | <-----11-35-----> |                   |       |                  |       | -                    | -      | -     | 0-5                      |     |     |
|                   |   | CEM IV/B        | 45-64   | -                     | <-----36-55-----> |                   |       |                  |       | -                    | -      | -     | 0-5                      |     |     |
| CEM V             | Cemento compuesto <sup>3)</sup>                             | CEM V/A         | 40-64   | 18-30                 | -                 | <-----18-30-----> |       |                  | -     | -                    | -      | -     | 0-5                      |     |     |
|                   |   | CEM V/B         | 20-38   | 31-50                 | -                 | <-----31-50-----> |       |                  | -     | -                    | -      | -     | 0-5                      |     |     |

1) Los valores de la tabla se refieren a la suma de los componentes principales y minoritarios (núcleo de cemento).  
2) El porcentaje de humo de sílice está limitado al 10%.  
3) En cementos Portland mixtos CEM II/A-M y CEM II/B-M, en cementos puzolánicos CEM IV/A y CEM IV/B y en cementos compuestos CEM V/A y CEM V/B los componentes principales además del clinker deben ser declarados en la designación del cemento (véase el apartado 8).

### 8.3.1.2.1.2. Resistencias del cemento

La resistencia inicial de un cemento es la resistencia mecánica a la compresión a los 2 días o a los 7 días. Para cada clase de resistencia normal, se definen dos clases de resistencias iniciales: una clase con resistencia inicial ordinaria, indicada por n, y una clase con resistencia inicial elevada indicada por r. Las designaciones para cada uno de los distintos cementos se aprecian en la Tabla 43.

Tabla 43: Resistencia mecánica inicial y normal de los distintos tipos de cemento

| Clase de resistencia | Resistencia a compresión MPa |        |                    |       | Tiempo de principio de fraguado min | Expansión en volumen mm |
|----------------------|------------------------------|--------|--------------------|-------|-------------------------------------|-------------------------|
|                      | Resistencia inicial          |        | Resistencia normal |       |                                     |                         |
|                      | 2 días                       | 7 días | 28 días            |       |                                     |                         |
| 32,5 N               | –                            | ≥16,0  | ≥32,5              | ≤52,5 | ≥75                                 | ≤10                     |
| 32,5 R               | ≥10,0                        | –      |                    |       |                                     |                         |
| 42,5 N               | ≥10,0                        | –      | ≥42,5              | ≤62,5 | ≥60                                 |                         |
| 42,5 R               | ≥20,0                        | –      |                    |       |                                     |                         |
| 52,5 N               | ≥20,0                        | –      | ≥52,5              | –     | ≥45                                 |                         |
| 52,5R                | ≥30,0                        | –      |                    |       |                                     |                         |

Existen 4 componentes clave en la resistencia mecánica que posee el cemento, cada uno aporta distintas características a la relación entre tiempo de fraguado y resistencia.

En primer lugar, está el silicato tricálcico, este compuesto es el mayor contribuyente al desarrollo de la resistencia durante las primeras 4 semanas, el 80% de la responsabilidad de la resistencia mecánica de este material se desarrolla dentro de los primeros 10 días. También es posible encontrar al silicato bicálcico, él influye en la resistencia del cemento desde la carta semana en adelante, el 80% de su responsabilidad en la resistencia del material se desarrolla cercano a los 100 días de fraguado. En tercer lugar, se encuentra el aluminato tricálcico, el cual contribuye a la resistencia temprana del material, el 80% de su responsabilidad en la resistencia del material se desarrolla dentro de los primeros 6 días. Para ver la responsabilidad en la resistencia del cemento que presenta cada uno de los compuestos, ver Gráfico 20.



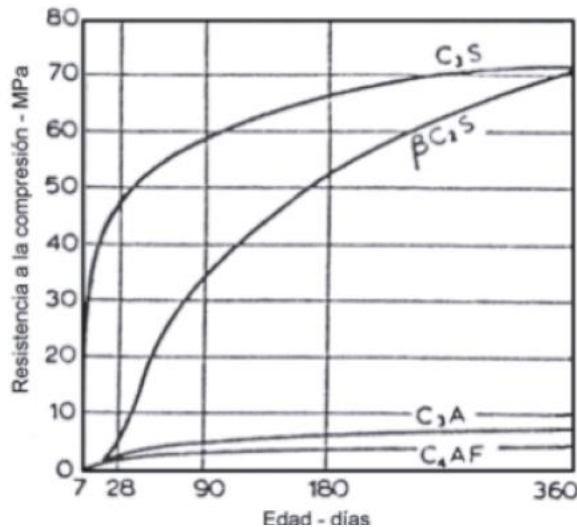


Gráfico 20: Desarrollo de la resistencia de los materiales puros

### 8.3.1.2.1.3. Características especiales

Existen 10 características especiales que deben cumplir los cementos para que puedan ser clasificados dentro de una designación, ver Tabla 44.

Tabla 44: Clasificación de cementos especiales [51]

| Norma UNE      | Especificación                         |
|----------------|--|
| EN 197-1: 2000 | Cementos comunes                       |
| 80303-1: 2001  | Cementos con resistencia a sulfatos    |
| 80303-2: 2001  | Cementos con resistencia a agua de mar |
| 80303-3: 2001  | Cementos de bajo calor de hidratación  |
| 80305: 2001    | Cementos blancos                       |
| 80307: 2001    | Cementos para usos especiales          |
| 80309: 94      | Cementos naturales                     |
| 80310: 96      | Cementos de aluminato de calcio        |
| ENV 413-1:95   | Cemento de albañilería                 |

### 8.3.1.3. La arena

La arena es un agregado fino de uso extendido y frecuente en la construcción, en virtud de su composición, tendrá diferentes características. Cuando la arena está constituida por partículas pequeñas de rocas trituradas, en especial cuando se trata de rocas silíceas, su uso frecuente será para la elaboración de mortero y concreto. Cuando la arena es gruesa se utiliza con gravilla para la fabricación del concreto para pisos. Y si la arena es fina, el uso más común es para los trabajos generales de construcción o albañilería, y trabajos de mampostería.

El principal componente de la arena es la sílice o dióxido de silicio ( $SiO_2$ ), y su origen es muy variado, puede extraerse de los ríos o lagos, en lagunas ocasiones se encuentra en los depósitos volcánicos, o puede provenir a partir de roca triturada por medios mecánicos, cuando el hombre

simula las fuerzas que provocan la desintegración química y mecánica de las rocas bajo meteorización y abrasión.

Existen dos clasificaciones de áridos, entre los que se encuentra la arena, los rodados y los machacados. Los rodados corresponden a los que se encuentran naturalmente con una granulometría en específico, proporcionan hormigones más dóciles y trabajables requiriendo menor cantidad de agua, al utilizarlo se garantiza la utilización de un árido duro y limpio.

Los áridos machacados corresponden a los que se fabrican artificialmente por la molienda de rocas más grandes, proporciona una mayor resistencia mecánica y química del hormigón. Sin embargo, está más susceptible a que contenga finos que requerirán más agua de amasado, transformándose en menor resistencia y mayor riesgo de fisuración.

En general, la propiedad fundamental de la arena proviene de su capacidad para reducir las fisuras que aparecen en la mezcla al endurecerse.

Las partículas de arena normalmente están formadas por partículas entre los  $4,75[mm]$  y  $0,075[mm]$  [52].

## 8.4. Elaboración de soluciones madre

### 8.4.1. Solución lixiviante para TCLP

Diluir 6.3[mL] de ácido acético al 90% en agua destilada y aforar hasta 1000[mL] . El pH de la solución debe ser de 2,88 + 0,05.

### 8.4.2. Solución arsenical 100ppm

Se prepara una solución de arsénico con una concentración igual a 100[ppm], para ello se utilizan 0,1062 [g] de  $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$  y se afora hasta 250[mL] con agua destilada.

### 8.4.3. Solución arsenical 10ppm

Tomar 1[mL] de la solución de 100[ppm] y colocarlo en un matraz de aforo de 10[mL], luego aforar con agua destilada.

### 8.4.4. Solución arsenical 1ppm

Tomar 1[mL] de la solución de 10[ppm] y colocarlo en un matraz de aforo de 10[mL], luego aforar con agua destilada.

### 8.4.5. Imitación del desecho producido por Solarsenic

Se prepara una solución de arsénico con una concentración igual a 25[ppm] y 0,5M de NaOH, para ello se utilizan 0,1062 [g] de  $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$  y 20,4 [g] de  $NaOH$  se afora hasta 1000[mL] con agua destilada.

### 8.4.6. Extracto de solución lixiviante de una matriz blanco (sin arsénico)

Preparar una matriz sólida que contenga 40[mL] de agua destilada, 17,5[g] de cemento, 32,5[g] de cal y 7[g] de arena, mezclar estos compuestos hasta obtener una mezcla homogénea y dejar fraguar la mezcla por 2 días al aire libre.

Transcurrido el periodo de fraguado, moler 7,5[g] de la matriz sólida reduciendo el tamaño de partícula a un  $d_{50}$  menor a 1[mm]. Disponer de este material en una botella de polipropileno de 330[mL], adicionar 150[mL] de solución lixiviante y agitar durante 18[h] en un *shaker* a 600[rpm].

Luego de la agitación, dejar reposar la muestra durante 4 horas y filtrar con un filtro de 0,2[ $\mu$ m] de diámetro de poro.

#### 8.4.7. Solución arsenical de 25ppm en extracto de solución lixivante

Se prepara una solución de arsénico con una concentración igual a 25[ppm], para ello se utilizan 0,1062 [g] de  $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$  y se afora hasta 1000[mL] con extracto de la solución lixivante de un blanco, ver punto 8.4.6.

#### 8.4.8. Solución de ácido ascórbico y yoduro de potasio al 5% p/v

Pesar 5[g] de yoduro de potasio y 5[g] de ácido ascórbico, diluir en agua destilada y llevar a matraz de aforo de 100 [mL], posteriormente enrazar hasta el aforo con agua destilada.

#### 8.4.9. Solución HCl 1[M]

Adicionar 9,85 [mL] de ácido clorhídrico 37% a 50[mL] de agua destilada y luego aforar a 100 [mL] con agua destilada.

#### 8.4.10. Solución HCl 3[M]

Adicionar 29,55 [mL] de ácido clorhídrico 37% a 50[mL] de agua destilada y luego aforar a 100 [mL] con agua destilada.

#### 8.4.11. Solución HCl 0.1[M]

Adicionar 0,98 [mL] de ácido clorhídrico 37% a 50[mL] de agua destilada y luego aforar a 100 [mL] con agua destilada.

#### 8.4.12. Solución de Hierro (II)

Pesar 5,3475 [g] de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  y adicionar solución de agua con  $H_2SO_4$  a pH 1,22 hasta el aforo del matraz de 25mL. Colocar un agitador magnético en el matraz y agitar a 60°C por 30 minutos a 800[*rpm*]. Remover el agitador magnético.

#### 8.4.13. Solución de NaOH 0.5[M]

Pesar 20,4[g] de NaOH y colocarlos en un vaso precipitado de 250[mL], adicionar 150[mL] de agua destilada y revolver con agitador magnético a 600rpm durante 10 minutos. Disponer de la solución en un matraz de 1000[mL] y aforar con agua destilada.

#### 8.4.14. Solución de NaOH 4[M]

Pesar 16.3[g] de NaOH y colocarlos en un vaso precipitado de 250[mL], adicionar 50[mL] de agua destilada y revolver con agitador magnético a 600rpm durante 10 minutos. Disponer de la solución en un matraz de 100[mL] y aforar con agua destilada.

#### 8.4.15. Soluciones de ajuste de pH

Para ajustar pH se ocupan disoluciones de la solución  $NaOH$  0,5[M] y así generar un stock de soluciones 0,05[M], [0,005[M] y 0,0005 [M]. Para lograr este objetivo se toma 1[mL] la solución más concentrada y se coloca en un matraz de 10[mL] que se afora con agua destilada.

La solución antagonica para ajustar pH (acidificar) es el  $H_2SO_4$  que viene de stock con una concentración de entre 97% y 99% p/v, se asume que la concentración es de 97%. De la misma forma de disolución anterior, se genera un stock de soluciones 9,7% p/v, 0,97% p/v, 0,097% p/v y 0,0097% p/v.

#### 8.4.16. EDTA 0.01[N]

Disolver 2[g] de EDTA, presente como sal disódica, y 0,05[g] de cloruro de magnesio hexahidratado en agua destilada y aforar a 1000[mL].

### 8.5. Valores tabulados de los experimentos realizados

#### 8.5.1. Coagulación/floculación

##### 8.5.1.1. Protocolo con hierro

Tabla 45: Experimento de coagulación floculación a distintos pH iniciales de reacción

| pH inicial | pH final | Absorbancia | Concentración de As [ppb] |
|------------|----------|-------------|---------------------------|
| 2.7        | 3.2      | 2.002       | 6322                      |
| 3          | 3.47     | 3.158       | 9971                      |
| 3.6        | 3.89     | 2.575       | 8131                      |
| 6.1        | 4.45     | 0.025       | 80                        |
| 7.1        | 5.3      | 0.001       | 5                         |
| 7.7        | 4.62     | 0.004       | 14                        |
| 11.5       | 10.07    | 2.155       | 6805                      |

Tabla 46: Experimento de coagulación/floculación a distintos tiempos de agitación.

| T. agitación [min] | Absorbancia | Concentración de As [ppb] |
|--------------------|-------------|---------------------------|
| 30                 | 0.005       | 17                        |
| 60                 | 0.009       | 30                        |
| 90                 | 0.01        | 33                        |
| 120                | 0.011       | 36                        |
| 150                | 0.015       | 49                        |

Tabla 47: Experimento de coagulación/floculación a distintas velocidades de agitación

| Velocidad | Absorbancia | Concentración de As [ppb] |
|-----------|-------------|---------------------------|
| 100       | 0.007       | 22                        |
| 300       | 0.008       | 25                        |
| 600       | 0.012       | 38                        |

Tabla 48: Experimento de coagulación/floculación a distintas velocidades de agitación

| T. decantación | Absorbancia | Concentración de As [ppb] |
|----------------|-------------|---------------------------|
| 0              | 0.011       | 36                        |
| 2              | 0.008       | 27                        |
| 24             | 0.011       | 36                        |
| 66             | 0.001       | 5                         |

Tabla 49: Experimento de coagulación/floculación a distintas razones molares

| Razón molar | Absorbancia | Concentración de As [ppb] |
|-------------|-------------|---------------------------|
| 1           | 3.784       | 11947                     |
| 3           | 0.326       | 1030                      |
| 5           | 0.086       | 273                       |
| 7           | 0.01        | 33                        |
| 10          | 0.011       | 36                        |

### 8.5.1.2. Protocolo con cal

#### 8.5.1.2.1. Pureza de la cal

Para determinar la pureza de la muestra se utilizan las siguientes ecuaciones:

$$\text{Moles}_{Ca^{+2}} = \text{Volumen}_{EDTA} * \text{Concentración}_{EDTA}$$

$$\text{Peso}_{CaO} = \text{Moles}_{Ca^{+2}} * \text{PM}_{CaO}$$

$$\text{Pureza} = \frac{\text{Peso}_{CaO}}{0.0719}$$

Utilizando el volumen de EDTA utilizado en la titulación, se emplean las ecuaciones para calcular la pureza de la cal viva.

$$\text{Moles}_{Ca^{+2}} = 0.0834[L] * 0.01 \left[ \frac{mol}{L} \right] = 8.3455 * 10^{-4} [mol]$$

$$\text{Peso}_{CaO} = 8.3455 * 10^{-4} [mol] * 56 \left[ \frac{g}{mol} \right] = 0.0467 [g]$$

$$\text{Pureza} = \frac{0.0467}{0.0719} = 0.65$$

#### 8.5.1.2.2. Coagulación/floculación con cal

Tabla 50: Experimento de coagulación/floculación a distintos tiempos de agitación

| <b>T. agitación [min]</b> | <b>Absorbancia</b> | <b>Concentración de As [ppb]</b> |
|---------------------------|--------------------|----------------------------------|
| 15                        | 2.32               | 7889                             |
| 30                        | 1.558              | 5298                             |
| 60                        | 1.399              | 4758                             |
| 90                        | 1.351              | 4595                             |
| 120                       | 1.328              | 4516                             |
| 150                       | 1.278              | 4346                             |
| 180                       | 1.195              | 4064                             |
| 210                       | 0.587              | 1997                             |
| 240                       | 0.761              | 2589                             |

Tabla 51: Experimento de coagulación/floculación a distintas velocidades de agitación

| <b>Velocidad</b> | <b>Absorbancia</b> | <b>Concentración de As [ppb]</b> |
|------------------|--------------------|----------------------------------|
| 100              | 0.9408             | 3160                             |
| 300              | 1.6653             | 5592                             |
| 600              | 1.4805             | 4971                             |

Tabla 52: Experimento de coagulación/floculación a distintos pH iniciales de trabajo del desecho de Solarsenic

| <b>pH</b> | <b>Absorbancia</b> | <b>Concentración de As [ppb]</b> |
|-----------|--------------------|----------------------------------|
| 1.74      | 0.292              | 994                              |
| 3.1       | 0.33               | 1123                             |
| 5.06      | 0.301              | 1025                             |
| 7         | 0.271              | 923                              |
| 8.33      | 0.481              | 1637                             |
| 10.93     | 0.184              | 627                              |
| 12.65     | 0.173              | 590                              |

Tabla 53: Experimento de coagulación/floculación a distintos tiempos de decantación

| <b>Tiempo [h]</b> | <b>Absorbancia</b> | <b>Concentración de As [ppb]</b> |
|-------------------|--------------------|----------------------------------|
| 0.5               | 0.195              | 664                              |
| 3                 | 0.254              | 865                              |
| 24                | 1.004              | 3415                             |

Tabla 54: Experimento de coagulación/floculación a distintas razones molares entre arsénico y calcio

| <b>Razón molar</b> | <b>Absorbancia</b> | <b>Concentración de As [ppb]</b> |
|--------------------|--------------------|----------------------------------|
| 200                | 1.644              | 5591                             |
| 300                | 0.924              | 3143                             |
| 400                | 0.452              | 1538                             |
| 500                | 0.346              | 1178                             |
| 600                | 0.217              | 739                              |
| 700                | 0.206              | 702                              |



