



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

**EVALUACIÓN DE MODELACIÓN GEOQUÍMICA EN PHREEQC COMO
HERRAMIENTA DE DISEÑO DE SISTEMAS NO CONVENCIONALES DE
TRATAMIENTO DE AGUAS**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL

PÍA BELÉN SAID MERINO

PROFESORA GUÍA:
KATHERINE LIZAMA ALLENDE

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
EDUARDO LEIVA LLANTÉN
ANA LUCÍA PRIETO SANTA

SANTIAGO DE CHILE
2020

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR
AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL
POR: PÍA SAID MERINO
FECHA: 26 DE MAYO DE 2020
PROF. GUÍA: KATHERINE LIZAMA ALLENDE

EVALUACIÓN DE MODELACIÓN GEOQUÍMICA EN PHREEQC COMO HERRAMIENTA DE DISEÑO DE SISTEMAS NO CONVENCIONALES DE TRATAMIENTO DE AGUAS

Los sistemas de tratamiento no convencionales son tecnologías de tratamiento alternativas a los sistemas tradicionales, pueden remover contaminantes convencionales, no convencionales y emergentes. Las aguas ácidas tienen un alto contenido de metales, cuando requieren tratamiento, una alternativa para tratarlas son los sistemas no convencionales, estos pueden tener altas eficiencias de remoción, menores costos de inversión y de mantención. Sin embargo, existe poca información sobre el uso de modelos geoquímicos como herramienta de apoyo al diseño de estos sistemas de tratamiento de aguas. El objetivo general de este trabajo es evaluar la factibilidad de utilizar PHREEQC como herramienta de apoyo al diseño de sistemas no convencionales de tratamiento de agua ácida, que remuevan metales o metaloides e incorporen piedra caliza como sustrato. Se identificaron los principales procesos asociados a la remoción, correspondientes a disolución de caliza, oxidación de hierro, formación de oxihidróxidos de hierro y coprecipitación/adsorción de arsénico a éstos, de manera de formular un modelo en PHREEQC donde se incorporaron estos procesos considerando la cinética asociada a cada uno. Para validar los resultados del modelo se realizó una experiencia de laboratorio, el cual consistió en operar y monitorear reactores batch con piedra caliza en contacto con agua ácida, en los que se midió pH, hierro y calcio disueltos en función del tiempo. Al comparar los resultados experimentales con los del modelo se observó que en la mayoría de los casos ambos presentaron las mismas tendencias, en el caso de pH en función del tiempo las diferencias entre ambos resultados -experimentales y del modelo- son leves pues no superaron 0,3 unidades de pH, en el caso del porcentaje de remoción de hierro en función del tiempo, se observaron mayores diferencias las que variaron desde 0% a 50% de remoción de hierro, para el calcio disuelto en función del tiempo los resultados experimentales y del modelo fueron similares y presentaron diferencias menores a 30 mg/l de calcio disuelto en todo el tiempo de simulación. Una potencial aplicación del modelo corresponde al diseño preliminar de un reactor abierto para tratar agua ácida representativa del río Azufre mediante contacto con piedra caliza y agitación constante. Se diseñó para un caudal de 10 l/s, tiempo de contacto de 5 días, dimensiones de 1, 20 y 250 metros de profundidad, ancho y largo, respectivamente. Se concluye que un modelo simplificado logró simular lo que ocurre en un sistema complejo, entregando parámetros de calidad del agua como pH, concentraciones de contaminantes (hierro y arsénico) en función del tiempo e índices de saturación, resultados que se asemejaron a lo observado experimentalmente. Por lo tanto, PHREEQC es una buena herramienta de apoyo al diseño de un sistema de tratamiento no convencional que involucre piedra caliza en contacto con agua ácida, siempre que se incorporen adecuadamente los procesos involucrados en la remoción. Para trabajo futuro se sugiere complementar el modelo incorporando otros procesos como la sorción y la cinética de formación de fases sólidas de otros contaminantes como aluminio y el manganeso, además incluir condiciones físicas como la evapotranspiración o el flujo vertical.

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a mí profesora guía Katherine Lizama por guiarme en este proceso, por su buena disposición y ayuda constante. Le quiero dar las gracias por confiar en mí e incentivar a hacer lo que más me gusta, enseñar, sin su motivación no hubiese vivido una de las experiencias más enriquecedoras que me deja la Universidad.

También quiero agradecer al profesor Eduardo y a la profesora Ana Lucia por su disposición a ayudarme, comentarios y correcciones. A Vivi por apoyarme en el laboratorio, compartirme sus conocimientos y por los aprendizajes que me dejaron las gratas conversaciones.

Debo agradecer a Mr. Parkhurst, ya que sin conocerme respondió cada una de mis dudas (que no fueron pocas) en el foro de PHREEQC.

A mí mamá y papá gracias por todo, sé que no ha sido fácil, gracias por el esfuerzo y sacrificio que han hecho para darme una buena educación, por apoyarme, educarme, guiarme e inculcarme valores de los que me siento orgullosa, pero por sobre todo gracias por amarme.

A mí familia, especialmente a mí hermana y hermano, gracias por alegrar mis días, soportarme en mis momentos de mal humor y estrés, por estar siempre conmigo y demostrarme día a día lo mucho que me quieren. A mis abuel@s gracias por preocuparse por mí, aconsejarme y educarme con su gran sabiduría. Tí@s y prim@s gracias por el cariño, alegría y apoyo brindado durante todo este proceso.

A mis amigas de plan común, estructurales e hidráulicas, Belén, Pili, Cami, Cynthia, Fran, Arita, Cane, Karin, Dani, Tania, Dania, Cata, Clau, Gaba, Gabi y Cote, sin ustedes esto no hubiese tenido entretención ni brillo. Gracias por su amistad, apoyo, sororidad, por las risas, buenos carretes, por todos los logros y tragedias juntas, por cada palabra de ánimo y hacer la universidad un lugar mucho mejor. También a mis amigos de esta etapa Bastián, Martín, Fabi, Ariel y Pedro por su amistad llena de cariño y apoyo. Este es el fin de una etapa, pero no de nuestra amistad.

Gracias a mis amig@s del colegio María, Barbi, Fran, Nacho y Cris, por los buenos momentos y bellos recuerdos, en especial a mis amigas de toda la vida Cata y Vania, gracias por seguir estando, por apoyarme en las buenas y malas, por los consejos, por todas las risas y salidas a divertirnos.

A los tod@s funcionari@s gracias por hacer la Universidad un lugar más grato y acogedor.

A tod@s los profesores que tuve en el colegio y universidad, especialmente a los que confiaron en mis capacidades, me enseñaron, motivaron, inspiraron e hicieron apreciar lo importante y valioso que es educar, espero pronto ser su colega.

Tabla de contenido

Capítulo 1.....	1
Introducción.....	1
1.1. Motivación.....	1
1.2. Objetivos.....	2
1.3. Contenido del informe.....	2
Capítulo 2.....	4
Revisión bibliográfica.....	4
2.1. Aguas Ácidas y Situación Nacional.....	4
2.2. Sistemas de tratamiento de agua ácida.....	8
2.3. Geoquímica y mecanismos de remoción de hierro y arsénico.....	9
2.4. Modelación en PHREEQC.....	13
2.5 Hipótesis del trabajo de título.....	20
Capítulo 3.....	22
Metodología.....	22
3.1 Modelo en PHREEQC.....	22
3.2 Montaje experimental.....	25
Capítulo 4.....	30
Resultados y discusión.....	30
4.1 Modelo agua tipo 1.....	30
4.2 Experimentales fase preliminar.....	32
4.3 Modelo agua tipo 2 y experimentales fase 2.....	34
4.4 Potencial aplicación del modelo.....	44
Capítulo 5.....	56
Conclusiones y recomendaciones.....	56
5.1 Evaluación de PHREEQC como herramienta en el diseño.....	56
5.2 Evaluación del sistema de tratamiento propuesto.....	57
5.3 Trabajo futuro.....	58
Bibliografía.....	59

Índice de figuras

Figura 1: Zona de estudio, río Azufre. Fuente: Jaque (2017)	6
Figura 2: Diagrama conceptual de procesos reguladores de arsénico. Fuente: Pastén et al. (2019).	7
Figura 3: Disolución de la calcita en sistemas abierto (izquierda) y cerrado (derecha). Fuente: Appelo & Postma (1993).....	10
Figura 4: Diagrama pC-pH para hierro III soluble en equilibrio con $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$, T=25 grados. Fuente: Snoeyink & Jenkins (1980).	11
Figura 5: Rutas de remoción de hierro en humedales construidos. Fuente: Lizama (2013)...	11
Figura 6: Rutas de remoción del arsénico en humedales construidos Fuente: Lizama. et al. (2011).	12
Figura 7: Tasas de disolución de calcita en función del pH y P_{CO_2} . Fuente: Plummer et al. (1978).	17
Figura 8: Tasa de oxidación por oxígeno de Fe^{+2} . Fuente: Snoeyink & Jenkins (1980).	19
Figura 9: Montaje experimental fase preliminar, de izquierda a derecha se presentan los equipos pHmetro HANNA (1), multiparámetro Eijkelkamp (2) y multiparámetro HACH (3). ...	27
Figura 10: Agitador magnético con 5 reactores batch en triplicado.	28
Figura 11: pH en función del tiempo, resultados simulación modelo con agua tipo 1 y experimentales de Henry (2015).	30
Figura 12: Remoción de hierro en función del tiempo, resultados simulación modelo con agua tipo 1 y experimentales de Henry (2015).	31
Figura 13: Remoción de arsénico en función del tiempo, resultados simulación modelo con agua tipo 1 y experimentales de Henry (2015).....	32
Figura 14: Resultados experimentales fase preliminar, registro de pH (a) y temperatura (b) en cada reactor a lo largo del tiempo.....	33
Figura 15: Resultados experimentales y del modelo agua tipo 2, curvas de pH y hierro promedio en función del tiempo.	35
Figura 16: Simulación de disolución de calcita considerando y no considerando la formación de hidroxilos.	37
Figura 17: Calcio disuelto en función del tiempo de acuerdo con los resultados experimentales y del modelo agua tipo 2	37
Figura 18: Sulfato en función del tiempo de acuerdo con los resultados experimentales y del modelo agua tipo 2.	38
Figura 19: Arsénico disuelto en función del tiempo de acuerdo con los resultados del modelo agua tipo 2.	39
Figura 20: Oxígeno disuelto en función del tiempo de acuerdo con los resultados experimentales y del modelo agua tipo 2.	40
Figura 21: Potencial redox en función del tiempo de acuerdo con los resultados experimentales y del modelo agua tipo 2.	41
Figura 22: Cambios en piedra caliza en diferentes tiempos. El (1) corresponde a la piedra caliza inicial, el (2) a la piedra caliza luego de 2 horas y el (3) a la caliza luego de 18 horas.	42
Figura 23: Resultados de pH en función del tiempo, simulación agua tipo 2 para cada valor inicial de área superficial de caliza.	45

Figura 24: Resultados de porcentaje de remoción de hierro en función del tiempo, simulación agua tipo 2 con diferentes valores de área superficial de caliza inicial.....	45
Figura 25: Resultados de calcio disuelto en función del tiempo, simulación agua tipo 2 con diferentes valores de área superficial de caliza inicial.	46
Figura 26: Resultados de pH en función del tiempo, simulación agua tipo 2 con diferentes valores de pH inicial.	47
Figura 27: Resultados de calcio disuelto en función del tiempo, simulación agua tipo 2 con diferentes valores de pH inicial.	47
Figura 28: Resultados de porcentaje de remoción de hierro en función del tiempo, simulación agua tipo 2 con diferentes valores de pH inicial.....	48
Figura 29: Resultados de porcentaje de remoción de hierro en función del tiempo, simulación agua tipo 2 con valores de hierro inicial desde 10 a 500 mg/l.	49
Figura 30: Resultados de pH en función del tiempo, simulación agua tipo 2 con diferentes valores de hierro inicial.	49
Figura 31: Resultados de calcio disuelto en función del tiempo, simulación agua tipo 2 con diferentes valores de hierro inicial.....	50
Figura 32: Resultados de pH en función del tiempo, simulación agua tipo 2 con diferentes valores de masa de piedra caliza inicial.....	51
Figura 33: Resultados de calcio disuelto en función del tiempo, simulación agua tipo 2 con diferentes valores de masa de piedra caliza inicial.	51
Figura 34: Resultados de porcentaje de remoción de hierro en función del tiempo, simulación agua tipo 2 con diferentes valores de masa de piedra caliza inicial.	52
Figura 35: Predicción del modelo de la curva de pH en función del tiempo luego de simular con agua tipo 2 y un tiempo de contacto de 50 días. La zona demarcada corresponde al rango de pH admisible que establece la NCh 1333.....	53

Índice de tablas

Tabla 1: Promedio histórico de concentraciones en cuencas de la zona norte y centro de Chile. Datos DGA, durante 21 años (1987-2008). Límites máximos establecido por la norma de riego (NCh1333.Of78) Fuente: Pastén et al. (2019).....	5
Tabla 2: Límites máximos de diferentes parámetros en norma de calidad del agua potable, calidad del agua para riego, recomendación de OMS y FAO. Fuente: Elaboración propia en base a OMS, FAO, NCh 409 y NCh 1333	8
Tabla 3: Características bases de datos del programa PHREEQC. Fuente: Appelo & Postma (1993).	15
Tabla 4: Resultados del modelo en PHREEQC disolución de calcita en sistema abierto y cerrado con diferentes PCO_2 iniciales. Fuente: Appelo & Postma (1993).....	16
Tabla 5: Características del agua usada en modelo tipo 1.	23
Tabla 6: Características agua usada en modelo tipo 2.	24
Tabla 8: Composición química de la caliza utilizada. Fuente:(Jaque, 2017).....	26
Tabla 9: Salida simulación agua tipo 2, especies que presentan índice de saturación positivo luego de 20 horas.....	43
Tabla 10: Parámetros de diseño reactor.	54
Tabla 11: Concentraciones finales de contaminantes luego de simulación del modelo con los parámetros del caso de estudio.	55

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación

En Chile el cambio climático ha instalado con mayor frecuencia la sequía, desde la Región del Maule hacia el norte del país (DGA, 2020a), esto sumado al incremento en la demanda y contaminación de las aguas, generan condiciones de escasez hídrica (FCH, 2019), es por esto que, el gran desafío que enfrenta el país está enfocado en permitir la sostenibilidad del recurso hídrico a lo largo del tiempo (DGA, 2016). La mala calidad del agua está directamente relacionada a la reducción en la disponibilidad de recursos hídricos, adicionalmente existen diferentes requerimientos de calidad según el uso que se le de, debido a esto y lo anterior, es necesario su tratamiento y aprovechamiento.

La mayoría de las tecnologías de tratamiento corresponden a sistemas convencionales, los cuales requieren altas cantidades de energía, personal capacitado y diversos insumos, ya sea compuestos químicos o mecanismos complejos, para su correcto funcionamiento (Tchobanoglous et al., 2003). En ciertos casos y según los requerimientos, los sistemas no convencionales como los humedales construidos son una alternativa más viable, ya que pueden tener altas eficiencias de remoción, menores costos de inversión y de mantención (Kadlec & Wallace, 2013). Es por esto que, el desarrollo e investigación de estos sistemas, entrega una forma alternativa de tratamiento de aguas en zonas donde los sistemas convencionales no son viables debido a la falta de recursos, difícil acceso e inexistencia de personal capacitado para su mantención.

Actualmente existe poca información sobre el uso de software como herramienta de apoyo en el diseño de sistemas no convencionales de tratamiento de aguas, solo algunas aproximaciones como los estudios de Lizama et al. (2018) y Cravotta et al. (2014) presentan aprontes de modelación como herramienta de apoyo en el diseño. PHREEQC es un software libre de modelación geoquímica, de la USGS (United States Geological Survey), el cual es capaz de calcular especiación e índices de saturación; simular reacciones batch y reacciones de transporte unidimensionales; también permite modelar procesos de adsorción, reacciones de óxido/reducción, precipitación/disolución, generando equilibrio de fases o incorporando la cinética de reacción (Parkhurst & Appelo, 1999).

El presente estudio se enfoca en modelar en PHREEQC los principales procesos que ocurren en sistemas de tratamientos no convencionales que involucren piedra caliza como sustrato y traten aguas ácidas con presencia de metales y metaloides como hierro y arsénico.

Estudios realizados recientemente han entregado información relevante de los procesos de remoción que ocurren cuando agua ácida con metales y metaloides entra en contacto con piedra caliza. En sus resultados Henry (2015) y Jaque (2017), muestran altas eficiencias de remoción en humedales construidos de metales y metaloides para diferentes sustratos, dentro de ellos piedra caliza. Ambos autores formulan la precipitación de metales y metaloides como consecuencia del aumento del pH, generado por la disolución de la piedra caliza y entregan un set de datos útiles

para la formulación del modelo de este estudio. En base a los resultados obtenidos por Jaque (2017), el estudio de Lizama et al. (2018) presenta un primer apronte a la modelación en PHREEQC con el fin de analizar las fases que precipitan al cambiar el pH y sugiere ahondar en la modelación, involucrando la disolución de la caliza y la sorción en la zeolita.

1.2. Objetivos

1.2.1 Objetivo General

Este trabajo de título tiene como objetivo general evaluar la factibilidad de utilizar PHREEQC como herramienta de apoyo en el diseño de sistemas de tratamiento que remuevan metales o metaloides e involucren piedra caliza como sustrato.

1.2.2 Objetivos Específicos

Los objetivos específicos se detallan a continuación:

1. Identificar los procesos más relevantes asociados a reacciones que ocurren cuando el agua contaminada interactúa con el sustrato y modelarlos en PHREEQC.
2. Diseñar e implementar un procedimiento experimental que permita validar el modelo.
3. Evaluar y validar la modelación en PHREEQC con los resultados experimentales y considerando estudios relevantes.
4. Proponer un diseño para un sistema de tratamiento no convencional que trate agua ácida de un río contaminado de la zona norte del país.

1.3. Contenido del informe

Los contenidos del trabajo de título se describen a continuación:

Capítulo 1 “Introducción”: En este capítulo se expone la motivación y objetivos del trabajo de título junto a la estructura de éste.

Capítulo 2 “Revisión bibliográfica”: En esta sección se presentan los antecedentes revisados con relación al trabajo de título. En primer lugar, se describen las aguas ácidas y su presencia en el país, profundizando en la composición de éstas, la geoquímica en la zona de estudio y la normativa nacional. Luego, se presentan los sistemas de tratamientos no convencionales, en particular, las características de los humedales construidos y la geoquímica de los mecanismos de remoción de contaminantes como hierro y arsénico. Finalmente se presenta el modelamiento en PHREEQC donde se describen los conceptos básicos del programa, modelos relacionados, los principales procesos de remoción y las cinéticas de éstos.

Capítulo 3 “Metodología”: En este capítulo se describe la metodología utilizada en todas las etapas del estudio para cumplir los objetivos propuestos. En primer lugar, se describe el desarrollo del modelo en PHREEQC presentando los principales procesos asociados a la remoción, describiendo las entradas del modelo (tipo de agua y parámetros de calidad del agua iniciales) y las

funciones utilizadas. En segundo lugar, se presenta el montaje experimental, incluyendo las características del agua sintética, sustrato y reactores utilizados, y la metodología de muestreo y mediciones.

Capítulo 4 “Resultados y discusión”: En este capítulo se presentan y analizan los resultados obtenidos del modelo y los experimentales, en particular las concentraciones de contaminantes como hierro, calcio, arsénico y sulfato en solución y de parámetros de calidad del agua como pH, oxígeno disuelto y potencial redox en función del tiempo. Se presentan los cambios observados en los experimentos y en base a lo obtenido en el modelo se analizan las rutas de remoción de otros contaminantes. Finalmente se presenta una aplicación del modelo donde se realiza un análisis de cambios variando parámetros iniciales como área superficial de la caliza, hierro disuelto, pH y relación sólido/líquido, para diseñar un sistema de tratamiento no convencional en la zona de estudio.

Capítulo 5 “Conclusiones y recomendaciones”: En esta sección se presentan las principales conclusiones del trabajo y se entregan recomendaciones para darle continuidad al tema de investigación.

Capítulo 2

Revisión bibliográfica

2.1. Aguas Ácidas y Situación Nacional

2.1.1 Zona Norte de Chile

Las aguas ácidas además de un pH ácido y alto grado de acidez pueden estar compuestas por diferentes elementos, dentro de los que se encuentran aluminio, arsénico, boro, hierro, manganeso, plomo, potasio, sodio, zinc, calcio, magnesio, cloruro y sulfato en diferentes concentraciones (Guerra, et al., 2016a), según el ambiente y las condiciones en que se encuentren.

El Norte Grande de Chile es una zona árida donde el recurso hídrico se considera valioso debido a su escasez. Desafortunadamente, el recurso en esta zona está permanentemente expuesto a contaminación natural y antropogénica, por lo que en ciertos lugares es posible encontrar aguas con alta concentración de metales y metaloides. Un ejemplo de la primera es la presencia natural de un alto nivel de arsénico que ha afectado a poblaciones del norte del país desde épocas remotas (Bundschuh et al., 2012). La contaminación antropogénica de las aguas se debe principalmente a la intensa actividad minera en la zona, debido a descargas accidentales y difusas de desechos ricos en metales en aguas superficiales y acuíferos, lo que genera impacto en la salud de los habitantes como también deterioro de ecosistemas acuáticos y terrestres (Pastén et al., 2019)

Los principales problemas de calidad del agua en ciertos ríos del norte de Chile son bajo pH, alta conductividad eléctrica y la presencia de metales y metaloides en altas concentraciones (DGA, 2016; Pastén et al., 2019). Generalmente los valores de pH en los ríos del norte de Chile fluctúan entre 6,5 a 8,5 (DGA, 2016), algunas excepciones son los ríos Azufre, Lluta y Elqui, los cuales tienen pH menor, ya que sus afluentes están gravemente afectados por el drenaje ácido (Guerra et al., 2016a; Guerra et al., 2016b; Leiva et al., 2014). Los valores de conductividad eléctrica en ríos son altos en el norte de Chile comparados con los de las zonas centro y sur del país (DGA, 2016). Por ejemplo, el río Loa presenta conductividades del orden de 15 mS/cm, debido a altas concentraciones de arsénico y sales disueltas que aporta el reservorio geotérmico El Tatio a las aguas subterráneas que llegan a la parte baja de la cuenca del río Loa (Vega et al., 2018).

En las cuencas del río Lluta y río Loa se observan altas concentraciones arsénico, hierro y boro, elementos tóxicos, que afectan la calidad del agua y amenazan el desarrollo agrícola en estas cuencas. Pastén et al. (2019) destacan que en el río Elqui, la concentración promedio de arsénico de las últimas décadas es 1.750 ug/L, valor que supera ampliamente el nivel establecido por la Norma Chilena sobre requisitos de calidad del agua para riego (NCh1333.Of78). Otras seis cuencas que presentan concentraciones promedio de arsénico superiores a la recomendada por esta norma (2 ug/l) son cuencas Endorreicas, río Copiapó, río Petorca, río Los Choros, río Aconcagua y río Rapel. En la Tabla 1 se presenta el promedio histórico de las concentraciones de diferentes compuestos en ríos de la zona norte y centro de Chile, donde se observa que en ciertos casos se exceden los límites establecidos por la norma de riego (NCh1333.Of78).

Tabla 1: Promedio histórico de concentraciones en cuencas de la zona norte y centro de Chile. Datos DGA, durante 21 años (1987-2008). Límites máximos establecido por la norma de riego (NCh1333.Of78) Fuente: Pastén et al. (2019).

Cuenca/Norma	As [ug/L]	Cu [ug/L]	Cr [ug/L]	Hg [ug/L]	Cd [ug/L]	Mo [ug/L]	Pb [ug/L]	SO4-2 [mg/L]
Endorreicas	814	2440	28	9	26	60	ND	236,3
Copiapó	483,6	77	60	148	77	60	148	483,6
Huasco	10	123	31	6	93	60	292	360,2
Los Choros	175,6	ND	60	817	ND	60	817	175,7
Elqui	1705	6082	26	3	28	70	147	445,7
Limarí	6	41	30	3	35	60	60	77,1
Choapa	14	78	25	4	43	138	63	110,6
Petorca	182	43	54	3	ND	63	ND	52,8
NCh 1333	100	200	100	1	10	10	5000	250

La escasez hídrica en las zonas norte y centro junto con la disminución de precipitaciones derivada del cambio climático tiende a agravar la disponibilidad de agua tanto en calidad como en cantidad, afectando las actividades que se desarrollan en las cuencas del Norte Grande del país (Vega et al., 2018). Estas condiciones plantean la necesidad de implementar tratamientos convencionales o no convencionales de aguas que permitan hacer uso de los recursos superficiales cumpliendo la normativa correspondiente.

2.1.2 Descripción zona de estudio: Río Azufre

En la región de Arica y Parinacota, la cuenca de río Lluta tiene su origen en el Volcán Tacora (~5.500 msnm), desde donde emanan fuentes de agua hidrotermal rica en metales, metaloides y sales. La principal fuente de contaminación del agua en la cuenca del río Lluta es uno de sus afluentes, el río Azufre (Figura 1) una corriente de drenaje ácido originada por depósitos de relaves y rocas expuestas al agua y al aire, el cual presenta $\text{pH} < 2$ y concentraciones de arsénico $> 2 \text{ mg/L}$ (Guerra et al., 2016a; Leiva et al., 2014; Pastén et al., 2019).

A 400 m del nacimiento del río Azufre existe un humedal donde ocurren procesos biogeoquímicos, por ejemplo, bacterias extremófilas oxidan el arsénico de arsenito a arseniato, especie menos tóxica y que tiene mayor afinidad a sorberse sobre oxi-hidróxidos de hierro (presentes en el humedal como lodos anaranjados). Estos procesos provocan la disminución del arsénico disuelto en uno pocos metros (Leiva et al., 2014).

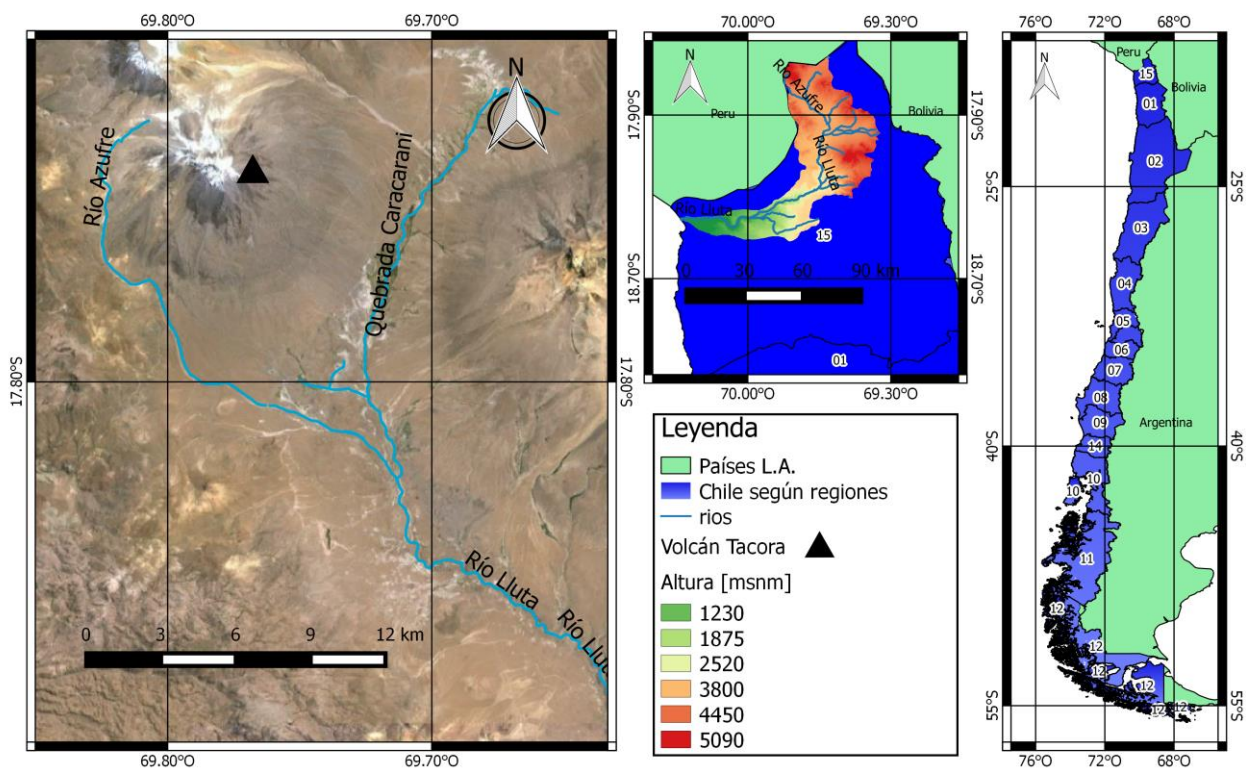


Figura 1: Zona de estudio, río Azufo. Fuente: Jaque (2017)

Una serie de interacciones geoquímicas, hidrológicas e hidrodinámicas ocurren en la confluencia del río Azufo con el río Caracarani (pH 8,6) donde se forman oxi-hidróxidos de hierro y aluminio, modificando el fraccionamiento disuelto y sólido del arsénico (Abarca et al., 2017). La precipitación de estas fases genera la disminución de la concentración de arsénico y metales en el agua; 100 metros aguas abajo de la confluencia, el arsénico total disminuye a la mitad. Se han medido concentraciones de arsénico entre 90-900 mg/kg en los depósitos del lecho del río Caracarani, lo cual es muy superior al rango basal en sedimentos (5-10 mg/kg) (Smedley & Kinniburgh, 2002).

Lo anterior muestra que en los sistemas fluviales existen procesos naturales de atenuación de contaminantes, donde el muestreo de sedimentos puede reflejar si el lecho es un repositorio o una fuente de contaminantes. La presencia de otros elementos o variaciones en el caudal pueden modificar los procesos de atenuación (Pastén et al., 2019). Diferentes estudios en la zona han demostrado que la presencia de materia orgánica aumenta el tamaño de los precipitados de oxi-hidróxidos, lo cual incrementa la tasa de sedimentación por lo que mejora la remoción de arsénico (Arce et al., 2017). También presentan que variaciones horarias de caudal debido a ciclos de congelamiento-descongelamiento provoca variaciones del arsénico disuelto y la mezcla heterogénea que se produce en la vecindad de la confluencia genera puntos locales que favorecen la precipitación de fases de hierro y retención de arsénico debido al pH y concentraciones de hierro (Guerra, et al., 2016b). Finalmente, el tamaño de partícula también aumenta o disminuye según cómo migran las partículas de un ambiente químico a otro, determinando de esta forma si el arsénico permanece suspendido en fase acuosa o sedimenta sobre el lecho, según sea el tamaño de partícula alcanzado (Abarca et al., 2017).

En la Figura 2 se muestran los procesos reguladores del arsénico, donde es liberado por procesos naturales o la oxidación de residuos mineros, puede ser posteriormente inmovilizado/movilizado por diversos procesos físicos y químicos, tales como oxidación, coprecipitación y sorción en óxidos de aluminio o hierro, agregación en materia orgánica, sedimentación y resuspensión.

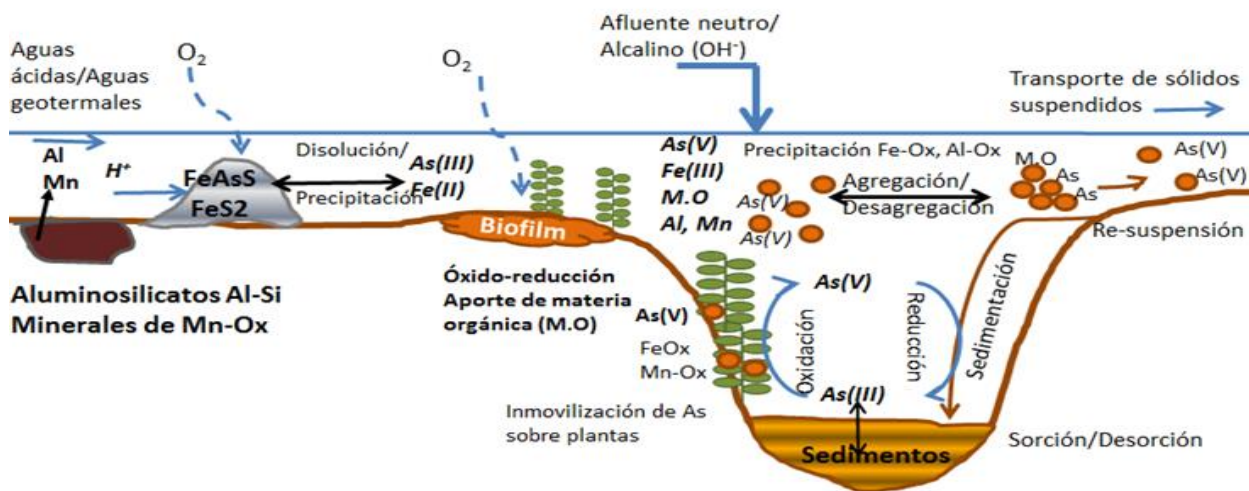


Figura 2: Diagrama conceptual de procesos reguladores de arsénico. Fuente: Pastén et al. (2019).

Esta cuenca es un claro ejemplo de la diversidad y complejidad de procesos biológicos, geoquímicos, hidrológicos e hidrodinámicos que controlan el destino y transporte de contaminantes (Pastén et al., 2019). La comprensión de estos procesos es esencial para conocer los determinantes de la calidad del agua, entregando un punto de control fundamental para mejorar o proteger el recurso.

2.1.3 Normativa de calidad del agua

La presencia de algunos elementos en el agua es un riesgo para la salud de las personas, ya sea mediante consumo directo como agua potable o indirecto como agua para riego o agricultura. Es por esto que existen normativas que establecen concentraciones límites máximas para los elementos riesgosos.

En Chile las normas calidad del agua potable (NCh 409) y requisitos para agua destinada a regadío (NCh 1333) establecen los límites máximos de diferentes parámetros. A nivel mundial la Organización Mundial de la Salud (OMS) y Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO), establecen recomendaciones de límites máximos de diferentes contaminantes en el uso agua para consumo humano y regadío, respectivamente. En la Tabla 2 se presentan los diferentes parámetros y sus respectivos valores máximos.

Tabla 2: Límites máximos de diferentes parámetros en norma de calidad del agua potable, calidad del agua para riego, recomendación de OMS y FAO. Fuente: Elaboración propia en base a OMS, FAO, NCh 409 y NCh 1333

Parámetro	Unidad	NCh 409	OMS	NCh 1333	FAO
pH	-	6,5 - 8,5	6,5 - 8,5	5,5 - 9,0	6,5 - 8,4
Al	mg/l	-	-	5	5
As	mg/l	0,01	0,01	0,1	0,1
B	mg/l	-	2,4	0,75	0,7 - 3
Fe	mg/l	0,3	-	5	5
Mg	mg/l	125	-	-	-
Mn	mg/l	0,1	-	0,2	0,2
Pb	mg/l	0,05	0,01	5	5
Zn	mg/l	3	-	2	2
Cl	mg/l	400	-	200	-
SO ₄	mg/l	500	-	250	-
Ca	mg/l	-	-	-	-
Na ¹	%	-	-	35	-

¹ El sodio porcentual es la relación entre la concentración del ion sodio y la suma de las concentraciones (en meq/l) de los iones sodio, calcio, magnesio y potasio expresadas en miliequivalentes por litro de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\text{Na}\% = \text{Na} / (\text{Na} + \text{Ca} + \text{Mg} + \text{K}) \cdot 100$$

2.2. Sistemas de tratamiento de agua ácida

Existen diferentes formas de tratar las aguas según los contaminantes que se desean remover y la disponibilidad de recursos. Los tratamientos convencionales son utilizados para remover contaminantes convencionales como sólidos suspendidos totales, demanda química y biológica de oxígeno, carbono orgánico total, amonio, nitrato, nitrito, nitrógeno total, fosforo, bacterias y virus (Tchobanoglous et al., 2003). Los sistemas de tratamiento no convencionales son un tratamiento alternativo a los sistemas convencionales, según sus características pueden remover contaminantes convencionales, no convencionales y emergentes, dentro de los que se encuentran demanda química y biológica de oxígeno, nutrientes, contaminantes orgánicos refractarios, compuestos volátiles orgánicos, surfactantes, metales y sólidos disueltos totales (Tchobanoglous et al., 2003). Generalmente para tratar las aguas ácidas se utilizan sistemas no convencionales, los cuales pueden ser pasivos o activos según los recursos disponibles (Younger et al., 2002).

Dentro de los tratamientos activos está el tratamiento con cal viva, compuesto utilizado para aumentar el pH del agua y generar un ambiente propicio para la precipitación de fases sólidas de diferentes metales. La cal tiene una alta tasa de disolución, por lo que este tipo de tratamiento requiere el suministro continuo de cal viva y energía artificial para la mejora de la calidad del agua, suele ser muy costoso por los reactivos y los equipos que utiliza y por el mantenimiento o control diario que necesita (Sgier et al., 2015).

Un tipo de tratamiento pasivo son los humedales construidos, los que están compuestos principalmente por suelo (medio de soporte), vegetación y microorganismos (Crites et al., 2006). Dependiendo de las características de cada componente se genera el ambiente para que ocurran diferentes procesos físicos, químicos y biológicos como la adsorción, filtración,

oxidación/reducción microbiana, precipitación, incorporación a la planta, entre otros, que permiten la remoción de contaminantes y propicia que los humedales sean considerados complejos biorreactores (Kadlec & Wallace, 2013). Debido a que las vías de remoción dependen unas de otras, el proceso es muy complejo, lo que dificulta la identificación de rutas y funciones específicas de eliminación (Lizama et al., 2011b).

A diferencia de los sistemas convencionales, los humedales construidos tienen un bajo costo energético debido a que sólo se necesita un sistema de bombas para trasladar el agua pre y post tratamiento, más aún, si las condiciones donde se emplaza el humedal lo permiten, el sistema puede no apoyarse en equipos mecánicos ni depender de una fuente de energía externa para efectos de tratamiento (Kadlec & Wallace, 2013). Sin embargo, los humedales construidos necesitan extensas áreas de terreno para tener una eficiencia comparable con los sistemas convencionales (Crites et al., 2006; Jaque, 2017).

El medio de soporte proporciona el sustento a las plantas y/o microorganismos para que puedan existir. Puede generar diferentes ambientes (reductores u oxidantes), proveer de recursos y entregar las condiciones propicias para que se generen reacciones biogeoquímicas que promuevan algunos procesos de remoción, es por esto que el medio de soporte juega un rol fundamental en este sistema de tratamiento (Lizama, 2013). La eficiencia de remoción de la mayoría de los contaminantes depende principalmente del tipo de medio de soporte utilizado y no de la presencia de vegetación. La vegetación sólo influye en la remoción de plomo y zinc (Jaque, 2017). Existen variados tipos de medio de soporte, dentro de ellos se encuentra la piedra caliza. La química que ocurre cuando el agua ácida entra en contacto con este medio (piedra caliza) es fundamental para la remoción de metales como hierro y arsénico, ya que genera las condiciones propicias para su precipitación y sorción (Henry, 2015; Lizama, 2013).

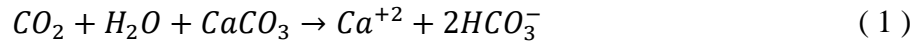
2.3. Geoquímica y mecanismos de remoción de hierro y arsénico

2.3.1 Medio de soporte

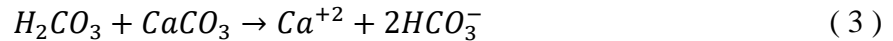
Cuando el medio de soporte es piedra caliza, roca sedimentaria compuesta principalmente por calcita (CaCO_3), se alcanzaron remociones mayores al 96% de contaminantes presentes en el agua ácida tales como arsénico, hierro, plomo y aluminio (Jaque, 2017). La disolución de la piedra caliza juega un rol fundamental en la precipitación de hierro y coprecipitación de arsénico (Henry, 2015), esto considerando la capacidad de la caliza para elevar el pH y generar las condiciones propicias para la precipitación de hidróxidos de hierro y como consecuencia la coprecipitación de arsénico, de modo que la presencia de hierro en el agua de entrada al sistema es fundamental para alcanzar una alta efectividad de remoción de arsénico (Jaque, 2017).

En base a lo mencionado anteriormente toma relevancia el proceso de disolución de la calcita, el cual puede ocurrir en un sistema abierto o cerrado. En ambos casos el origen de la disolución proviene de la fuente continua de CO_2 (Appelo & Postma, 2005).

En el caso abierto la calcita está sobre el nivel freático y se disuelve en contacto con CO_2 , el cual luego de ser consumido es reabastecido por el producido en la respiración de raíces, lo cual se modela considerando la presión parcial de dióxido de carbono (P_{CO_2}) constante. La reacción que representa este proceso es:



En el caso de sistema cerrado no está presente en la zona no saturada (ver Figura 3), cuando esta se disuelve el CO_2 consumido no es reabastecido, ya que la difusión del CO_2 en el agua es lenta. Las reacciones que representan este proceso son:



La Figura 3 muestra esquemáticamente ambos sistemas.

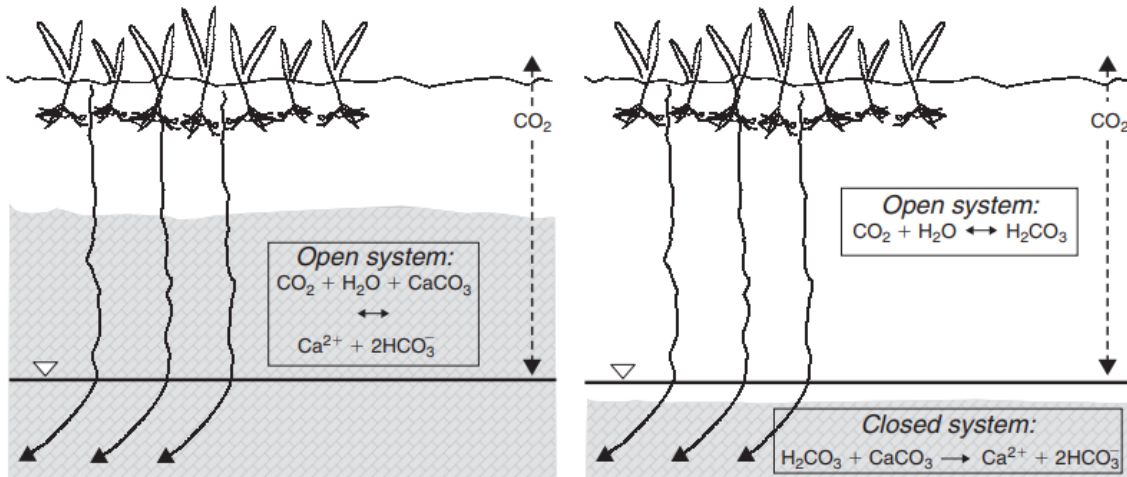


Figura 3: Disolución de la calcita en sistemas abierto (izquierda) y cerrado (derecha). Fuente: Appelo & Postma (1993)

En ambos sistemas la disolución de calcita aumenta el pH de la solución lo cual favorece los mecanismos de remoción de metales y metaloides.

2.3.2 Remoción de hierro

En el agua hierro puede presentarse en dos estados de oxidación, hierro ferroso (II) y hierro férrico (III). El hierro ferroso se encuentra como Fe^{+2} , $Fe(OH)^+$, $Fe(OH)_{2(aq)}$ y $Fe(OH)^-_3$ y además puede estar en equilibrio con una fase sólida, como $Fe(OH)_{2(s)}$. El hierro férrico está presente como Fe^{+3} , $Fe(OH)^{+2}$, $Fe(OH)^+_2$, $Fe(OH)_{3(aq)}$ y $Fe(OH)^-_4$ y además puede estar en equilibrio con una fase sólida, como $Fe(OH)_{3(s)}$ (Bose & Sharma, 2002).

La Figura 4 muestra las especies de hierro (III) en agua dependiente del pH. Como se puede observar a medida que aumenta el pH la zona de precipitación de hierro es mayor, por ende, en sistemas donde el medio de soporte es la piedra caliza la remoción de hierro está dada

principalmente por el incremento del pH (consecuencia de la disolución de calcita), lo que implica la precipitación de oxihidróxidos de hierro (Younger et al., 2002).

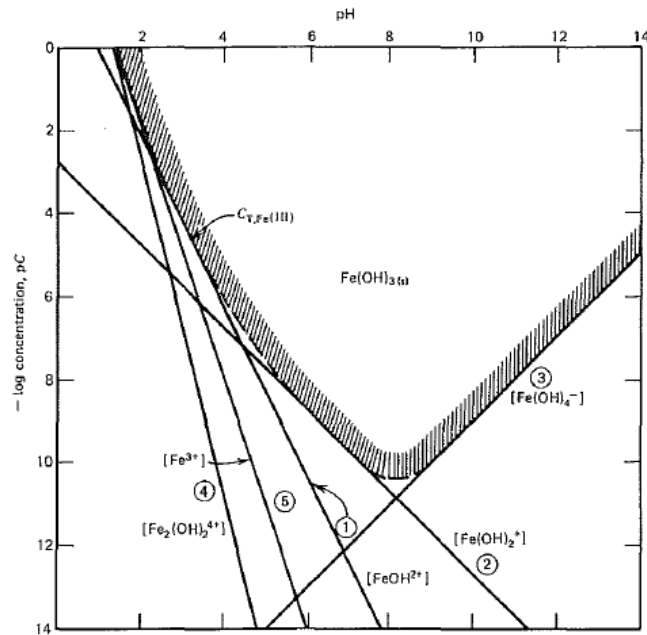


Figura 4: Diagrama pC-pH para hierro III soluble en equilibrio con Fe(OH)_{2(s)}, T=25 grados. Fuente: Snoeyink & Jenkins (1980).

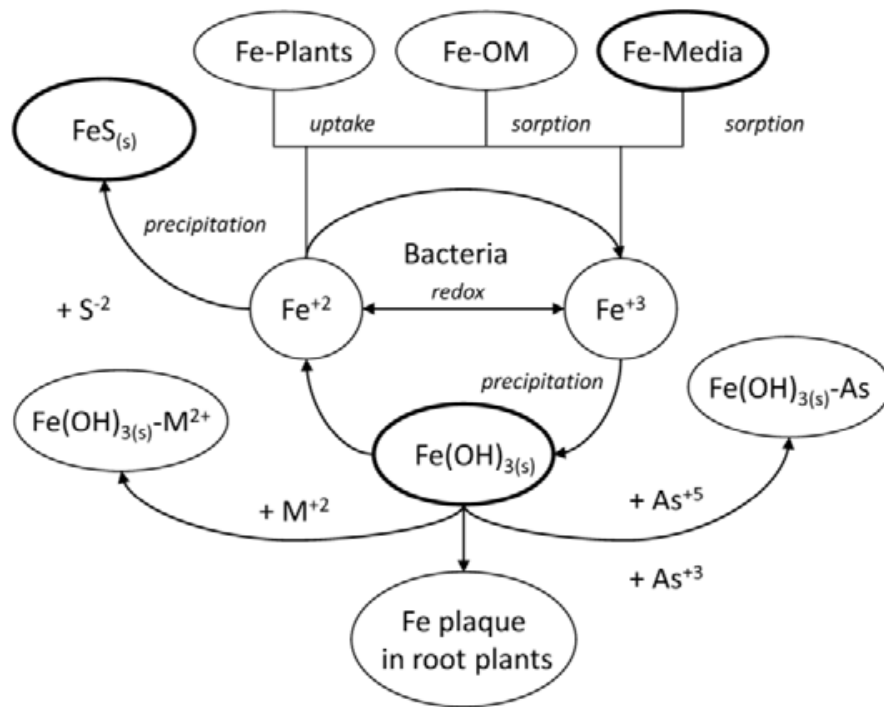


Figura 5: Rutas de remoción de hierro en humedales construidos. Fuente: Lizama (2013).

La Figura 5 presenta las rutas de remoción de hierro en un humedal construido. Se observan las distintas interacciones del hierro con los componentes de un humedal construido y los diferentes procesos de remoción que se pueden llevar a cabo si se generan las condiciones necesarias. La oxidación del hierro en ambiente aeróbico o mediada por bacterias, transforma el hierro ferroso (II) a férrico (III) el cual precipita como hidróxidos de hierro $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ (Lizama, 2013). El mecanismo de remoción de hierro más importante en humedales construidos es la oxidación seguida de la precipitación (Lizama, 2013).

2.3.3 Remoción de arsénico

Los estados de oxidación del arsénico son -3, 0, +3 y +5. De estos, As(III) y As(V) se encuentran presentes en las aguas naturales de forma inorgánica, como arsenito y arseniato. El As(III) se encuentra mayormente en aguas subterráneas reductoras y fuentes termales como AsO_3^{-3} , H_3AsO_3 , $\text{H}_2\text{AsO}^{-3}$ y HAsO^{-2}_3 , mientras que el As(V) está presente usualmente en aguas superficiales y aguas subterráneas oxidantes en forma de arseniato tales como AsO^{-3}_4 , H_3AsO_4 , $\text{H}_2\text{AsO}^{-4}$ y HAsO^{-2}_4 (Henken & Hutchison, 2009).

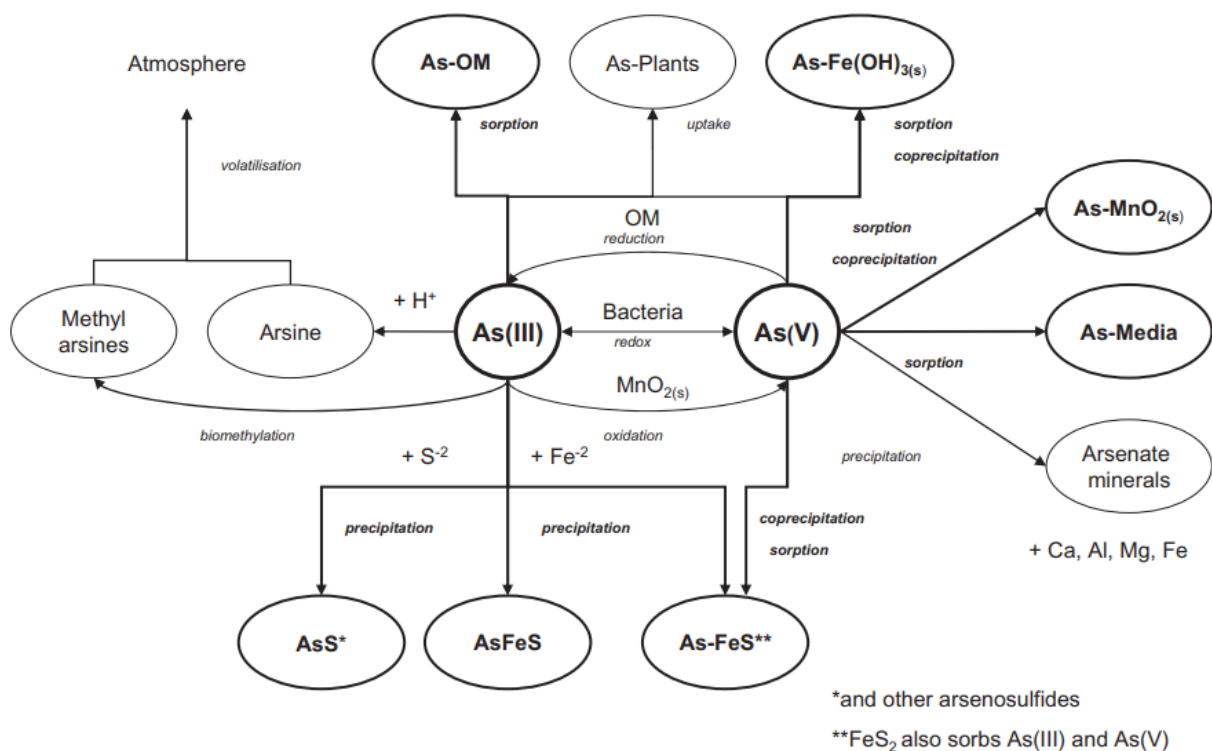
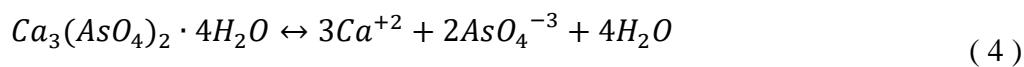


Figura 6: Rutas de remoción del arsénico en humedales construidos Fuente: Lizama. et al. (2011).

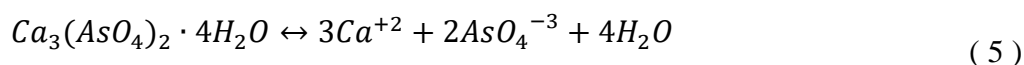
La Figura 6 presenta las principales rutas de remoción de arsénico en humedales construidos. Al igual que en la remoción de hierro, se observan las distintas interacciones del arsénico con los componentes de un humedal construido y los diferentes procesos de remoción que se pueden llevar a cabo si se generan las condiciones necesarias. La actividad bacteriana junto a la oxidación mediante óxidos de manganeso ($\text{MnO}_{2(s)}$) son los responsables de la transformación del arsenito a arseniato, el cual coprecipita con hidróxidos de hierro $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ o es adsorbido (Lizama et al.,

2011). La coprecipitación y adsorción en oxihidróxidos de hierro son los procesos más relevantes en la remoción de arsénico mediante humedales construidos (Dorman et al., 2009; Henken & Hutchison, 2009; Jaque, 2017; Lizama, 2013).

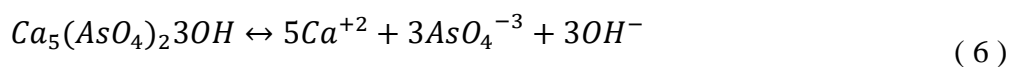
Otros procesos de remoción de arsénico son la sorción o coprecipitación con óxidos de manganeso y la precipitación como minerales de arseniato en presencia de calcio, aluminio, magnesio y hierro (Lizama et al, 2011). Las correspondientes reacciones y sus constantes de equilibrio a 25°C se presentan en las ecuaciones (4), (5), (6) y (7) (Zhu et al., 2006).



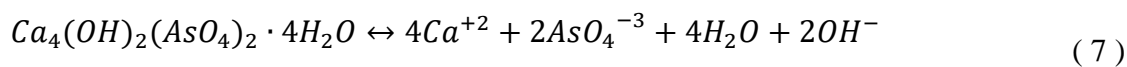
$$\log K = -18,905$$



$$\log K = -18,905$$



$$\log K = -40,12$$



$$\log K = -27,49$$

2.4. Modelación en PHREEQC

2.4.1 Conceptos básicos del programa

PHREEQC es un software libre de modelación geoquímica, de la USGS (United States Geological Survey), capaz de calcular especiación e índices de saturación; simular reacciones batch y reacciones de transporte unidimensionales; también permite modelar procesos de adsorción, reacciones de óxido/reducción, precipitación/disolución, generando equilibrio de fases o incorporando la cinética de reacción (Parkhurst & Appelo, 1999).

En PHREEQC existen dos formas para reproducir el comportamiento hidrogenoquímico de flujos: la modelación directa y la modelación inversa, en ambas se aplican los principios físico-químicos para describir las reacciones que ocurren en el sistema hidrogeológico (Parkhurst & Appelo, 1999). La primera, predice la composición del agua y la transferencia de masa que puede resultar de reacciones químicas hipotéticas. Mientras que la segunda, se define como la transferencia de masas a partir de datos químicos, isotópicos y mineralógicos observados, intentando explicar el significado de un conjunto de datos hidrogenoquímicos e identificar de forma cuantitativa la reacciones hidrogenoquímicas que dan origen a dicha composición. La modelación inversa permite cuantificar las fases de reacción gaseosa, mineralógica y acuosa en cantidades

apropiadas a fin de determinar las diferencias entre los productos inicial y finales de las soluciones (Parkhurst & Appelo, 1999).

La modelación hidrogeoquímica es una herramienta económica, útil y eficiente para evidenciar la conexión hidráulica entre cuencas y subcuencas hidrogeológicas e identificar los procesos naturales durante su evolución (Morán-Ramírez et al., 2013).

PHREEQC necesita elementos de entrada especificados con KEYWORDS y datos asociados en bloque. Algunos de los comandos que se utilizan son (Appelo & Postma, 2005; Merkel & Planer-Friedrich, 1988):

- SOLUTION: establece los elementos y concentraciones presentes inicialmente en el agua, además de condiciones iniciales como temperatura, volumen de agua, alcalinidad y potencial redox.
- EQUILIBRIUM_PHASES: combina minerales o gases que reaccionan de forma reversible al equilibrio prescrito.
- EXCHANGE: genera un intercambio iónico.
- SURFACE: define los sitios de unión a la superficie (explícito al definir las cantidades de las superficies en su forma neutra o implícita a través del equilibrio con una solución); un ensamblaje de superficie puede tener múltiples superficies y cada superficie puede tener múltiples sitios de unión.
- REACTION: se utiliza para añadir o remover paso a paso elementos, compuestos químicos, minerales o agua a la solución inicial.
- KINETICS: establece reacciones que dependen del tiempo y composición de la solución.
- GAS_PHASE: combina gases en un volumen específico o a presión dada.
- SOLID_SOLUTIONS: se utiliza para añadir minerales no ideales.
- REACTION_TEMPERATURE: cambia la temperatura ambiente del proceso.

En el cálculo de especiación PHREEQC considera correcciones según la actividad y formación de complejos además de los valores de concentraciones de cada elemento, temperatura, pH y potencial redox (Appelo & Postma, 2005).

La salida (output) del programa entrega diferentes parámetros de calidad del agua como pH, potencial redox, actividad del agua, fuerza iónica, alcalinidad, las especiaciones y concentraciones de cada elemento, los índices de saturación (SI), el producto de actividad iónica (IAP) y las constantes de equilibrio de cada fase. El índice de saturación toma relevancia, ya que entrega información del estado en que se encuentra la fase ya sea si tiende a estar en equilibrio, disuelta o precipitada. El programa define el índice de saturación como se muestra en la ecuación (8).

$$SI = \log \left(\frac{IAP}{K} \right) \quad (8)$$

El cual cumple:

$$SI = 0 \text{ Equilibrio}$$

$SI > 0$ Sobresaturado (precipitación)

$SI < 0$ Subsaturado (disolución)

La elección de una base de datos adecuada es importante para obtener resultados apropiados. En la Tabla 3 se presentan las características de bases de datos distribuidas con el programa PHREEQC.

Tabla 3: Características bases de datos del programa PHREEQC. Fuente: Appelo & Postma (1993).

Base de Datos	Características
PHREEQC.DAT	Base de datos más consistente pero limitada.
WATEQ4F.DAT	Base de datos PHREEQC.DAT extendida con metales pesados.
MINTEQ.DAT	Base de datos desarrollada por el programa US EPA MINTEQ. Incluye componentes orgánicos.
LLNL.DAT	Base de datos con gran cantidad de elementos y amplio rango de temperaturas. Desarrollada por el programa EQ3/6.

2.4.2 Modelos relacionados a disolución de calcita y precipitación de metales

Diversas investigaciones utilizan PHREEQC para predecir el comportamiento que tendrá la interacción ambiente, agua y mineral (Barrera, 2016; Lee et al., 2002; Lizama et al., 2018; Strosnider et al., 2015; Tonkin et al., 2002; Wu et al., 2009). Agua ácida, disolución de calcita, aumento del pH y precipitación de hidróxidos de hierro son procesos que se pueden encontrar en modelos hidrogeoquímicos en PHREEQC.

La disolución de la calcita depende de si el sistema es abierto o cerrado y de la presión inicial de CO_2 (tipo de suelo). Al modelar ambos procesos con diferentes valores de P_{CO_2} en PHREEQC se obtienen las variaciones de pH del agua y de las concentraciones de calcio y bicarbonato (Appelo & Postma, 2005). En la Tabla 4 se presentan los resultados de modelar un sistema abierto y otro cerrado utilizando diferentes valores de presión de CO_2 según el tipo de suelo. Se modela con un suelo productivo, es decir con presencia de plantas ($10^{-1.5}$ atm) y de un suelo seco como arena del desierto ($10^{-3.5}$ atm).

Tabla 4: Resultados del modelo en PHREEQC disolución de calcita en sistema abierto y cerrado con diferentes PCO_2 iniciales. Fuente: Appelo & Postma (1993).

Parámetro		Sistema abierto		Sistema cerrado	
P_{CO_2} [atm]	Inicial	$10^{-1,5}$	$10^{-3,5}$	$10^{-1,5}$	$10^{-3,5}$
	Final	$10^{-1,5}$	$10^{-3,5}$	$10^{-2,5}$	$10^{-6,4}$
	pH	6,98	8,29	7,62	10,06
	Ca^{2+} [mmol/L]	2,98	0,58	1,32	0,12
	Alk [mmol/L]	5,96	1,16	2,65	0,24
	EC [us/cm]	600	120	265	25

La modelación geoquímica del drenaje ácido en contacto con piedra caliza mediante el software PHREEQC se utiliza para obtener las posibles especies de los principales constituyentes que podrían ser súper o menos saturados, es decir, evaluar si tienden a estar disueltos o a precipitar a partir del análisis de los índices de saturación de los contaminantes del drenaje ácido que entrega la salida del programa. Mediante PHREEQC también es posible obtener la actividad de los electrones utilizando la ecuación de Nernst usando oxígeno y agua como el par redox dominante y verificando de acuerdo a los rangos esperados de aguas naturales (Strosnider et al., 2015).

El aumento de pH por medio de la disolución de calcita provoca disminución de la solubilidad del aluminio y hierro, mediante modelación en PHREEQC se puede predecir la formación de fases cristalinas y amorfas de sólidos de aluminio y hierro (por ejemplo, gubstita, alunita, boehmita) las que se encuentran sobresaturadas ($SI > 0$) y precipitan. En cuanto al hierro se encuentran sobresaturadas las especies oxihidróxidas (por ejemplo, ferrihidrita, goethita y hematitas) (Strosnider et al., 2015).

Con los resultados obtenidos por Jaque (2017), el estudio de Lizama et al. realizado el 2018, presentó un aporte a la modelación en PHREEQC para evaluar el efecto de las pérdidas de agua y cambios de pH en la precipitación de fases sólidas que pueden estar involucradas en la remoción de arsénico, hierro, plomo y zinc. Los índices de saturación (SI) de las fases sólidas se obtuvieron a 20°C, 25°C y 30°C para diferentes tipos de celdas, con o sin presencia de vegetación y con sustrato caliza o zeolita. Para cada tipo de celda, la correspondiente pérdida de agua y pH (valores promedio) se usaron para simular los equilibrios químicos bajo tres temperaturas diferentes: 19.8%, 21.8%, 22.7% y 21.3%; y 7.58, 7.6, 4.2 y 4.48; respectivamente. En el estudio se sugiere ahondar en la modelación, involucrando la disolución de la calcita y sorción de zeolita (Lizama et al., 2018).

El estudio de Cravotta et al. (2015) analiza la capacidad del programa AMDTreat 5.0+ acoplado con PHREEQC para estimar: la cantidad y costo de productos químicos cáusticos utilizados en alcanzar un pH objetivo, la composición química del efluente tratado y el volumen de lodo producto del tratamiento activo de drenaje ácido. Sus resultados presentan que AMDTreat 5.0 + PHREEQC tiene capacidad para evaluar la tendencia de minerales a precipitar, analizar la calidad del agua efluente, el efecto del uso de diferentes neutralizadores y cuantificar los costos del tratamiento, pero no se identifican procesos dinámicos, la cinética de precipitación o mezclas (Cravotta et al., 2015).

2.4.3 Velocidades de reacción de disolución de calcita y formación de fases solidas de hierro

Disolución calcita

Según lo propuesto por Plummer, Wigley & Parkhurst en el año 1978 la cinética de disolución de calcita depende del pH y de la presión de dióxido de carbono (P_{CO_2}) de la solución (Plummer et al., 1978). Luego de desarrollar una serie de experimentos encontraron diferentes tasas de reacción según rangos de pH, como se muestra en la Figura 7.

La primera región llega hasta pH 3,5 donde la tasa es proporcional a $[H^+]$, en valores bajos de pH se muestra una dependencia con la tasa de agitación, lo que indica que el transporte de H^+ a la superficie de la calcita controla la tasa de reacción (Appelo & Postma, 2005). Luego a pH mayores la tasa comienza a ser independiente del pH, pero sí es dependiente de P_{CO_2} , en este rango la tasa es controlado por el transporte y la superficie de reacción (Appelo & Postma, 2005). Finalmente, para valores de pH mayores a 5,5 se observa una fuerte caída en la tasa de disolución cuando el pH de saturación se acerca a 6 o 7, lo cual depende de P_{CO_2} (Appelo & Postma, 2005).

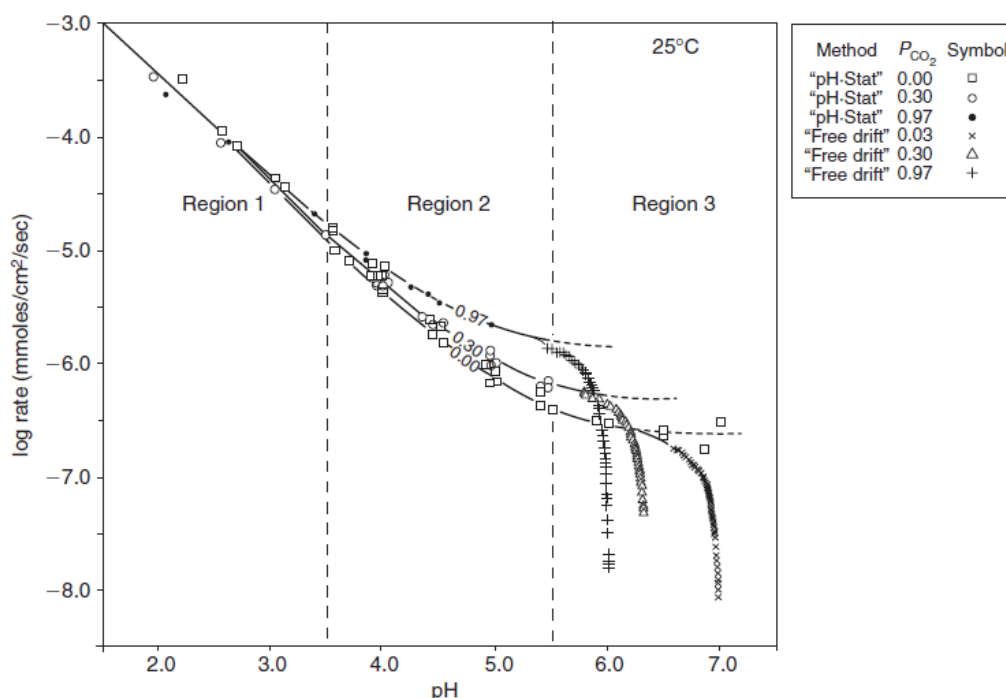
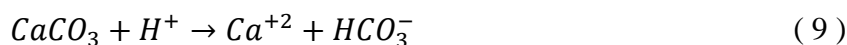
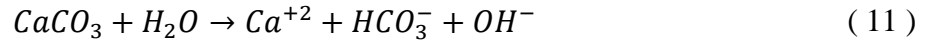
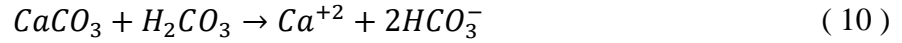


Figura 7: Tasas de disolución de calcita en función del pH y P_{CO_2} . Fuente: Plummer et al. (1978).

Estos autores establecen un modelo de cinética de disolución de calcita denominado "PWP", el cual se basa en las siguientes reacciones:





La primera reacción (9) toma relevancia a pH < 3,5, la segunda (10) a pH entre 3,5 y 7 y la tercera (11) ocurre a pH > 7.

Estas reacciones son la base para formular la tasa de reacción (12):

$$r = k_1[H^+] + k_2[H_2CO_3] + k_3[H_2O] - k_4[Ca^{+2}][HCO_3^-] \quad (12)$$

Donde r es la tasa de disolución (mmol/cm²/s) y k₁,...,k₄ son constantes que dependen de la temperatura y según datos experimentales se ajustan a:

$$\log k_1 = 0,198 - 444/T \quad (13)$$

$$\log k_2 = 2,84 - 2177/T \quad (14)$$

$$\log k_3 = -5,86 - 317/T \quad \text{para } T \leq 298 \quad (15)$$

$$\log k_4 = -1,1 - 1737/T \quad \text{para } T > 298 \quad (16)$$

Donde T es la temperatura en grados Kelvin.

Formación de oxihidróxidos de hierro

Como se mencionó anteriormente el hierro disuelto se puede presentar en el agua como ion ferroso (Fe⁺²), el cual se oxida a ion férrico (Fe⁺³) en un ambiente aeróbico o con presencia de microorganismos que catalicen esta reacción. Luego, el Fe⁺³ se hidroliza y precipita como oxihidróxidos férrico. Diferentes estudios presentan dicha precipitación como un proceso relativamente lento que finaliza luego de algunas horas con la formación de la fase cristalina, usualmente, hidróxido de hierro amorfo (Fe(OH)_{3(s)}) y goethita (FeOOH) (Champan et al., 1983; Tim Grundl & Delwiche, 1993; Sartz et al., 2016; Snoeyink & Jenkins, 1980; Sung & Morgan, 1980; Younger et al., 2002).

La reacción generalizada se presenta a continuación:



La tasa de oxidación del Fe^{+2} es función del pH y de la presión parcial de oxígeno (P_{O_2}), como se muestra en la ecuación (18), la cinética de esta reacción es importante en el diseño de sistemas de tratamientos pasivos de agua ácida (Younger et al., 2002).

$$\frac{-d[Fe^{+2}]}{dt} = k[Fe^{+2}][OH^{-}]^2 P_{O_2} \quad (18)$$

La Figura 8 presenta los resultados experimentales obtenidos por Singer & Stumm (1966) en su estudio de la tasa de oxidación del hierro, se observa que en presencia de oxígeno y a pH mayores a 3 comienza la oxidación de Fe^{+2} a Fe^{+3} .

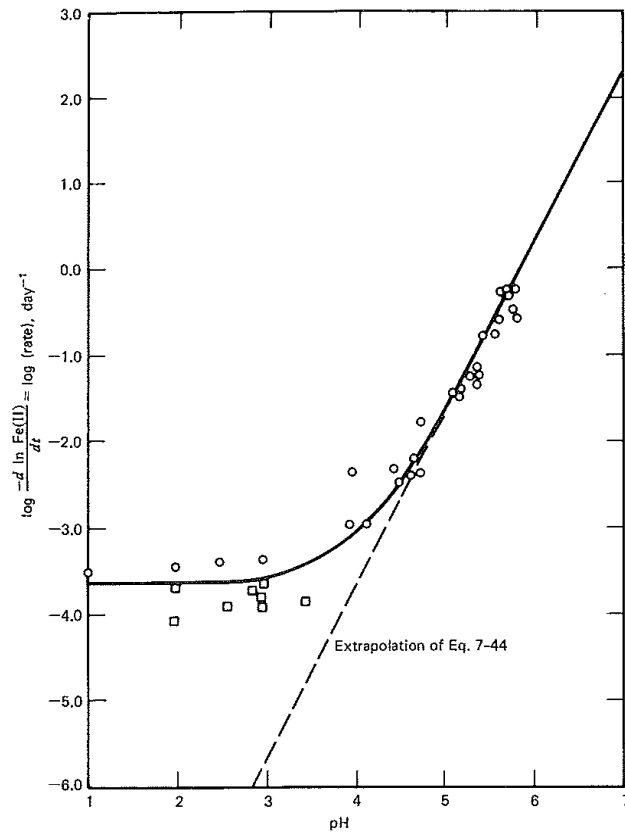
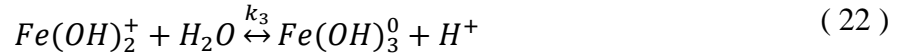
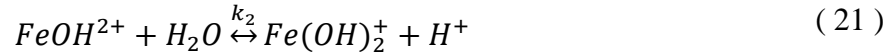


Figura 8: Tasa de oxidación por oxígeno de Fe^{+2} . Fuente: Snoeyink & Jenkins (1980).

Según un ajuste lineal de los datos experimentales presentados en la Figura 8, Singer y Stumm plantearon la siguiente cinética de oxidación del hierro:

$$\frac{-d[Fe^{+2}]}{dt} = (2,91 \cdot 10^{-9} + 1,33 \cdot 10^{12} \cdot [OH^{-}]^2 P_{O_2}) \cdot [Fe^{+2}] \quad (19)$$

Luego de la oxidación del hierro comienzan a ocurrir los mecanismos de precipitación, Grundl & Macalady (1989) formularon las siguientes reacciones de formación de la fase sólida del hierro:



Usualmente las reacciones de hidrolisis (20) - (22) ocurren rápidamente, se consideran en equilibrio instantáneo. La etapa que controla la velocidad es la precipitación de oxihidróxidos a partir de las especies neutras disueltas $Fe(OH)_3^0$, es decir, ecuación (23) (Grundl & Delwiche, 1993).

Appelo & Postma (1993) y Younger et al. (2003) plantean la ley general para las tasas de precipitación/disolución de minerales que se presenta a continuación:

$$R = k \frac{A_0}{V} \left(\frac{m}{m_0} \right)^n g(C) \quad (24)$$

Donde R (mol/L/s) es la tasa general de reacción, k es la tasa específica (mol/m²/s), A_0 es el área inicial del sólido (m²), V es el volumen de la solución, m_0 son los moles iniciales de sólido, m los moles de sólido en un cierto tiempo y $g(C)$ es una función que incorpora los componentes de la solución.

En el caso del hidróxido de hierro se pondera por $(1 - SR(Fe(OH)_3))$, donde SR indica el estado de saturación que corresponde al producto de la actividad iónica dividido en la constante de la reacción (IAP/K).

2.5 Hipótesis del trabajo de título

En la revisión anterior se observó que no se ha desarrollado en profundidad el uso de software como herramienta de apoyo en el diseño de sistemas de tratamiento de aguas ácidas. Los modelos anteriormente mencionados no involucraron todas las reacciones relevantes que ocurren cuando el flujo entra en contacto con el medio granular o la cinética de estas. También se observó que existe información de los procesos geoquímicos asociados a la remoción de diferentes contaminantes, los cuales pueden ser modelados en PHREEQC considerando su cinética.

Es por esto que englobando la información disponible se espera tener un modelo completo que represente los procesos relevantes de remoción de contaminantes (principalmente hierro y arsénico) en función del tiempo, parámetro fundamental en el diseño de un sistema de tratamiento.

Se plantea utilizar el programa PHREEQC para modelar las reacciones que ocurren en un sistema de tratamiento de aguas no convencional,

Capítulo 3

Metodología

Para cumplir con los objetivos planteados en el Capítulo 1 se realizaron dos modelos, el primero con datos experimentales del estudio de Henry (2015) y el segundo con los datos obtenidos luego del desarrollo experimental del trabajo de título.

3.1 Modelo en PHREEQC

El modelo formulado considera las principales reacciones que ocurren en un sistema de tratamiento no convencional similar a un humedal construido con medio de soporte piedra caliza.

Para esto se comenzó con un modelo simple el cual se fue complejizando a medida que se agregaron los procesos involucrados en la remoción identificados en el Capítulo 2, los cuales se enuncian a continuación.

1. Disolución de piedra caliza
2. Oxidación del hierro
3. Formación de hidróxidos de hierro
4. Coprecipitación de arsénico

Se formularon dos modelos, el primero con un agua sencilla (modelo agua tipo 1) y el segundo con un agua más compleja (modelo agua tipo 2), los principales parámetros de calidad de ambos tipos de agua (entrada) para construir los modelos se obtuvieron de Henry (2015) y Jaque (2017), respectivamente. Las simulaciones se programaron a 25°C.

Para los modelos se seleccionó la base de datos WATEQ4F, ya que esta cuenta con las reacciones y constantes de equilibrio de metales pesados (elementos del agua ácida) y ha sido comúnmente aplicada a drenaje ácido (Merkel & Planer-Friedrich, 1988; Strosnider et al., 2015). Para evaluar una posible ruta de remoción de arsénico, esta base de datos se le agregaron las reacciones de precipitación de arsénico como minerales de arseniato en presencia de calcio, aluminio, magnesio correspondientes a las ecuaciones (4), (5), (6) y (7) presentadas en el Capítulo 2.

Los parámetros de salida de los modelos son pH y calcio disuelto en función del tiempo, esto para analizar los efectos que tiene la disolución de la caliza a lo largo del tiempo de simulación. Otros parámetros de salida del modelo corresponden a hierro y arsénico disuelto en función del tiempo, esto para observar la formación de los hidróxidos de hierro y posterior coprecipitación de arsénico en el periodo de remoción. Para el modelo con el agua tipo 2, además de lo mencionado anteriormente, se seleccionaron otros parámetros de salida como sulfato, potencial redox y oxígeno disuelto, para analizar formación de fases sólidas que involucren sulfato y las condiciones ambientales, respectivamente. Cabe destacar que los parámetros de salida también se seleccionaron para compararlos con los medidos experimentalmente.

3.1.1. Modelo agua tipo 1

El primer modelo en PHREEQC se realiza en base al agua usada en los experimentos batch realizados por Henry (2015) el cual se ajustó y validó comparando los resultados experimentales reportados por Henry (2015) y del modelo. El experimento consistió en un set de reactores batch con 0,24 litros de agua ácida simple representativa del río Azufre (agua tipo 1), en contacto con 1,5 gramos piedra caliza durante un cierto periodo de tiempo. Las características y composición del agua tipo 1 se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5: Características del agua usada en modelo tipo 1.

Elemento	Valor
As [mg/l]	3
B [mg/l]	30
Fe(2) [mg/l]	100
H ₂ SO ₄ [mg/l]	0,425
pH [-]	2
Temperatura [°C]	25

Como entrada (input) del programa con la función SOLUTION 1 se ingresaron los parámetros de Tabla 5 y con EQUILIBRIUM_PHASES se consideró un sistema abierto en equilibrio con la atmósfera considerando presión parcial de CO₂ y O₂ de 10^{-1,54} y 10^{-0,68} atm, respectivamente (Parkhurst & Appelo, 2013). Luego con la función SAVE se guardó la solución 1 y con USE se procede a utilizar la solución inicial en un reactor cerrado, esto se realizó para simular los ambientes a los que fue sometida el agua ácida, es decir, en un principio en un sistema abierto (al momento de prepararla y preservarla) y luego al realizar los experimentos, los reactores son cerrados.

La disolución de la calcita se simuló en base al modelo “PWP”, mediante la función RATES se ingresó la tasa de disolución y las constantes asociadas, presentadas en el Capítulo 2, específicamente de la ecuación (12) a la (16). Con la función KINETICS se ingresaron los parámetros característicos de la caliza utilizada, es decir, el área superficial efectiva y el exponente que ajusta el área superficial a medida que se disuelve correspondiente a 0,67 (recomendado por Appelo y Postma (1993)). También se agregaron los moles iniciales de piedra caliza correspondientes a 0,015 moles, equivalente a 1,5 gramos. El área superficial efectiva se obtiene con los datos experimentales reportados por Henry (2015), mediante un ajuste con el programa PHREEPLOT, el cual con el comando 'nlls' utiliza metodología de mínimos cuadrados para funciones no lineales descrita en el catálogo del autor Powel (1965) (Kinniburgh & Cooper, 2011).

La oxidación del hierro se modeló en base a lo presentado por los autores Singer y Stumm (1966) expuesto en el Capítulo 2, ecuación (19), mediante la función RATES se ingresó la tasa de oxidación. Luego con la función KINETICS se ingresaron los moles de hierro a reaccionar, correspondientes a 0,00022 moles (masa correspondiente a 50 mg/l en el volumen de 240 ml).

La disolución de caliza en agua ácida tiene como consecuencia un aumento en el pH lo que conlleva a la formación de diferentes complejos y fases sólidas de hierro, en la mayoría de los casos fases de hierro que se forman y precipitan son goethita e hidróxidos amorfos (Grundl & Delwiche, 1993), en este caso se modeló la formación del hidróxido de hierro Fe(OH)_{3(s)} ecuación (23).

Para modelar la formación de hidróxido de hierro se utilizó la ley general para las tasas de precipitación de minerales (ecuación (24) Capítulo 2). La tasa y área específica de precipitación del hidróxido de hierro amorfo se obtuvieron de Brantley et al. (2008) y corresponde a $5 \cdot 10^{-10}$ mol/m²/s y 600 m²/gr, respectivamente. Adicionalmente, se definió que la tasa general de reacción se pondera por el valor de (1-SR(“mineral”)) que entrega PHREEQC en cada paso, esto para considerar la tendencia de las fases a disolver o precipitar.

Como se presentó en el Capítulo 2 en sistemas de tratamiento no convencionales que involucren tratamiento de agua ácida y piedra caliza como sustrato, las principales rutas de remoción de arsénico son coprecipitación y sorción con/en hidróxidos de hierro. En este caso con la función KINETICS y la constante que relaciona los moles de hierro y arsénico, se modelaron ambos procesos a la vez, este parámetro se obtuvo mediante un ajuste empírico realizado con el programa PHREEPLOT, que utiliza la metodología de mínimos cuadrados para funciones no lineales, el cual entregó el valor de la constante (As:Fe) que mejor se ajusta a los resultados experimentales de arsénico en función del tiempo obtenidos por Henry (2015). Adicionalmente con la función PHASES se añadieron las reacciones (4), (5), (6) y (7) para evaluar si la formación de arseniatos de calcio también tiene relevancia en la remoción de arsénico.

3.1.2. Modelo agua tipo 2

En el segundo modelo se utilizó un agua ácida con mayor cantidad de contaminantes (agua tipo 2), el agua tipo 2 tiene las mismas características del agua utilizada en Jaque (2017) y la relación sólido líquido que utilizó el experimento batch de Henry (2015), es decir 1,5 gramos de piedra caliza y 0,24 litros de agua. La Tabla 6 presenta las características del agua usada en modelo tipo 2.

Tabla 6: Características agua usada en modelo tipo 2.

Elemento	Valor
Al[mg/l]	60,02
As [mg/l]	2
B[mg/l]	4
Ca [mg/l]	265
Cl [mg/l]	957
Fe(3) [mg/l]	60,2
K [mg/l]	70,3
Mg [mg/l]	125
Mn [mg/l]	10
Na [mg/l]	351
Pb [mg/l]	1
SO ₄ [mg/l]	1883
Zn [mg/l]	10
pH [-]	2
Temperatura [°C]	25

En este modelo se incorporó la constante que relaciona los moles de hierro y arsénico encontrada en el modelo con el agua tipo 1.

Análogamente al modelo anterior con la función EQUILIBRIUM_PHASES 1 se impuso un reactor abierto en equilibrio con la atmósfera, luego se utilizó la solución en un sistema cerrado, se programó la disolución de calcita con el modelo “PWP”, la precipitación de hidróxidos de hierro con la ley general para las tasas de precipitación y la coprecipitación del arsénico utilizando los parámetros del ajuste anterior. No se incluye la oxidación de Fe^{+2} a Fe^{+3} , ya que en este caso el agua inicial contiene $\text{Fe}(3)$. En este caso el área superficial efectiva se obtiene con los datos experimentales de este trabajo de título, mediante un ajuste con el programa PHREEPLOT y la metodología de mínimos cuadrados.

3.2 Montaje experimental

En base a los resultados del modelo con el agua tipo 2 se realizó un diseño y una posterior implementación experimental en el laboratorio de calidad de aguas Gabriela Castillo ubicado en el Depto. de Ing. Civil de la FCFM. El objetivo del montaje experimental es comparar los resultados de este con los del modelo con el agua tipo 2 y así evaluar si el modelo representa lo que ocurre en experimentalmente.

El montaje experimental se divide en dos fases, en la fase preliminar se midió el pH en función del tiempo, para analizar la disolución de caliza. En la fase 2 se también se registró el pH y adicionalmente se midió concentración de hierro, para estudiar la formación de hidróxidos, sulfato para analizar la formación de fases sólidas que lo involucren, calcio disuelto, para analizar la implicancia de la disolución de caliza en su concentración y otros parámetros de calidad del agua como oxígeno disuelto y potencial redox, para estudiar las condiciones ambientales de los experimentos, cabe destacar que todos los parámetros se midieron en función del tiempo, esto para comparar los valores con los resultados de las simulaciones del modelo. Los reactores son tipo batch, con agua ácida tipo 2 y sustrato piedra caliza.

3.2.1. Agua sintética

El agua ácida utilizada se preparó usando agua potable más la adición de los siguientes reactivos químicos de grado analítico:

- Sulfato de magnesio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),
- Cloruro de sodio (NaCl),
- Sulfato de aluminio octadecahidratado ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$),
- Cloruro de potasio (KCl),
- Sulfato de zinc heptahidratado ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),
- Sulfato de manganeso hidratado ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$),
- Sulfato de plomo (PbSO_4),
- Cloruro de calcio (CaCl_2),
- Cloruro de hierro (FeCl_3),
- Sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$),
- Ácido bórico (H_3BO_3),
- Solución de arsénico 1 gr/l,
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4).

Para definir la masa de cada reactivo se adoptó la receta utilizada en el estudio de Jaque (2017), donde con el programa PHREEQC calculó la masa requerida de cada reactivo para preparar un agua representativa del río Azufre. En la Tabla 6 se presentan las concentraciones objetivo del agua ácida según la receta.

Se preparó un total de 5 litros de agua ácida, la cual se almacenó refrigerada en un contenedor de plástico durante el periodo en que realizaron las fases experimentales.

3.2.2. Sustrato

La caliza utilizada corresponde a piedra caliza de Guarello, proveniente de la isla Guarello ubicada en la XII Región de Magallanes y Antártica Chilena. La Tabla 7 presenta las características de ésta.

Tabla 7: Composición química de la caliza utilizada. Fuente:(Jaque, 2017).

Componente	Porcentaje másico [%]
CaCO ₃	94 – 98
SiO ₂	0,4 – 1
Fe ₂ O ₃	0,1 – 1
MgO o MgCO ₃	0 – 0,1

El material es relativamente homogéneo, ya que aproximadamente el 60% del suelo tiene un diámetro entre 2-3 mm y los más grandes no superan los 5 mm de diámetro. El área superficial medida de la piedra caliza corresponde a 380.000 cm²/mol valor estimado con el método BET (Brunauer et al., 1938) en el Departamento de Química y Biotecnología de la Universidad de Chile reportado por Henry (2015). Para más detalle referirse a los estudios de Henry (2015) o Jaque (2017).

3.2.3. Reactores batch, muestreo y análisis

Fase preliminar

La fase preliminar consistió en medir pH y temperatura de forma continua en un reactor batch en triplicado con agua ácida y piedra caliza.

Los reactores corresponden a botellas de plástico de 250 ml a los cuales se les agregó un volumen de 240 ml de agua ácida, 1,5 gramos de piedra caliza y se mantuvieron en agitación magnética durante aproximadamente 20 horas. Inicialmente y luego cada 30 min se registró pH y temperatura. Para no alterar las muestras en cada medición se utilizó 1 equipo fijo por reactor, los dispositivos utilizados se enuncian a continuación y se muestran en la Figura 9.

- Multiparámetro HANNA con sondas de temperatura y sonda epoxi para pH
- Multiparámetro Eijkelkamp con sonda de temperatura y sonda epoxi para pH
- Multiparámetro HACH HQ40D con sonda de pH
- 3 agitadores magnéticos



Figura 9: Montaje experimental fase preliminar, de izquierda a derecha se presentan los equipos pHmetro HANNA (1), multiparámetro Eijkelkamp (2) y multiparámetro HACH (3).

Fase 2

Esta fase consiste en medir diferentes parámetros de calidad del agua tales como pH, potencial redox y oxígeno disuelto en función del tiempo, también concentraciones de elementos y compuestos como hierro, calcio y sulfato en función del tiempo.

Para tomar muestras a lo largo del tiempo se utilizaron 5 reactores en triplicado, los cuales luego de cada muestreo se iban descartando, los reactores tenían las mismas características de los de la primera fase (0,24 litros de agua ácida y 1,5 gramos de piedra caliza). La diferencia con la fase anterior radica en que se utilizó el equipo agitador-incubador Zhicheng serie ZHWY-200 de agitación magnética, el cual permite mantener agitación y temperatura constantes e igual para cada reactor, la temperatura programada fue 25°C. En la Figura 10 se muestra el montaje experimental de la fase 2.



Figura 10: Agitador magnético con 5 reactores batch en triplicado.

Cada 2 horas se tomó un reactor (triplicado) al cual se le midió pH, oxígeno disuelto, potencial redox y temperatura con el multipárametro HACH HQ40D conectado a la sonda de pH, oxígeno disuelto y potencial redox, respectivamente.

Para medir concentraciones de hierro, sulfato, dureza cálcica y calcio se tomaron muestras del sobrenadante de cada reactor las cuales fueron filtradas con filtros con tamaño de poros 0,45 μm . Para medir la concentración de arsénico se tomaron muestras de 15 mililitros, filtradas y acidificadas con HNO_3 , posteriormente almacenadas tubos falcon a 4°C.

La concentración de hierro disuelto se midió con el espectrofotómetro marca HACH DR5000, usando el método 8008 del manual del equipo adaptado APHA (2012) y aprobado por la USEPA. El rango de medición con este método es de 0,02 a 3 mg/l de hierro total, debido a esto cuando la concentración de hierro excedía los 3 mg/l la muestra fue diluida.

La concentración de sulfato se midió con el equipo Espectrofotómetro marca HACH DR5000, usando el método 8051 del manual del equipo adaptado del APHA (2012) y aprobado por la USEPA. El rango de medición con este método es de 2 a 70 mg/l de sulfato, debido a esto cuando la concentración de sulfato excedía 70 mg/l la muestra fue diluida.

La concentración de calcio se obtuvo a partir de la dureza cálcica, la cual se midió mediante titulación con EDTA e indicador murexida (purpurato de amonio) según las indicaciones del método 3500-Ca B *EDTA Titrimetric Method* (APHA, 2012). En este caso también se optó por diluir algunas muestras al 50%, ya que en caso contrario se debía usar bastante cantidad de titulante.

Con el fin de estudiar la disolución de caliza (aumento de calcio en solución) y además comparar con la medición de calcio obtenido a partir de la dureza cálcica, se estimó el calcio disuelto mediante balance de masa y relaciones estequiométricas. El procedimiento consistió en

obtener la masa de caliza disuelta calculando la diferencia entre la masa de caliza inicial (1,5 gramos) y la masa de caliza seca remanente en el reactor al finalizar el experimento. Luego a esta masa se le restó la masa de hierro precipitado la cual se obtuvo con la diferencia entre el hierro disuelto medido, el peso molecular del hierro y del hidróxido de hierro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Luego con el peso molecular del calcio y mediante relación de moles se llega al valor del calcio en solución (calcio estimado).

Lamentablemente el arsénico disuelto en función del tiempo no se logró medir en la fase experimental, ya que no se contaba con los recursos disponibles. Se optó por un método alternativo, pero este no entregó resultados confiables.

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1 Modelo agua tipo 1

A continuación, se muestran los resultados de la primera simulación del modelo, es decir, con el agua tipo 1 y las condiciones de los experimentos batch de Henry (2015). El valor de área superficial de caliza utilizado se obtuvo a partir del ajuste de la simulación a los resultados experimentales de pH en función del tiempo reportados por Henry (2015), esto se realizó con el programa PHREEPLOT basado en la metodología de mínimos cuadrados en funciones no lineales. Luego de la simulación el área superficial de caliza que mejor se ajusta corresponde a $1.470 \text{ cm}^2/\text{mol}$. La relación de moles entre hierro y arsénico también se obtuvo a partir de un ajuste con los datos de arsénico en función del tiempo reportados por Henry (2015), el valor As:Fe corresponde a 0,0615.

En la Figura 11, Figura 12 y Figura 13 se presentan los resultados de pH, porcentaje de remoción de hierro y de arsénico en función del tiempo, respectivamente. El modelo se simula en 42 horas, tiempo de contacto total de los experimentos de Henry (2015). Para facilitar la comparación en los gráficos se muestran los resultados de la simulación (modelo con agua tipo 1) y los reportados en los experimentos de Henry (2015).

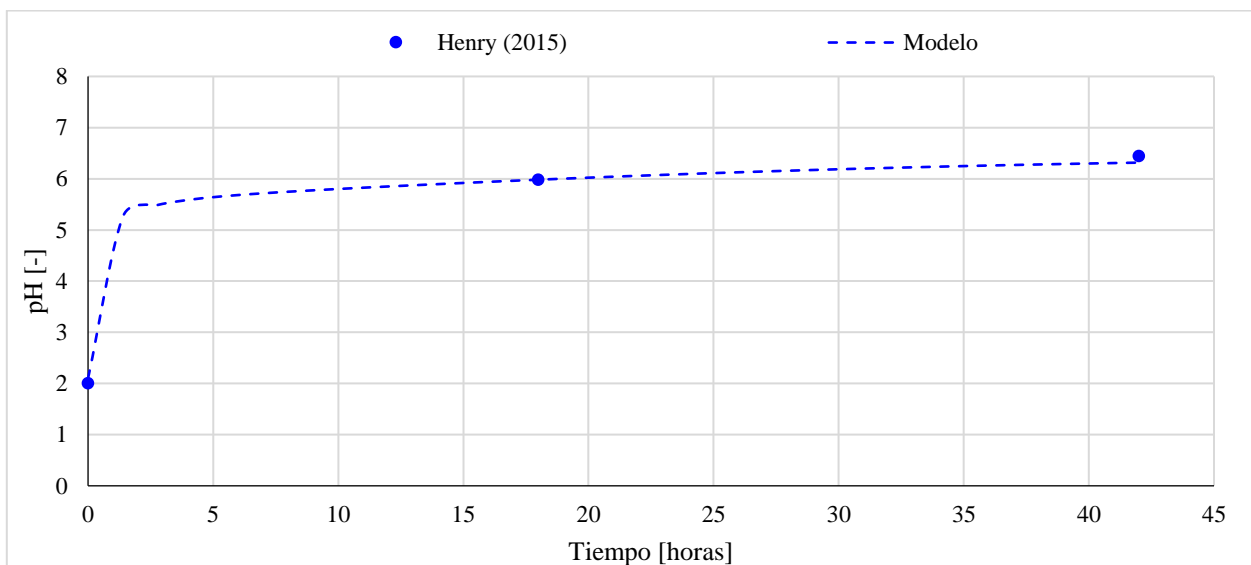


Figura 11: pH en función del tiempo, resultados simulación modelo con agua tipo 1 y experimentales de Henry (2015).

De la Figura 11 se puede observar que en ambos resultados (del modelo y los experimentales) sucede lo esperado, a medida que pasa el tiempo aumenta el pH producto de la disolución de la piedra caliza (Plummer et al., 1978). Lamentablemente, Henry (2015) realizó sólo tres mediciones

de pH, por ende, la forma de la curva experimental no se logra observar, por lo que no es posible compararla con la forma de la curva del modelo, en especial en el primer tramo.

Al analizar los resultados de la predicción del modelo se observa que al comienzo del tiempo de simulación o contacto el pH aumenta rápido, en 1,5 horas aumenta en 3 unidades, luego el incremento de pH es más lento que en un inicio y aumenta en 1 unidad después de 40 horas aproximadamente llegando a 6,3 luego del tiempo total de simulación. Resultados similares presentan Appelo & Postma (2005) en su modelo de cinética de disolución de calcita donde se observa que el pH aumenta 2 unidades en aproximadamente 1,5 horas, luego aumenta lentamente una unidad y se estabiliza en un pH cercano al neutro.

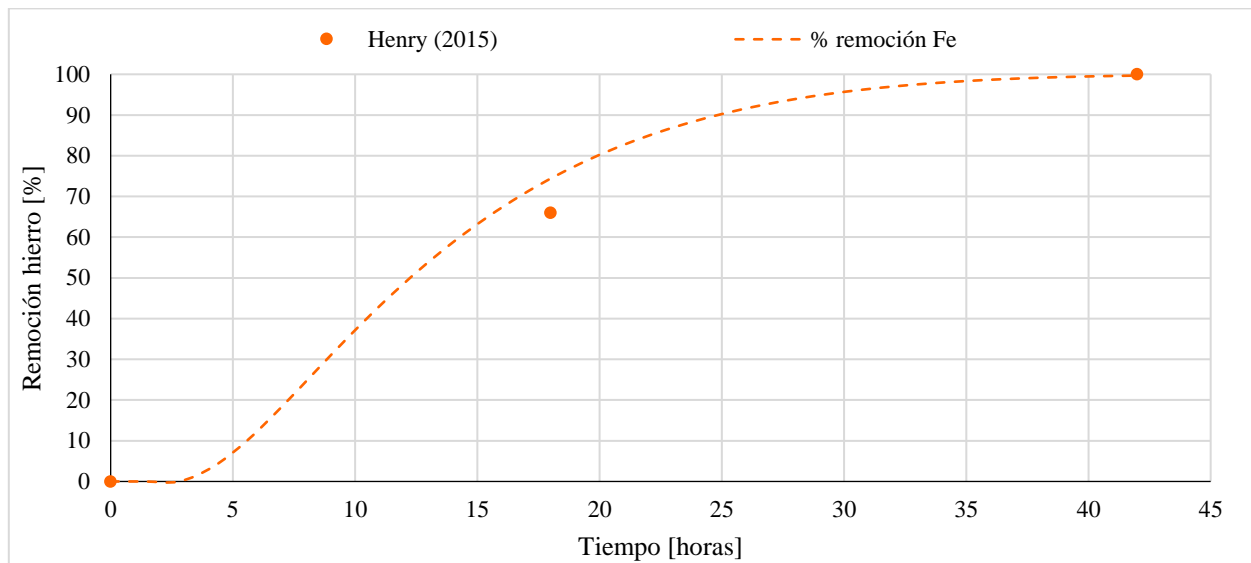


Figura 12: Remoción de hierro en función del tiempo, resultados simulación modelo con agua tipo 1 y experimentales de Henry (2015).

El aumento de pH genera un ambiente propicio para la oxidación de Fe^{+2} a Fe^{+3} y posterior formación de fases sólidas de hierro. En la Figura 12 se observa que la remoción aumenta a lo largo del tiempo, al comparar los resultados experimentales y del modelo se aprecia que muestran esta tendencia. Existen diferencias de 0% y 9% de remoción de hierro entre ambos resultados (experimentales y del modelo) para un mismo tiempo y se llega a remociones del ~99% en 42 horas.

Los resultados de los modelos de Lee et al. (2002) y Wu et al. (2009) indican que a pH mayor a 4 (aproximadamente) el índice de saturación de hidróxido de hierro es positivo, por ende en condiciones de equilibrio tiende a precipitar (comienza la remoción). En este trabajo se observó que durante las primeras 3 horas la remoción de hierro predicha por el modelo permanece constante en 0%, luego de este periodo, cuando la solución alcanza pH 5,3 la remoción de hierro disuelto comienza a aumentar gradualmente.

En los resultados experimentales de Burgos et al. (2012) (remoción de hierro en función del pH), la remoción de hierro comienza luego de alcanzar aproximadamente pH 4,5, por su parte Seo et al. (2017) presenta mayor cantidad de remoción de hierro en el rango de pH 5,5 - 7,5. Lamentablemente, Henry (2015) realizó sólo tres mediciones de hierro disuelto, por ende, no es posible observar el pH al cual comienza la remoción.

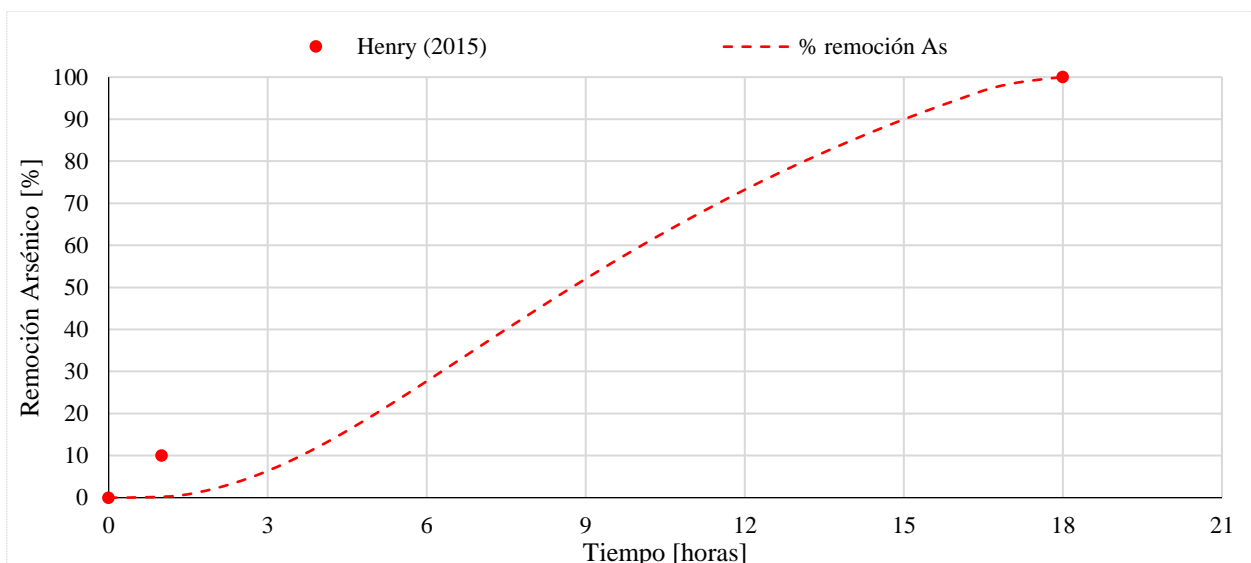


Figura 13: Remoción de arsénico en función del tiempo, resultados simulación modelo con agua tipo 1 y experimentales de Henry (2015).

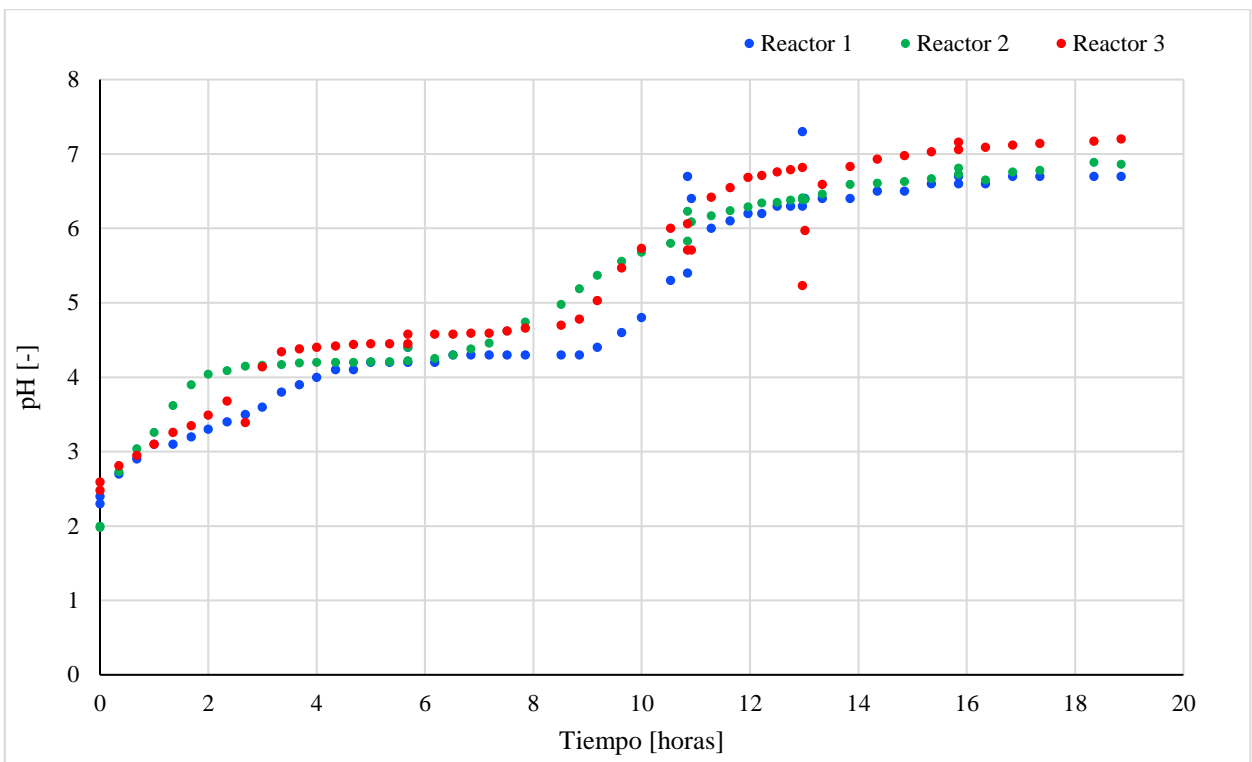
La remoción de arsénico se asoció a la sorción y/o coprecipitación con hidróxidos de hierro. En la Figura 13 se observa que, al comparar ambos resultados (experimentales y del modelo) la remoción aumenta a lo largo del tiempo y se llegó a remoción de ~99% en 18 horas

Como se mencionó anteriormente el modelo consideró una relación As:Fe equivalente a 0,0615, en sus resultados experimentales Tonkin et al. (2002) plantean relación de 3%, es decir, la mitad de lo planteado por este trabajo, pero dentro del mismo orden de magnitud.

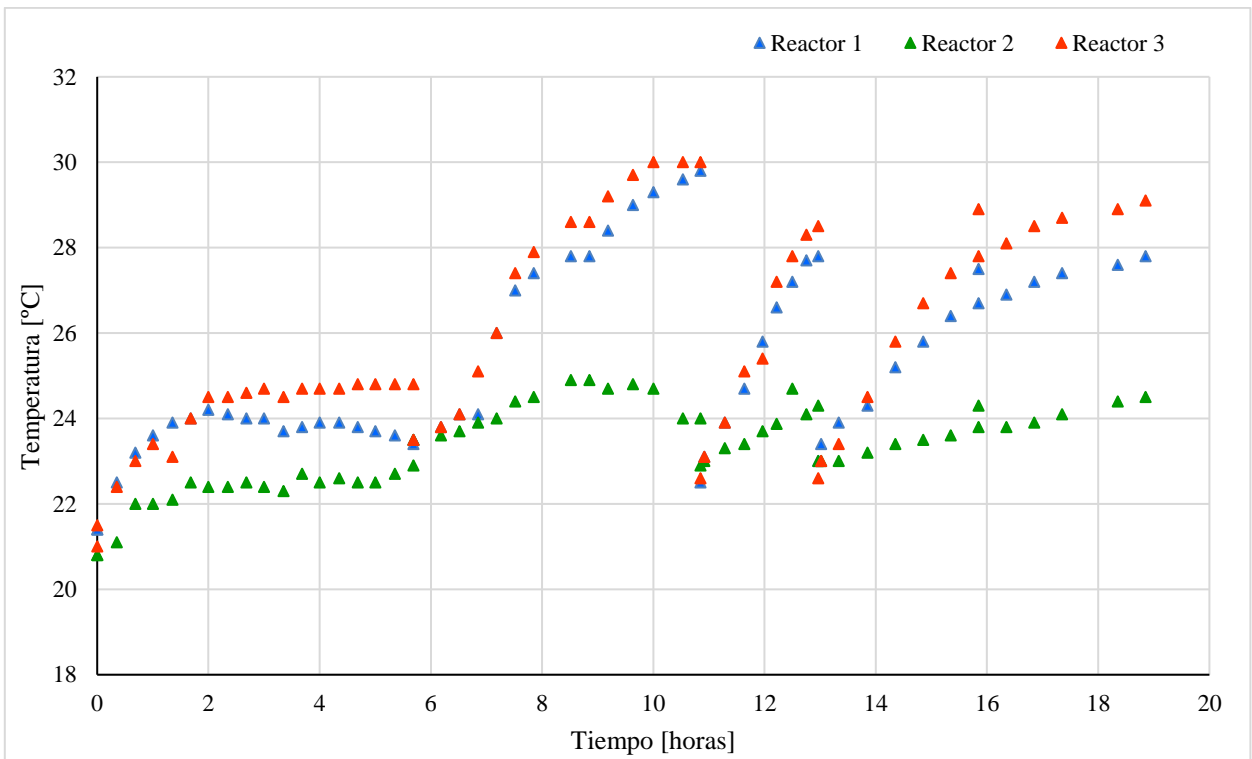
Cabe destacar que las escalas de tiempo (eje x) en la Figura 12 y Figura 13 son diferentes, ya que la remoción de arsénico demora menos tiempo que la del hierro, por ende, el modelo se simuló por un tiempo menor. Esto se debe a que la concentración de arsénico en el agua inicial es 30 veces menor que la de hierro.

4.2 Experimentales fase preliminar

A continuación, se muestra los resultados de la primera fase experimental, donde solamente se midió pH y temperatura en cada reactor a lo largo del tiempo. La Figura 14 (a) presenta la curva de pH a lo largo del tiempo. En la Figura 14 (b) se observa la temperatura registrada en cada medición de pH de cada reactor a lo largo del tiempo. Cabe destacar que la experiencia se realizó en 3 etapas, durante la noche se detuvo la agitación y se continuó al día siguiente hasta completar aproximadamente 20 horas.



(a)



(b)

Figura 14: Resultados experimentales fase preliminar, registro de pH (a) y temperatura (b) en cada reactor a lo largo del tiempo.

De los resultados se aprecia que al final del tiempo de contacto con piedra caliza el pH tiende a estabilizarse en torno al neutro (~ 7), ya que a medida que pasan las horas la calcita (CaCO_3), componente principal de la piedra caliza (Tabla 7), se disuelve y libera carbonatos que capturan protones, lo cual aumenta el pH de la solución como se presentó en el Capítulo 2 (Appelo & Postma, 2005). En los resultados experimentales de Genty et al. (2012) de disolución de caliza en función del tiempo se observa un comportamiento similar, pero el pH se estabiliza en torno a 5,8 aproximadamente, esto se debe a las diferencias en las condiciones físicas y químicas del experimento (tamaño de grano, agitación, temperatura, calidad del agua, entre otras).

La diferencia entre el pH de los tres reactores se debe a factores que influyeron en el experimento, en primer lugar desde un inicio las lecturas de los tres pH-metros fueron diferentes entre sí: al medir en el agua inicial el pH-metro HANNA (reactor 1) registra un valor de 2,3 unidades, el multiparámetro Eijkelkamp (reactor 2) marca pH igual a 1,98 mientras que el multiparámetro HACH (reactor 3) lee pH 2,48, la diferencia en las mediciones se asoció a los errores sistemáticos que tiene cada equipo. Otro factor que influyó en la diferencia de los resultados es que los 3 agitadores no eran iguales, dos de ellos se calentaron, esto generó que los reactores 1 y 3 registraran aumentos de temperatura desde 21°C a 30°C , mientras la temperatura del reactor 2 fluctuaba entre 21°C y 23°C , esto toma relevancia, ya que el pH depende de la temperatura. El último factor que provoca diferencia en las mediciones es que, al ser distintos, los agitadores no hicieron girar el magneto con las mismas revoluciones, lo cual influyó en la disolución de la calcita y tuvo como consecuencia diferentes aumentos de pH en cada reactor. A pesar de los factores mencionados anteriormente, los resultados permiten tener una noción de la tendencia de como varía el pH en función del tiempo en reactores con agua ácida y piedra caliza como sustrato.

En base a los resultados anteriores se diseñó la segunda fase experimental, donde se utilizó un agitador mecánico en reemplazo del magnético para evitar alteraciones dentro de los reactores, mantener agitación y temperatura constantes e iguales para cada reactor.

4.3 Modelo agua tipo 2 y experimentales fase 2

En esta sección se presenta los resultados experimentales de la segunda fase y la correspondiente simulación del modelo (agua tipo 2). Para facilitar la comparación, en cada gráfico se muestran ambos resultados, los del modelo corresponden a la línea punteada, los experimentales se muestran con marcadores y su respectiva barra de error, la cual representa el valor mínimo/máximo medido en cada triplicado

Los resultados corresponden a la simulación con un área superficial de caliza de $93,5 \text{ cm}^2/\text{mol}$, valor entregado por el programa PHREEPLOT que mejor se ajustó a los resultados experimentales de la fase 2. El valor presentado en la sección 3.2.2 de área superficial de caliza medido es bastante mayor comparado al obtenido del ajuste, corresponde a $380.000 \text{ cm}^2/\text{mol}$, es decir, 3 órdenes de magnitud mayor. Genty et al. (2012) presenta resultados de área superficial estimada similares al obtenido por el ajuste, los valores reportados por este estudio corresponden a $1.200 \text{ cm}^2/\text{mol}$ (caliza fina), $85 \text{ cm}^2/\text{mol}$ (caliza intermedia) y $45 \text{ cm}^2/\text{mol}$ (caliza gruesa).

4.3.1 Hierro disuelto y pH

La Figura 15 presenta los resultados de porcentaje de remoción de hierro (eje principal) y pH (eje secundario) en función del tiempo. La línea continua corresponde a los resultados de la segunda fase experimental y la línea punteada muestra los resultados del modelo con el agua tipo 2. El hierro disuelto inicial en ambos casos corresponde a 56 [mg/l].

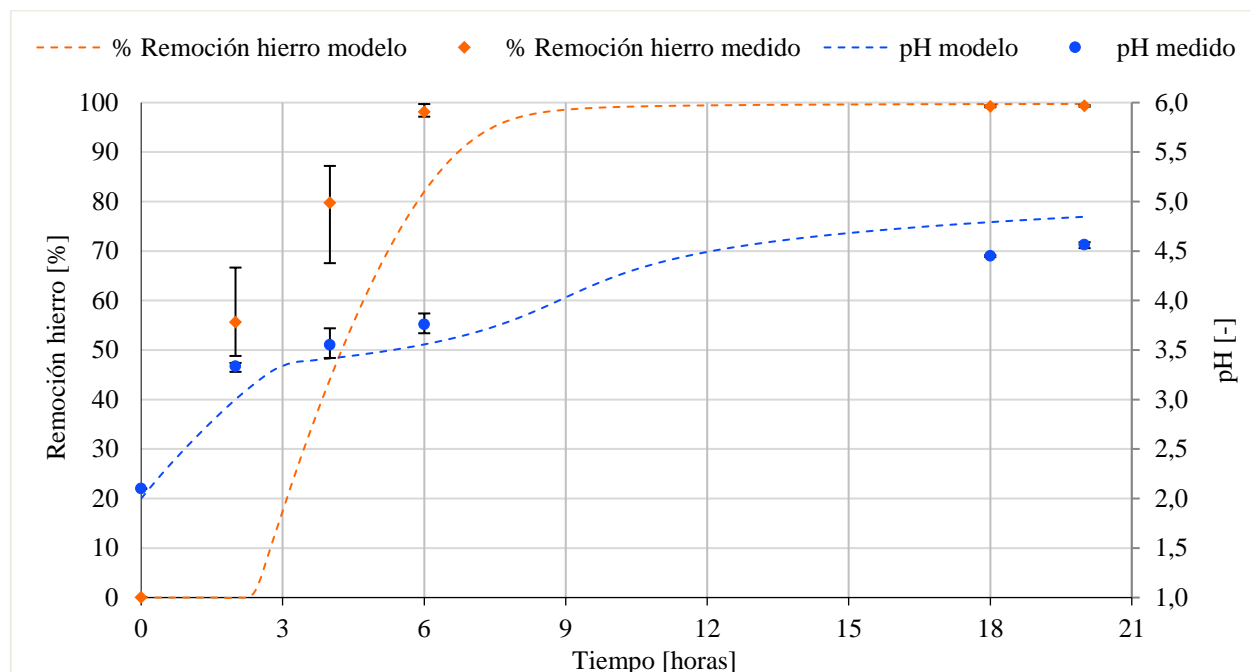


Figura 15: Resultados experimentales y del modelo agua tipo 2, curvas de pH y hierro promedio en función del tiempo.

A partir de los resultados del gráfico nuevamente se observa que la disolución de la piedra caliza aumenta el pH de la solución, lo cual propicia el ambiente para la formación de fases sólidas de hierro las cuales precipitan y como consecuencia disminuye el hierro en solución.

De los resultados experimentales de la fase 2 se puede observar que el pH tiende a 4,6 luego del tiempo de contacto (20 horas), este valor es menor en 2,7 unidades de pH al que se llegó en la fase preliminar y ~1 unidad menor al observado por Genty et al. (2012) en sus experimentos batch de cinética de disolución de calcita. La diferencia con el estudio de Genty et al. (2012) se debe a distintos factores, dentro de los que se encuentran tipo de caliza utilizada, agitación, temperatura, calidad del agua inicial, entre otros. La diferencia con la fase preliminar se explica, principalmente, por el tipo de agitación al que fue sometido el reactor, debido a que la agitación magnética afecta las condiciones dentro del reactor, ya que el imán impacta a la caliza lo que tiende a aumentar su disolución.

De los resultados experimentales del gráfico, también se puede observar que en menos de 3 horas el hierro alcanza un 50% de remoción y que luego de 6 horas llega a una remoción del 99,4%. Las diferencias entre el valor de hierro máximo/mínimo y el promedio (barras de error) se deben a que, si bien las condiciones de cada reactor eran similares, dentro de cada reactor podrían existir diferencias en la agitación, temperatura y/o en las condiciones de la piedra caliza inicial (granulometría) (Genty et al., 2012).

Los resultados experimentales del estudio de Sartz et al. 2016 presentan el inicio, el 50% y 100% de la remoción de hierro a pH 3, 4 y 4,8 respectivamente. Por su parte en el estudio de Guerra et al. (2016a) se presenta la disminución del 80% del hierro disuelto en el rango de pH de 3 a 4. Los resultados experimentales de este trabajo indican que el 50% y 100% de la remoción de hierro se alcanza a pH 3,4 y 3,7 respectivamente, el pH en que inicia la remoción no es posible observar debido a la cantidad de datos y delta de tiempo en que se midieron. Las discrepancias con los otros estudios se deben principalmente a las condiciones de los experimentos (calidad del agua inicial, tipo de sustrato o experimento).

Los resultados del modelo indican que al finalizar el tiempo de contacto (20 horas) el pH tiende a 4,9. Cabe destacar que entre las 3 y 9 horas la forma de la curva de pH tiene una atenuación, esto es producto de que la formación de los hidróxidos de hierro disminuye el pH (Karapinar, 2016). Durante las primeras 2 horas el porcentaje de remoción de hierro permanece constante en 0%, luego de este periodo la solución alcanza pH 3,3 y el porcentaje de remoción comienza a aumentar gradualmente hasta que después de 9 horas tiende al 99%. En los resultados del modelo de concentración de hierro en función del pH presentes en el estudio de Cravotta et al. (2015), también se observa concentración de hierro constante hasta que se alcanza $\text{pH} > 4$, aproximadamente.

Al comparar los resultados experimentales y del modelo se observa ambos siguen las mismas tendencias en pH como también en el porcentaje de remoción de hierro. Debido al ajuste realizado en el caso de pH se tiene leves diferencias entre los valores experimentales y del modelo de 0,3 unidades máximo, en el porcentaje de remoción de hierro las diferencias van desde 0% a 50%, esto se debe a factores físicos que se explican a continuación. En primer lugar, el modelo geoquímico usado no considera condiciones físicas como la agitación o la granulometría de la piedra caliza, tampoco que los hidróxidos de hierro (sólidos) se depositan sobre la pieza caliza y disminuyen el área superficial efectiva de esta, lo cual que provoca menor solubilidad, por ende, el aumento de pH es más lento y menor. También es importante mencionar que los valores de tasa de formación de hidróxidos de hierro y área superficial inicial de estos se obtienen de la literatura, por lo que estos valores podrían variar según las características de cada experimento. Otro aspecto a destacar que explica las diferencias obtenidas en los resultados de remoción de hierro -experimentales y del modelo- es que el modelo sólo consideró la formación de una fase sólida de hierro, correspondiente a hidróxido de hierro amorfo ($\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$), pero en el sistema también es factible la formación de otras fases de hierro como la schwertmannita ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)$), jarosita ($\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$) y goetita (FeOOH) (Bigham et al., 1996; Champan et al., 1983; Cornell & Schwertmann, 2003; Sartz et al., 2016; Tonkin et al., 2002; Wu et al., 2009).

Un aspecto importante para destacar es que el modelo muestra que la formación de hidróxidos de hierro disminuye el pH, producto de la captura de hidroxilos (Genty et al., 2012; Karapinar, 2016). En la Figura 16 se presentan dos simulaciones de disolución de calcita en agua ácida, la primera considera la formación de hidróxidos de hierro y la segunda no, al comparar ambas curvas, en el intervalo de tiempo 3 a 9 horas, se logra apreciar la atenuación del pH cuando se forman los hidróxidos, en caso que haya mucha formación de hidroxilos (alta concentración de hierro inicial) y dependiendo del tiempo de contacto esto podría tener implicancias en el pH final del agua en un sistema de tratamiento, este podría ser menor a lo esperado.

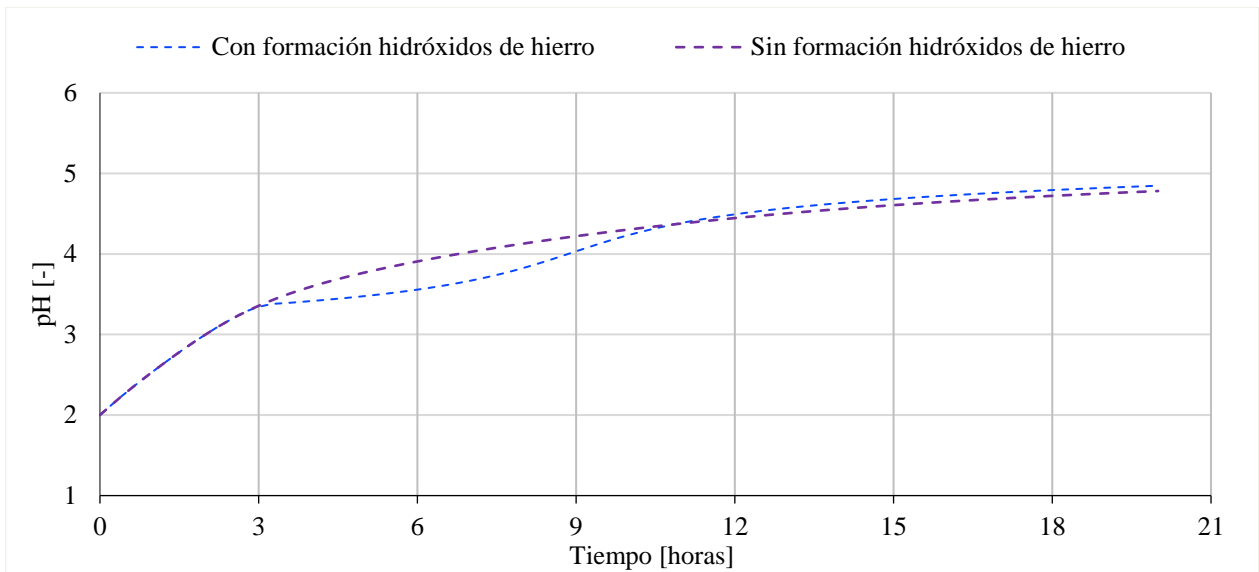


Figura 16: Simulación de disolución de calcita considerando y no considerando la formación de hidróxidos.

4.3.2 Calcio disuelto

La Figura 17 presenta el calcio disuelto en función del tiempo. Se muestran los valores de calcio disuelto medido en la titulación con EDTA, de calcio disuelto estimado a partir de la diferencia entre masa inicial y final de piedra caliza y los resultados de calcio disuelto que entrega el modelo (línea punteada).

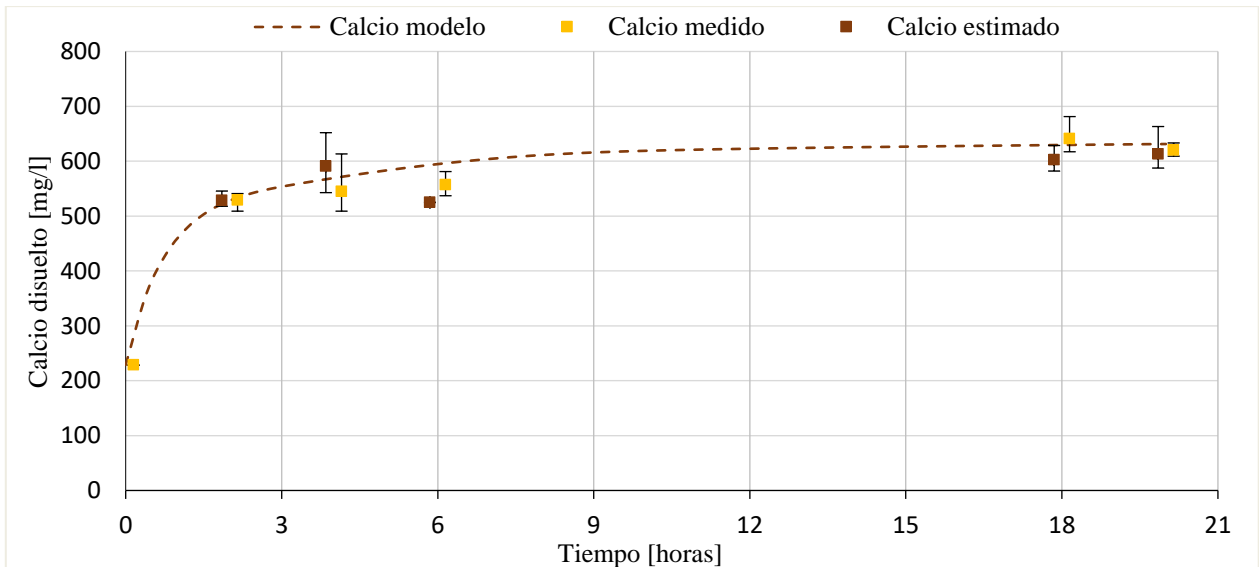


Figura 17: Calcio disuelto en función del tiempo de acuerdo con los resultados experimentales y del modelo agua tipo 2

La Figura 17 muestra que en un inicio la concentración de calcio disuelto aumenta en más de 2 veces su concentración inicial y comienza a ser constante luego de 15 horas aproximadamente. En sus resultados experimentales Genty et al. (2012) presentan un aumento promedio en la concentración de calcio inicial de ~300 mg/l, valor similar a los resultados experimentales de

aumento de calcio en solución de este estudio (~350 mg/l de calcio disuelto). El aumento en la concentración calcio disuelto es producto de la disolución de la calcita y liberación de Ca^{+2} a la solución, como se mostró en el Capítulo 2, específicamente en la ecuación (3). La estabilización en torno a un valor se debe a que luego de cierto tiempo se agota el calcio disponible para disolución o se comienza a sobresaturar la solución, en el modelo de ejemplo planteado por Appelo & Postma (2005) se observa una tendencia similar a la de este trabajo, es decir, aumento de calcio disuelto en función del tiempo.

Al comparar el valor de calcio disuelto estimado con el medido se observa que siguen la misma tendencia y la difieren en máximo 30 mg/l, la diferencia se debe a que en la metodología de cálculo del calcio se hicieron simplificaciones y se consideró que $\text{Fe}(\text{OH})_3$ es la única especie que precipita, por ende se calcula la masa sólo considerando el peso molecular del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y no de otras especies que pueden precipitar como schwertmannita, jarosita y goetita, mencionadas en la sección 4.3.1.

Los resultados que entrega el modelo siguen la misma tendencia que los resultados experimentales, en un comienzo existen diferencias mayores en las concentraciones del modelo y las medidas, pero luego del tiempo de contacto los valores tienden a aproximadamente 620 mg/l de calcio disuelto, en los tres casos. Se observa que en la mayoría del tiempo de simulación la concentración de calcio del modelo fue mayor a la medida y calculada, esto se podría explicar por los mismos factores que se analizaron en el caso del pH, es decir, el modelo no considera condiciones físicas como la agitación o la granulometría, tampoco la disminución en la solubilidad de la calcita o la formación de fases de calcio sólidas como yeso (CaSO_4) o minerales de arseniato o calcio.

4.3.3 Sulfato

La Figura 18 presenta el sulfato medido y del modelo en función del tiempo.

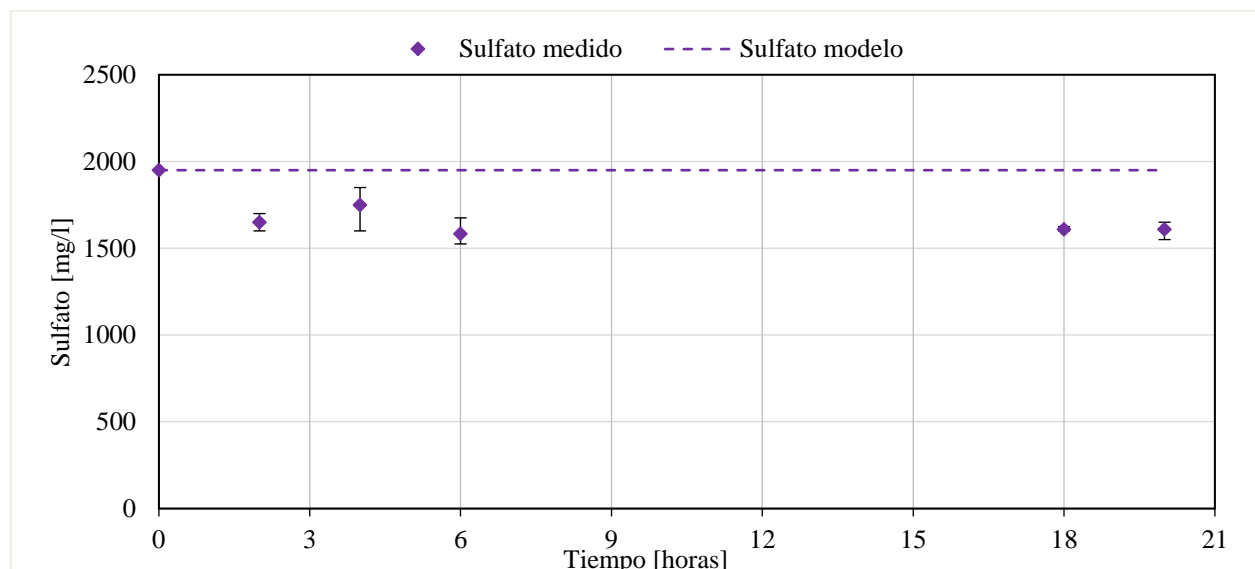


Figura 18: Sulfato en función del tiempo de acuerdo con los resultados experimentales y del modelo agua tipo 2.

En el gráfico se observa que en un comienzo la concentración de sulfato medido disminuye aproximadamente en 300 mg/l y luego se mantiene constante en 1600 mg/l. De esto es posible inferir que se formaron fases sólidas de sulfato como schwertmannita ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)$) o jarosita-

Pb ($\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$) o fue sorbido por los hidróxidos de hierro (Ball & Nordstrom, 1991; Bigham et al., 1996; Champan et al., 1983; Wu et al., 2009).

El valor de sulfato disuelto según el modelo se mantiene constante a lo largo del tiempo de simulación, ya que en el modelo no se incorporó equilibrio químico o cinéticas de precipitación de especies de sulfato. En PHREEQC se obtuvieron los valores del índice de saturación de todas las fases sólidas (presentes en la base de datos) a lo largo del tiempo, al hacer un análisis de los valores de los SI del yeso y la anhidrita (CaSO_4), se observa que los valores son ~ 0 en ambos casos a lo largo de todo el tiempo, esto indica que el CaSO_4 se encuentra en equilibrio, por lo que según el modelo la precipitación de estas especies de sulfato no sería la razón de la disminución de sulfato a lo largo del tiempo. Según los estudios de Bigham et al. (1996) y Champan et al. (1983) el índice de saturación de jarosita-Pb y schwertmannita, en modelos de remediación de drenaje ácido por cambio en el pH, es positivo, por lo que, estas especies tienden a precipitar y como consecuencia disminuye el sulfato en solución. El modelo geoquímico de Wu et al. (2009) también propone la formación de schwertmannita cuando el sulfato es el anión predominante en el agua ácida a $\text{pH} < 5,5$. En base a lo anterior para representar en el modelo la disminución de sulfato en el tiempo se debe incorporar la cinética de precipitación de schwertmannita y jarosita-Pb.

4.3.4 Arsénico disuelto

A continuación en la Figura 19, se presentan los resultados del modelo para el arsénico en función del tiempo.

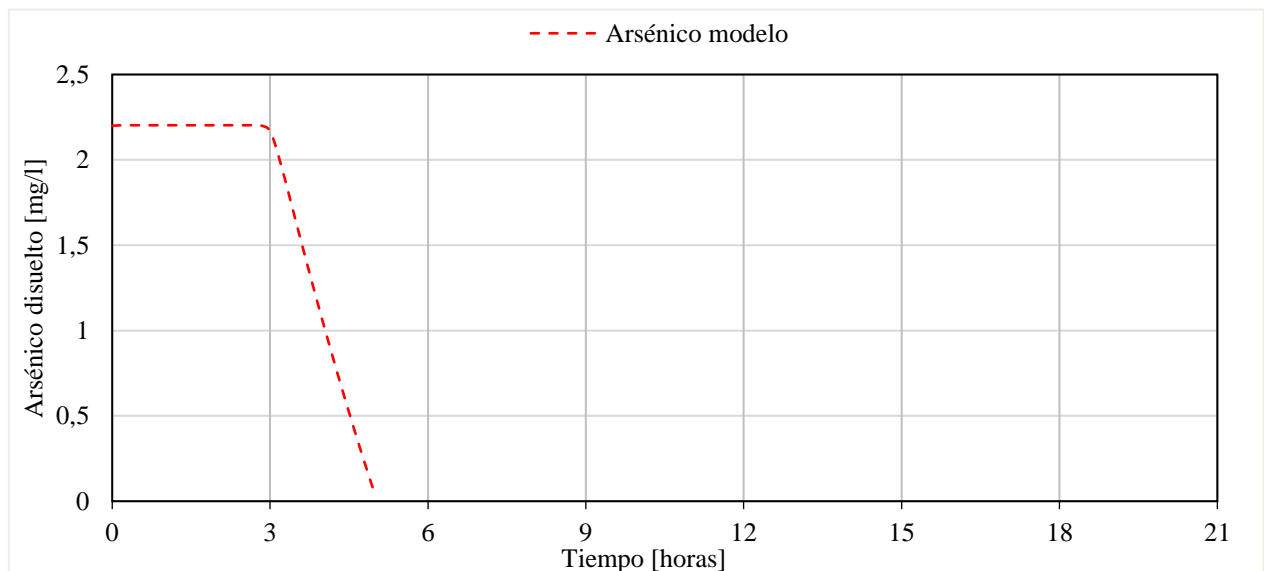


Figura 19: Arsénico disuelto en función del tiempo de acuerdo con los resultados del modelo agua tipo 2.

En la Figura 19 se puede ver que la concentración de arsénico se mantiene constante durante las primeras 3 horas y luego comienza a decaer. Esto producto del tiempo que demora el aumento de pH y la formación de los primeros hidróxidos de hierro, con los que el arsénico coprecipita y/o es sorbido. Los resultados experimentales de Guerra et al. (2016), de arsénico particulado y suspendido en función del pH, presentan el inicio de la remoción de arsénico luego de que la solución alcanzó $\text{pH} \sim 3$, lo cual es similar a lo que predice el modelo de este trabajo, ya que luego de 3 horas la solución llega a $\text{pH} 3,3$ y comienza la remoción. Por otra parte Giles et al. (2011)

plantean la remoción de arsénico no solamente por coprecipitación y adsorción en oxihidróxidos de hierro (como se modelo en este trabajo), sino que también en fases sólidas de aluminio como gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

Como se indicó en el Capítulo 3.2 del arsénico experimental en función del tiempo no se tiene resultados.

4.3.5 Oxígeno disuelto y potencial redox

Las Figura 20 y Figura 21 muestran el oxígeno disuelto y potencial redox en función del tiempo, respectivamente. Ambos gráficos presentan los valores de cada parámetro que entrega el modelo y los medidos en laboratorio.

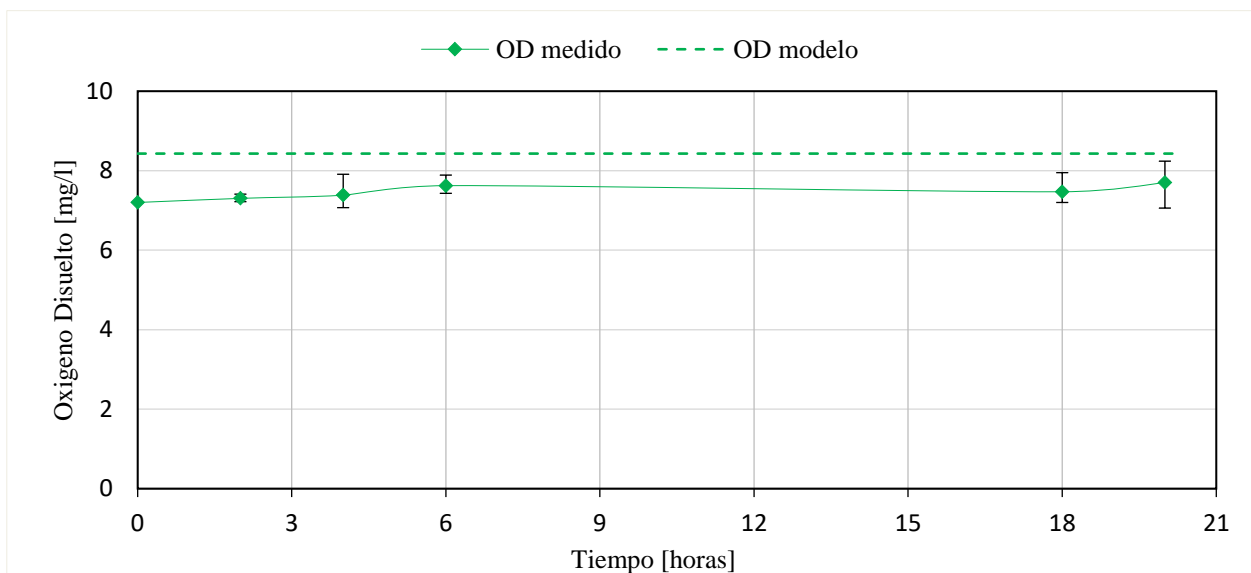


Figura 20: Oxígeno disuelto en función del tiempo de acuerdo con los resultados experimentales y del modelo agua tipo 2.

Se observa que durante las primeras 6 horas la concentración de oxígeno disuelto en los reactores aumentó de 7,2 mg/l a 8,1 mg/l. Luego decae y vuelve a aumentar. El aumento se explica por la agitación constante lo cual permite que el oxígeno gaseoso restante en el reactor luego de cerrarlo se disuelva en la solución. En el modelo el oxígeno disuelto permanece constante en 8,43 mg/l, como se simuló con reactores cerrados no considera que este entrando oxígeno en la solución. A diferencia de los estudios de Genty et al. (2012) y Henry (2015) no se observó una gran disminución en el oxígeno disuelto en función del tiempo, ya que en este trabajo el hierro inicial corresponde a Fe^{+3} , por ende no hubo requerimientos de oxígeno para oxidar el Fe^{+2} a Fe^{+3} como en los estudios anteriormente mencionados.

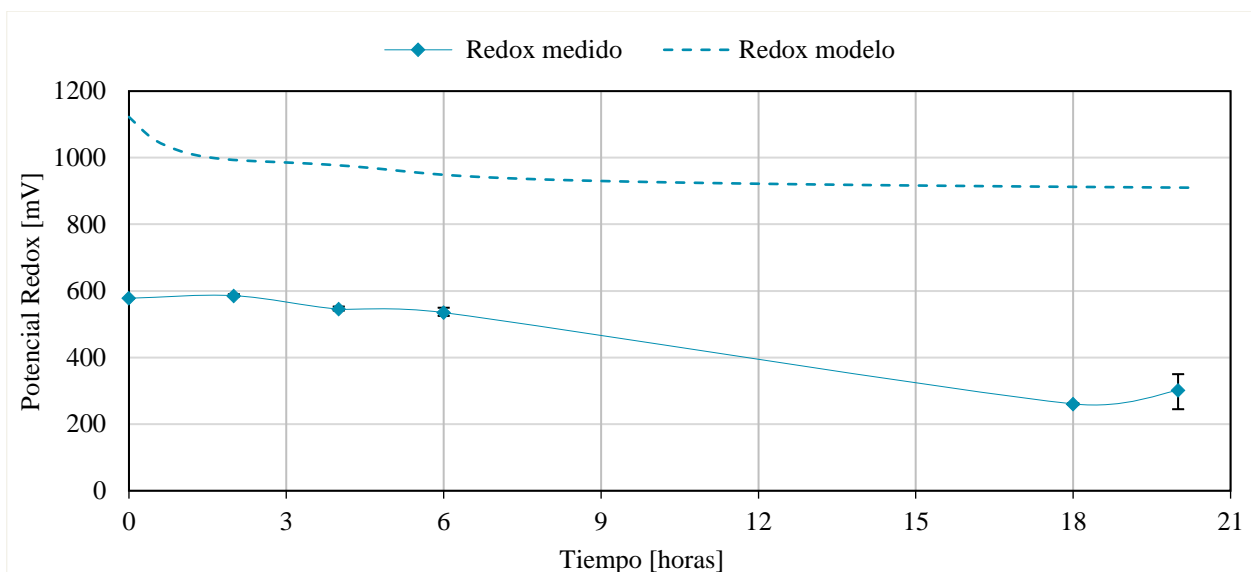


Figura 21: Potencial redox en función del tiempo de acuerdo con los resultados experimentales y del modelo agua tipo 2.

De los resultados experimentales se observa que disminuye el potencial redox del agua de ~600 mV a ~300 mV. El potencial redox positivo indica que el ambiente de los reactores es oxidante. A pesar de que los reactores estaban cerrados a lo largo de la experiencia, se infiere que el aire remanente dentro de estos luego de ser cerrados generó un ambiente oxidante. En los experimentos batch desarrollados por Henry (2015) también se observaron disminuciones en el potencial redox a lo largo del tiempo, al igual que en el estudio experimental de Grundl & Macalady (1989), la disminución se explica por el cambio en la actividad del hierro y los hidroxilos producto de la precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ (Grundl & Macalady, 1989).

Los valores de potencial redox que entrega el modelo son más del doble que los medidos, son positivos en todo el tiempo de simulación, por ende, se considera ambiente oxidante, también se observa una leve tendencia a disminuir a lo largo del tiempo, para este parámetro los resultados del modelo no tienen similitud a lo observado experimentalmente.

4.3.6 Cambios observados en la piedra caliza

Al finalizar los experimentos y analizar la piedra caliza remanente en los reactores, se observan cambios en su aspecto a lo largo del tiempo. Como consecuencia de la disolución al comparar la piedra caliza inicial (1), en (2) y (3) se observa mayor porcentaje de suelo de menor diámetro. Producto de la precipitación de hidróxidos de hierro se observó un color anaranjado en la superficie de la piedra caliza, esto tiene como consecuencia menor disponibilidad de área superficial del sustrato, lo que limita su disolución. En la Figura 22 se puede observar la coloración de la piedra caliza a lo largo del tiempo.

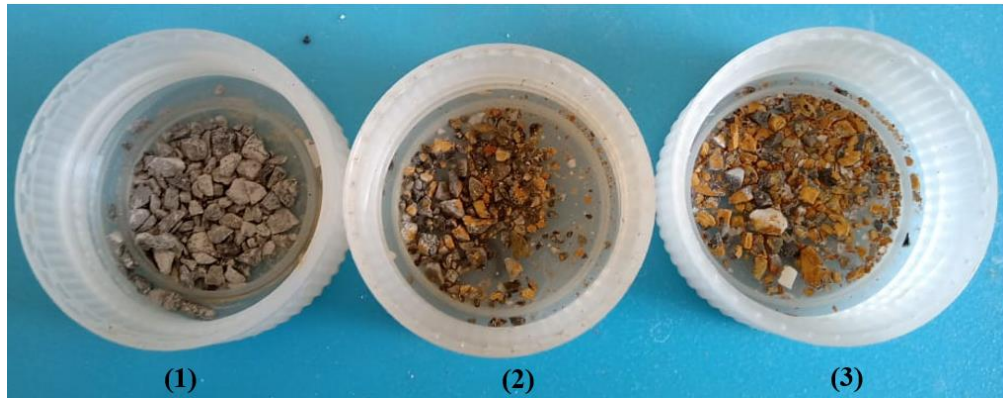


Figura 22: Cambios en piedra caliza en diferentes tiempos. El (1) corresponde a la piedra caliza inicial, el (2) a la piedra caliza luego de 2 horas y el (3) a la caliza luego de 18 horas.

4.3.7 Remoción de otros contaminantes

Las secciones anteriores se han focalizado en hierro, arsénico, calcio, sulfato y pH; contaminantes comunes y frecuentes en el agua ácida, pero en ciertos casos otros contaminantes también son relevantes, a continuación, se analizarán las rutas de remoción de otros contaminantes.

El estudio de Jaque (2017) presentó remociones para otros contaminantes, además de hierro y arsénico, como aluminio (>99%), plomo (>96%), zinc (>58%), boro (<50%) y manganeso (<50%). A pesar de no haber incorporado la remoción de estos contaminantes en el modelo usado, los índices de saturación en la salida de la simulación el modelo indica posibles rutas de remoción de los contaminantes en cuestión. A continuación en la Tabla 8, se presentan las especies con $SI > 0$ luego de un tiempo de simulación de 20 horas.

Tabla 8: Salida simulación agua tipo 2, especies que presentan índice de saturación positivo luego de 20 horas.

Phase	SI	Formula
Alunite	0,96	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$
Anglesite	~0	$PbSO_4$
Anhydrite	~0	$CaSO_4$
Basaluminite	11,35	$Al_4(OH)_{10}SO_4$
Birnessite	4,04	MnO_2
Bixbyite	3,62	Mn_2O_3
Boehmite	3,17	$AlOOH$
Diaspore	4,88	$AlOOH$
$Fe(OH)_{2,7}Cl_{0,3}$	5,83	$Fe(OH)_{2,7}Cl_{0,3}$
Gibbsite	3,65	$Al(OH)_3$
Goethite	5,89	$FeOOH$
Gypsum	~0	$CaSO_4$
Jarosite(ss)	0,54	$K_{0,77}Na_{0,03}H_{0,2}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Jarosite-K	0,39	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Jurbanite	2,01	$AlOHSO_4$
Maghemite	3,4	Fe_2O_3
Magnetite	3,33	Fe_3O_4
Manganite	1,67	$MnOOH$
Nsutite	5,08	MnO_2
Pyrolusite	6,26	MnO_2

Las especies de la Tabla 8 tienden a precipitar, ya que su índice de saturación es positivo. Al comparar los elementos de cada especie con los elementos que presentaron remociones >50% en el estudio de Jaque (2017), se observa que el aluminio forma óxidos y tiende a precipitar como $Al(OH)_{3(s)}$ o $AlOOH$, el hierro además de formar $Fe(OH)_{3(s)}$ tiende a formar otros óxidos como $FeOOH$ o Fe_2O_3 , el plomo podría tender a precipitar como $PbSO_4$ y finalmente el manganeso también tiende a formar óxidos y precipitar como MnO_2 o $MnOOH$. En el caso del zinc y boro el modelo no entrega información sobre la formación de sólidos y por tanto su remoción, esto indica que la vía de remoción de estos contaminantes podría ser sorción en los hidróxidos de hierro formados o formación de fases sólidas a mayor pH. El estudio de Lee et al. (2002) presenta altos porcentajes (>50%) de sorción de plomo y zinc a pH 4 – 5 aproximadamente (dependiendo de la calidad del agua), también presentan la formación de Fe_2O_3 , $Al(OH)_{3(s)}$, $MnOOH$, entre otras especies sólidas.

Barrera (2016), Guerra et al. (2016a) y Sartz et al. (2016) proponen la formación del hidróxido de aluminio amorfo $Al(OH)_{3(a)}$ o la Gibbsite a pH cercanos a 5 en mezcla de agua ácida con neutra y ambiente oxidante, los cuales pueden adsorber metales y metaloides como arsénico, boro, cadmio, cobalto, cobre, plomo, mercurio, entre otros (Barrera, 2016). Cabe destacar que el arseniato se absorbe mejor sobre las fases de hierro que sobre las de aluminio (Barrera, 2016), sin embargo, los hidróxidos de aluminio son más estables en ambientes de redox variables que los hidróxidos de hierro (Giles et al., 2011).

Es importante destacar que lo mencionado anteriormente es un apronte de las vías de remoción de los diferentes contaminantes, ya que lo anterior es considerando que se llega al equilibrio termodinámico y/o que las cinéticas de las reacciones son favorables para las fases sólidas de la Tabla 8.

En el caso de remoción de arsénico en el modelo se simuló la coprecipitación y sorción con hidróxidos de hierro. Al analizar los índices de saturación se observa que el MnO_2 tiende a formarse y precipitar, en base a esto y según la Figura 6 esta formación podría ser otra ruta de remoción de arsénico, ya que éste podría ser sorbido y/o precipitado con los óxidos de manganeso formados. Al analizar el índice de saturación de las fases de arseniato de calcio añadidas a la base de datos, se observa que los SI son menores a cero, esto indica que en el sistema estas fases tienden a disolver, por ende, el modelo no las considera como una ruta de remoción de arsénico.

4.4 Potencial aplicación del modelo

4.4.1 Variación en parámetros iniciales

El objetivo de esta sección es analizar cómo cambian los resultados de pH, calcio disuelto y porcentaje de remoción de hierro a lo largo del tiempo cuando varían los parámetros iniciales de entrada del modelo, tales como área superficial de caliza, pH, hierro disuelto y relación sólido/líquido. Las simulaciones se realizaron con el agua tipo 2 y un tiempo de contacto de 30 horas, tiempo suficiente para analizar las variaciones de cada parámetro. Cabe destacar que las variaciones en parámetros iniciales (pH, hierro y relación sólido/líquido inicial) se realizaron utilizando el área obtenida a en la sección 4.3 a partir de ajuste con los datos experimentales de este estudio correspondiente a $94 \text{ cm}^2/\text{mol}$. A continuación se muestran los resultados de diferentes simulaciones.

Área superficial inicial piedra caliza

Se realizaron 3 simulaciones con diferentes valores de área superficial de caliza descritos a continuación.

- Área superficial = $94 \text{ cm}^2/\text{mol}$, valor obtenido en la sección 4.3 a partir de ajuste con los valores experimentales de este estudio.
- Área superficial = $1470 \text{ cm}^2/\text{mol}$, valor obtenido en la sección 4.1 a partir de ajuste con los valores experimentales obtenidos por Henry (2015).
- Área superficial = $380.000 \text{ cm}^2/\text{mol}$, valor estimado con el método BET (Brunauer et al., 1938) reportado por Henry (2015).

Los resultados de pH, porcentaje de remoción de hierro y calcio disuelto en función del tiempo se presentan en la Figura 23, Figura 24 y Figura 25, respectivamente. En los resultados de pH en función del tiempo se agregaron los resultados experimentales de la fase 2 para facilitar el análisis.

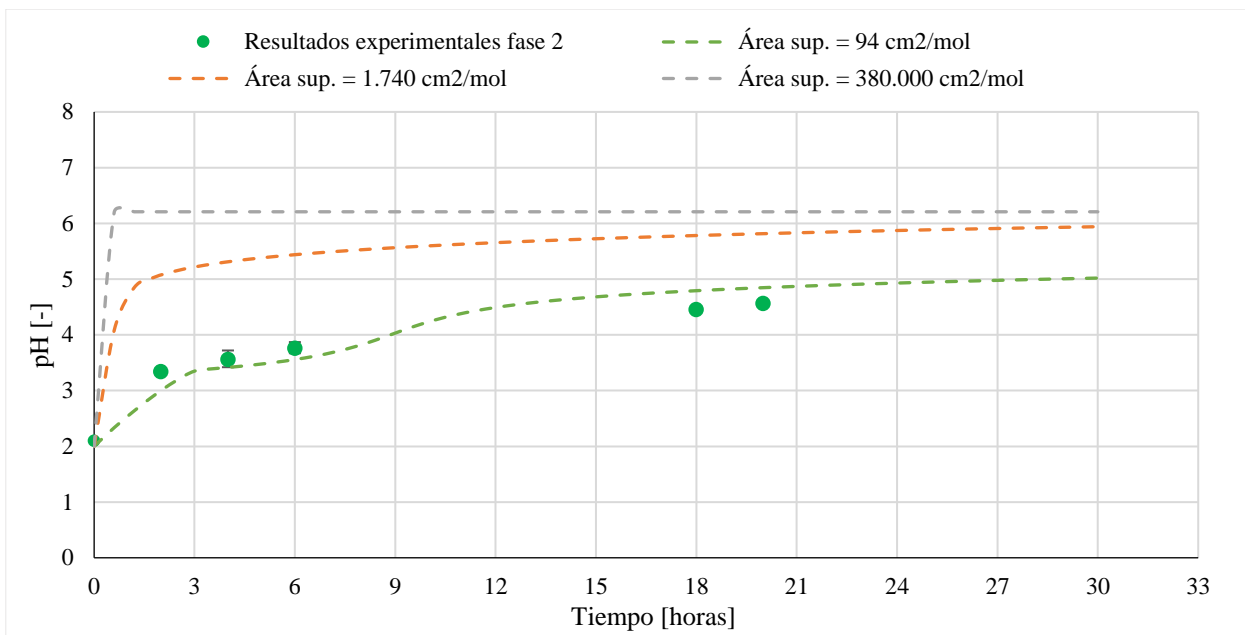


Figura 23: Resultados de pH en función del tiempo, simulación agua tipo 2 para cada valor inicial de área superficial de caliza.

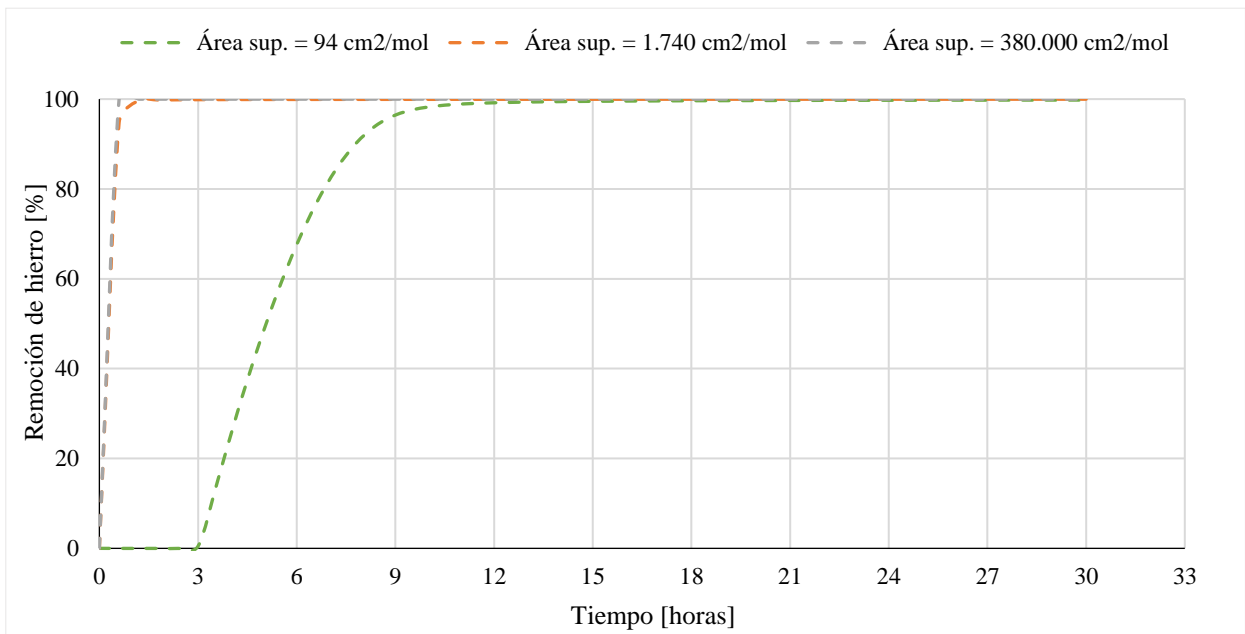


Figura 24: Resultados de porcentaje de remoción de hierro en función del tiempo, simulación agua tipo 2 con diferentes valores de área superficial de caliza inicial.

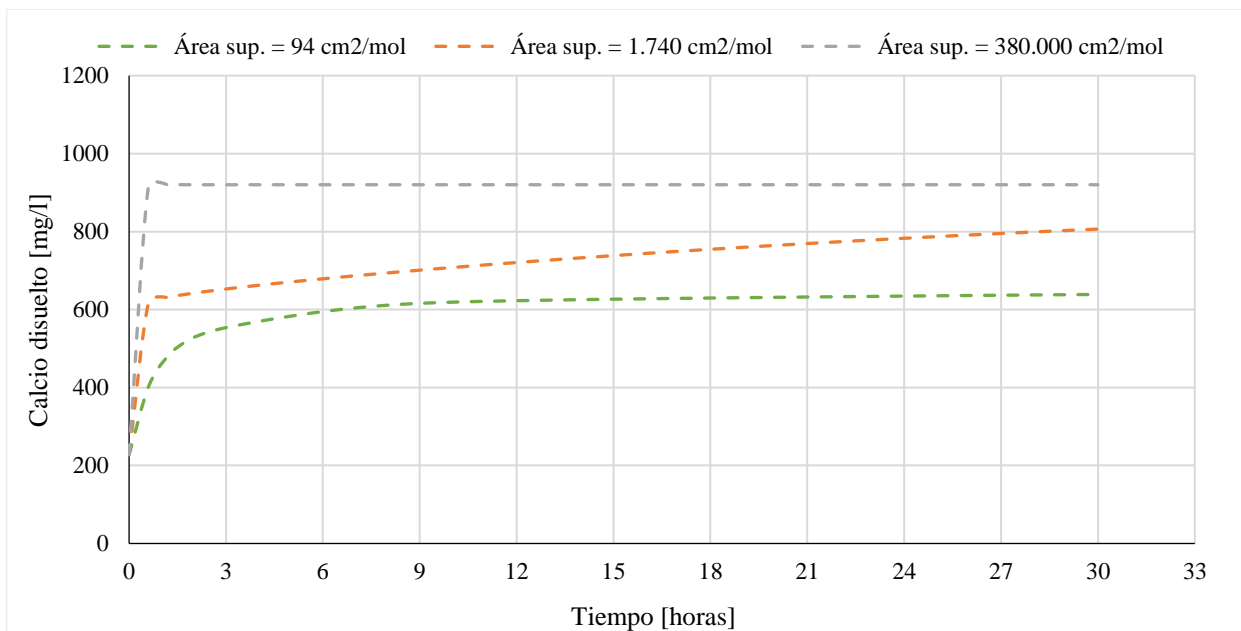


Figura 25: Resultados de calcio disuelto en función del tiempo, simulación agua tipo 2 con diferentes valores de área superficial de caliza inicial.

Los parámetros, pH, hierro y calcio disuelto están en función del área superficial inicial de la caliza, ya que al incrementar el área superficial la tasa de disolución de caliza es mayor (directamente proporcionales), lo que afecta directamente a los 3 parámetros en estudio y se observó en los resultados del modelo. Al comparar los resultados de los casos de área extremos, es decir, $94 \text{ cm}^2/\text{mol}$ y $380.000 \text{ cm}^2/\text{mol}$, se observa que el pH final es una unidad mayor en el último caso, la concentración final de calcio disuelto 300 mg/l mayor y la remoción de hierro es 9 horas más rápida.

En su estudio Genty et al. (2012) presentan diferencias en el pH final de la solución luego de disolver piedra caliza con diferentes tamaño de grano, mientras más fino el grano mayor fue el pH final de la solución, esto indica que el área de contacto de caliza disponible tuvo influencia directa en el pH final de la solución. En general las tasas de disolución están influenciadas por condiciones de borde como alteraciones en la superficie del cristal o granulometría (Brantley et al., 2008), en el caso de disolución de piedra caliza la tasa de disolución está en función del área superficial inicial (Plummer et al., 1978), es por esto que se presentan diferencias al calibrar este parámetro, ya que la disolución depende de las condiciones físicas y químicas de cada experimento o sistema.

Al comparar los valores de pH experimentales con el pH de la simulación considerando el área superficial medida ($380.000 \text{ cm}^2/\text{mol}$), se observa que presentan grandes diferencias (mayores a ~ 2 unidades de pH), es por esto que específicamente para el modelo planteado en el trabajo de título se consideró el área obtenida del ajuste con los datos experimentales ($94 \text{ cm}^2/\text{mol}$) como entrada de área superficial de caliza, ya que entrega mejores resultados (en términos de similitud con los experimentales).

pH inicial

Se realizaron 5 simulaciones del modelo variando el pH inicial del agua ácida tipo 2 a valores desde 1,5 a 5, las Figura 26, Figura 27 y Figura 28 presenta los resultados de pH, porcentaje de remoción de hierro y calcio disuelto, respectivamente.

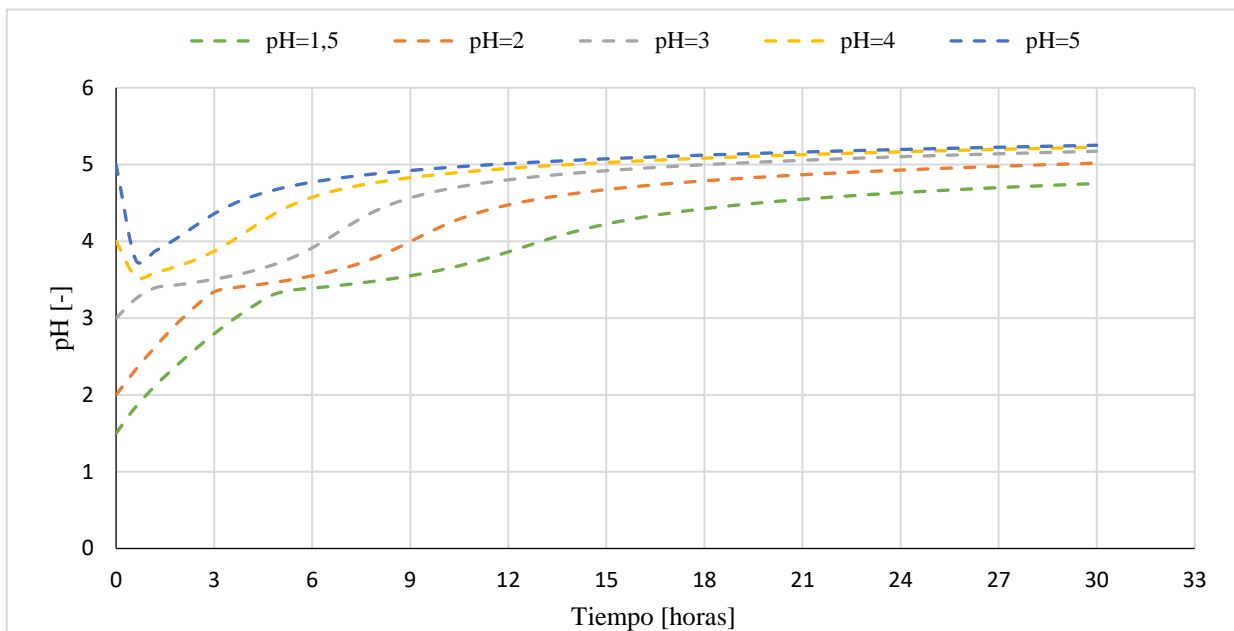


Figura 26: Resultados de pH en función del tiempo, simulación agua tipo 2 con diferentes valores de pH inicial.

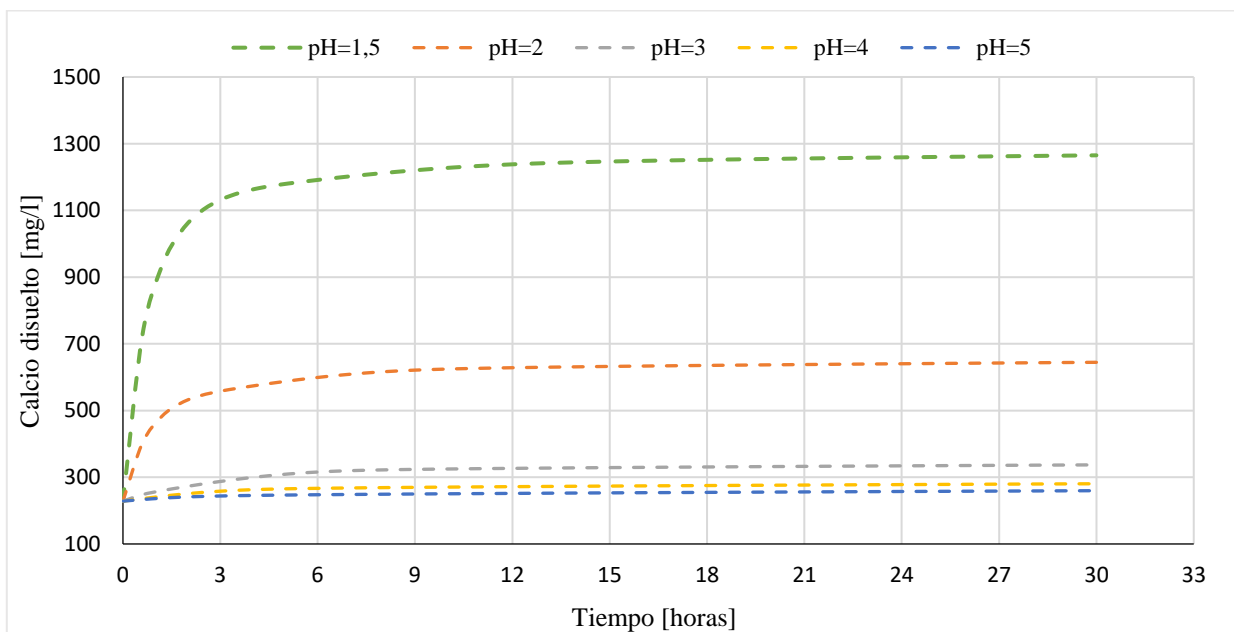


Figura 27: Resultados de calcio disuelto en función del tiempo, simulación agua tipo 2 con diferentes valores de pH inicial.

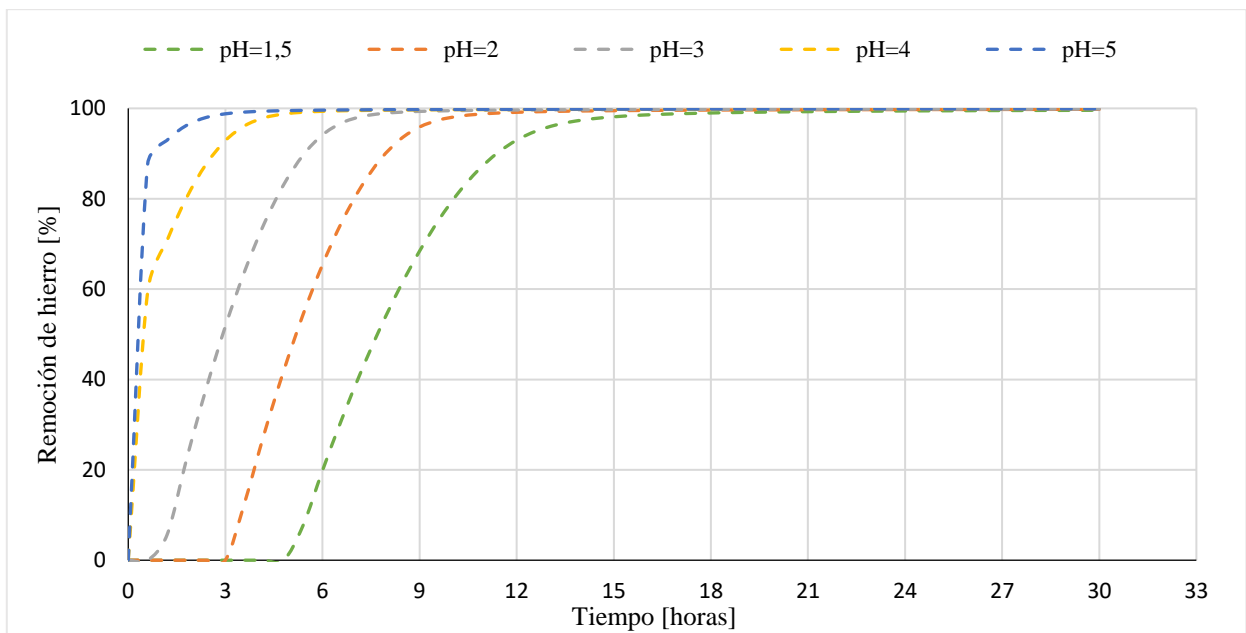


Figura 28: Resultados de porcentaje de remoción de hierro en función del tiempo, simulación agua tipo 2 con diferentes valores de pH inicial.

De los resultados se observa que al incrementar el pH de la solución inicial a un valor menor a 5, el pH tiende a aumentar y estabilizarse en ese valor, en el caso de pH inicial 5 la tendencia es a disminuir ~ 1 unidad y luego aumentar $\sim 1,2$ unidad y estabilizarse en ese valor, como se mencionó anteriormente la disminución de pH se debe a la formación de hidróxidos de hierro los cuales capturan hidroxilos (Genty et al., 2012; Karapinar, 2016).

En el caso del calcio se observa que a medida que aumenta el pH inicial el calcio disuelto disminuye, lo cual indica que hay menor disolución de calcita, esto se debe a que la tasa de disolución es directamente proporcional a la concentración de hidrógeno (Plummer et al., 1978), por ende, la disolución aumenta a pH menores .

En el caso del hierro disuelto mientras mayor sea el pH inicial la remoción de hierro es más rápida (Diz et al., 1999), ya que el $\text{pH} > 3,5$ proporciona un ambiente propicio para la formación de hidróxidos de hierro, lo anterior también se observó en los resultados de remoción de hierro de diferentes estudios de modelación geoquímica (Lee et al., 2002; Wu et al., 2009) y experimentales (Burgos et al., 2012; Guerra, et al., 2016a; Lee et al., 2002; Sartz et al., 2016).

Hierro inicial

Se realizaron 4 simulaciones del modelo con el agua tipo 2 cambiando la concentración de hierro inicial a valores desde 10 a 500 mg/l. La Figura 29, Figura 30 y Figura 31 presentan los resultados de porcentaje de remoción de hierro, pH y calcio disuelto en función del tiempo, respectivamente.

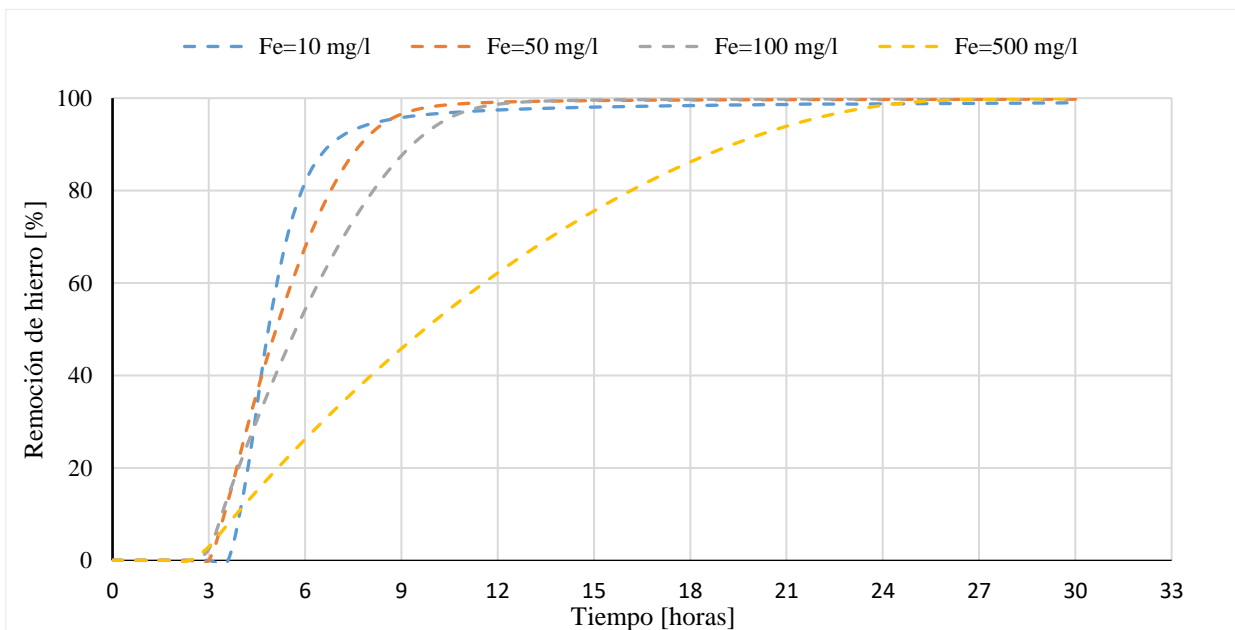


Figura 29: Resultados de porcentaje de remoción de hierro en función del tiempo, simulación agua tipo 2 con valores de hierro inicial desde 10 a 500 mg/l.

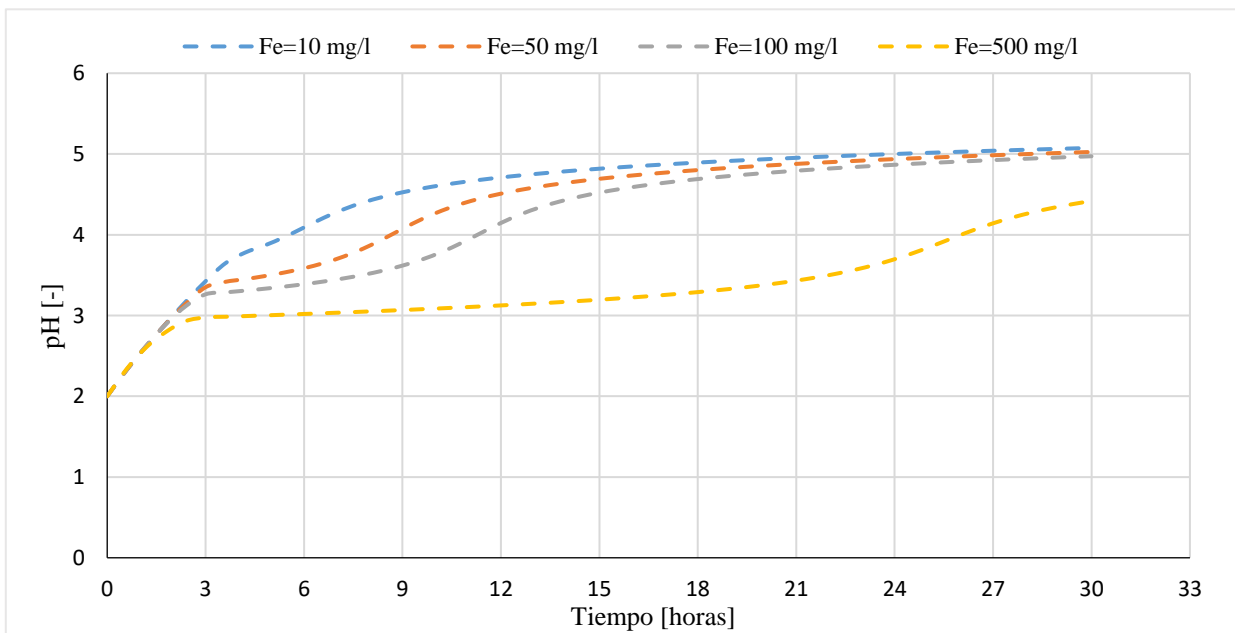


Figura 30: Resultados de pH en función del tiempo, simulación agua tipo 2 con diferentes valores de hierro inicial.

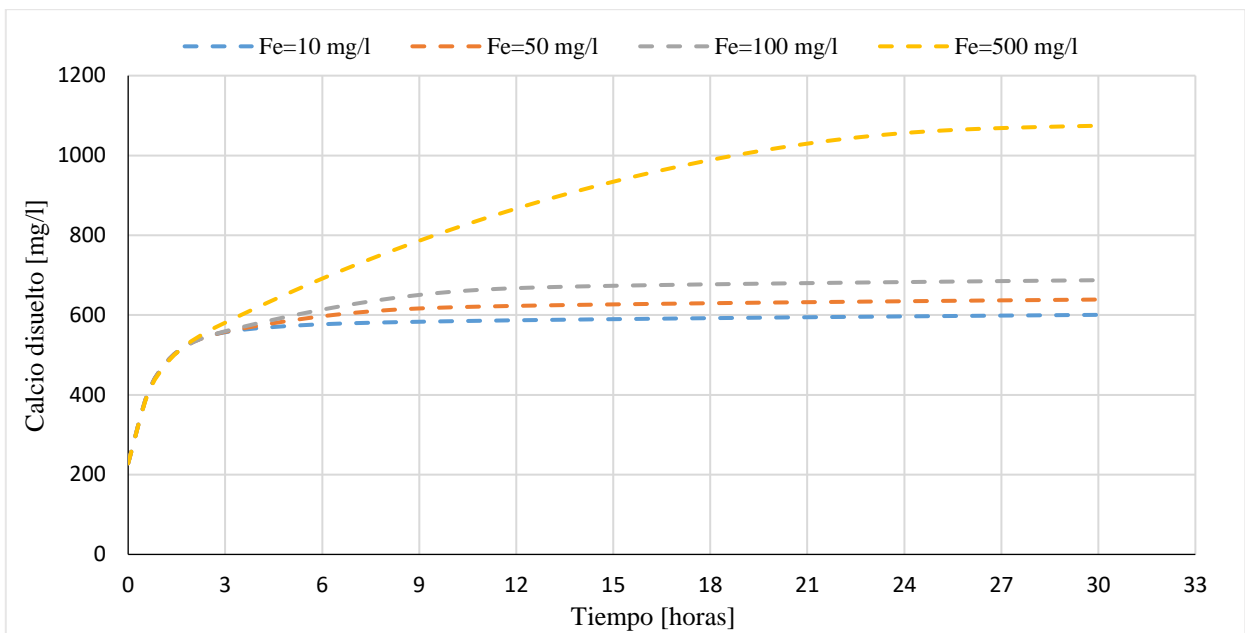


Figura 31: Resultados de calcio disuelto en función del tiempo, simulación agua tipo 2 con diferentes valores de hierro inicial.

De los resultados se observa que la tasa de remoción de hierro es proporcional a la concentración de hierro disuelto inicial, es decir, la remoción es más rápida a medida que la concentración de hierro aumenta, de modo que para las concentraciones de hierro inicial menores a 100 mg/l, los tiempos de remoción de hierro (~10 horas) son similares. En los resultados de Diz et al. (1999), los experimentos de cinética de precipitación de hierro en un drenaje ácido sintético, también muestran que la velocidad a la que se remueve el hierro es proporcional a la concentración de hierro inicial.

En los resultados de pH se observa que, cuando la concentración de hierro inicial es mayor, entre las 3 y 15 horas se tiene mayor atenuación en la curva pH, esto producto de que la cantidad de hidróxidos de hierro formados es mayor, provocando disminución en el pH (captura de hidroxilos) (Genty et al., 2012; Karapinar, 2016), lo anterior se observa claramente cuando la concentración de hierro inicial es 500 mg/l, donde el pH final es una unidad menor que en otros casos.

Con respecto a los resultados de calcio disuelto en función del tiempo se observa que el aumento es proporcional a la cantidad de hierro inicial, esto producto de la disminución en el pH de la solución y mayor tasa de disolución de calcita (Plummer et al., 1978).

Relación sólido/líquido

Se realizaron 4 simulaciones del modelo con el agua tipo 2 variando la relación sólido/líquido (S:L) inicial. Cabe destacar que la relación sólido/líquido inicial del desarrollo experimental y modelo agua tipo 1 y 2 corresponde a 1,5 gr de caliza por 0,24 litros de agua ácida, lo que es equivalente a 6,25 gramos por litro de agua ácida. Las variaciones que se realizaron en las diferentes simulaciones contemplan relaciones sólido/líquido igual a: 0,625, 6,25, 62,5 y 125 gramos de caliza por litro. La Figura 32, Figura 33 y Figura 34 presentan los resultados de pH, calcio y porcentaje de remoción de hierro en función del tiempo, respectivamente.

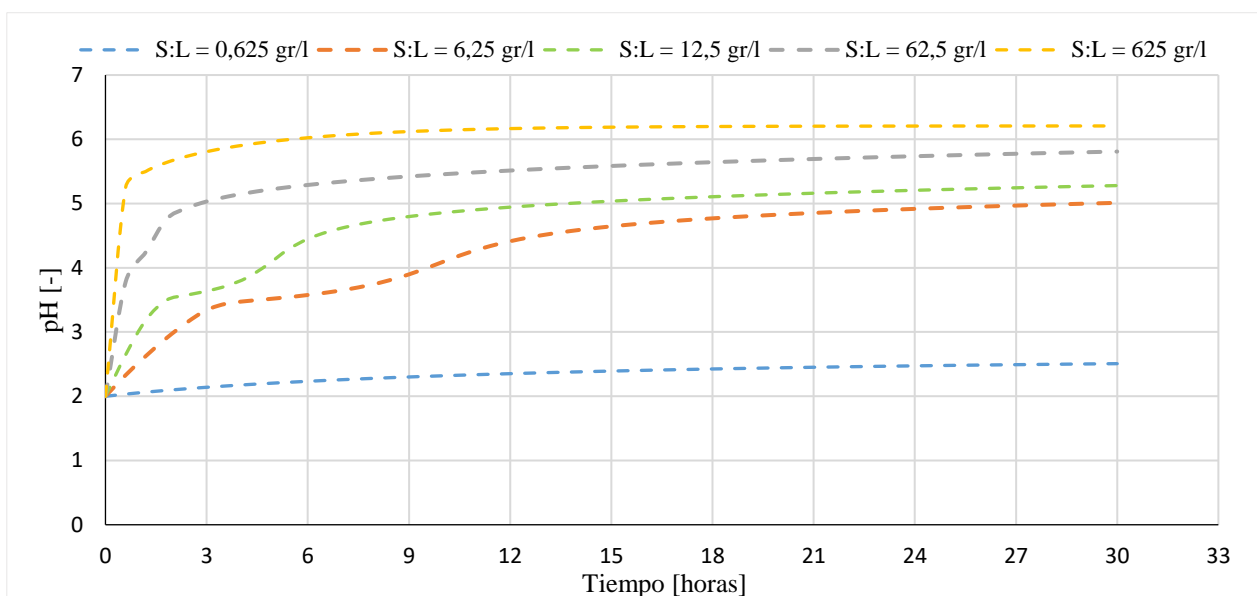


Figura 32: Resultados de pH en función del tiempo, simulación agua tipo 2 con diferentes valores de masa de piedra caliza inicial.

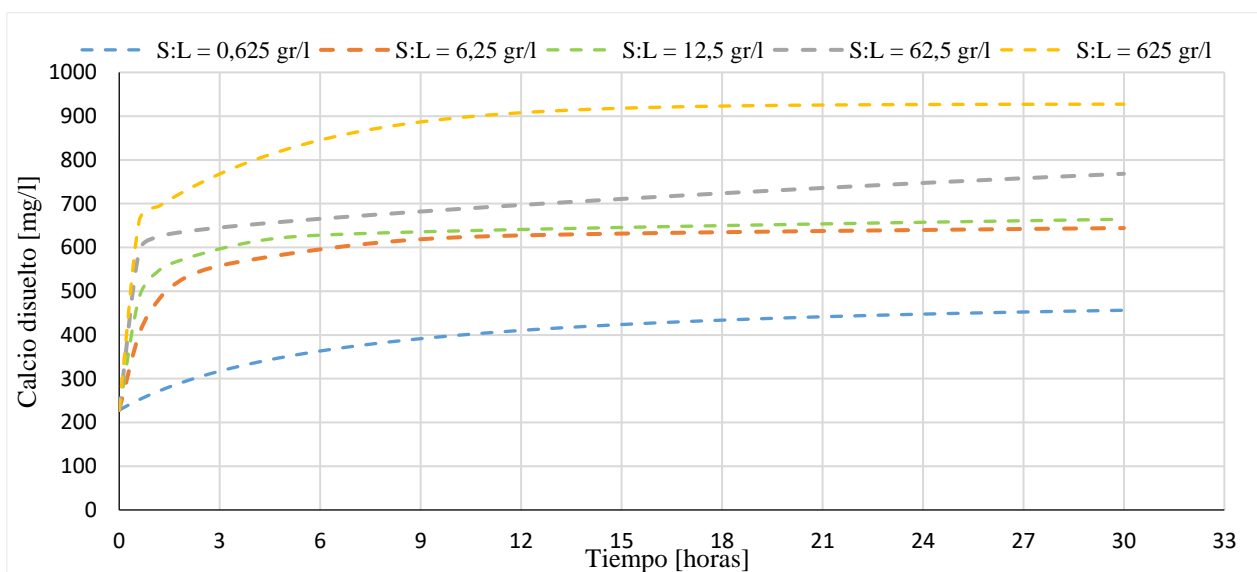


Figura 33: Resultados de calcio disuelto en función del tiempo, simulación agua tipo 2 con diferentes valores de masa de piedra caliza inicial.

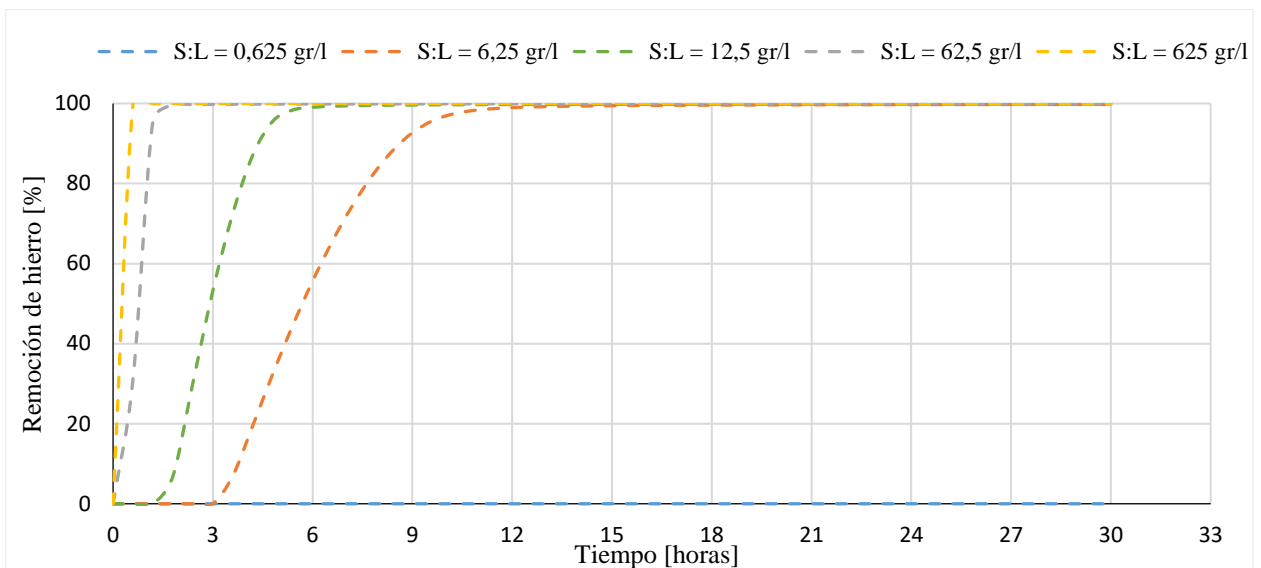


Figura 34: Resultados de porcentaje de remoción de hierro en función del tiempo, simulación agua tipo 2 con diferentes valores de masa de piedra caliza inicial.

De los resultados se observa que a medida que la proporción sólido/líquido utilizada el incremento de pH es más rápido y al final del tiempo de contacto llega a un pH mayor, por ende, la remoción de hierro es más rápida. Por ejemplo, al aumentar la proporción S:L 10 veces (62,5 gramos por litro) la remoción de hierro demora ~9 horas menos. En caso de disminuir la proporción S:L 10 veces la remoción de hierro es nula, ya que el pH no aumenta lo necesario (3.5 aproximadamente) para que los hidróxidos de hierro se formen (Lee et al., 2002; Wu et al., 2009). Al analizar los resultados de calcio disuelto, se observa que, al igual que en el caso del pH, el calcio en solución a lo largo del tiempo es proporcional al aumento de la relación S:L utilizada, esto se debe a que al haber mayor masa (aumenta la superficie de contacto) hay más disolución de calcita, aumentando el pH y el calcio en solución.

Al variar el volumen de la solución, mantener la masa y la relación sólido líquido constante se obtienen resultados análogos a los ilustrados anteriormente, esto indica que la variación de los resultados es independiente si se cambia la masa de piedra caliza o el volumen de la solución.

4.4.2 Caso de estudio

El caso de estudio corresponde a la aplicación del modelo en PHREEQC como herramienta de diseño de un sistema de tratamiento no convencional (pasivo), que trate aguas provenientes del río Azufre, las que posteriormente sean utilizadas en el regadío de las zonas cercanas.

El caudal del río Azufre varía en un rango de 21 y 1.180 l/s con un promedio de 89 l/s, su temperatura se encuentra entre 1,0 y 24,8 °C con un promedio de 13,9°C (Guerra, et al., 2016a) y actualmente no tiene derechos de agua otorgados o solicitudes de estos (DGA, 2020b).

El sistema de tratamiento del caso de estudio corresponde a un reactor batch abierto con agua ácida representativa del río Azufre en contacto con piedra caliza y agitación constante. El caudal de diseño se seleccionó arbitrariamente como el 10% del caudal medio de río Azufre, correspondiente a 10 l/s y equivalente a 864 m³/día.

A partir de los resultados de las simulaciones anteriores, el sistema de tratamiento se diseña con una relación sólido/líquido equivalente a 12,5 gramos de caliza por litro de agua ácida, ya que como se observó en la Figura 32 con esta proporción el aumento de pH es más rápido, se descartó utilizar una relación S:L mayor a 12,5, porque a pesar de que el aumento de pH sea más rápido se requiere mayor masa de piedra caliza lo cual implica mayores costos en el sistema, ya sea por el precio del material o su transporte.

Luego se simuló el modelo en 50 días, con el fin de encontrar el tiempo en que el pH supera el límite inferior establecido por la norma de riego (NCh 1333), obteniendo el gráfico con la curva de pH en función del tiempo, en la Figura 35, en el mismo se presenta el rango de pH admisible según NCh 1333.

Es importante destacar que la simulación se realizó considerando una temperatura del río Azufre equivalente a 24,8°C, este valor corresponde a la temperatura máxima registrada (Guerra et al., 2016a), es decir, el caso más desfavorable para la eficiencia del sistema, ya que en el caso particular de la calcita una mayor temperatura provoca disminución de la solubilidad, ósea menor disolución de calcita, lo que conlleva a menor aumento del pH o un aumento más lento.

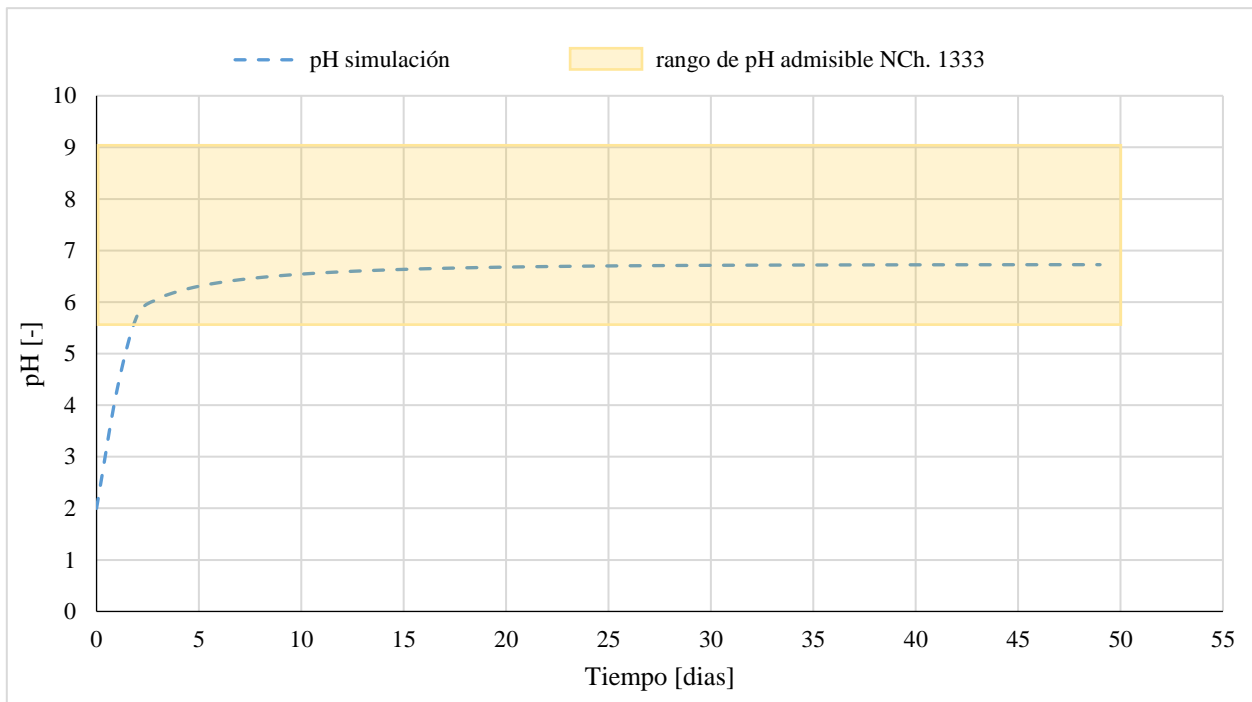


Figura 35: Predicción del modelo de la curva de pH en función del tiempo luego de simular con agua tipo 2 y un tiempo de contacto de 50 días. La zona demarcada corresponde al rango de pH admisible que establece la NCh 1333.

Con estos resultados se define un tiempo de contacto equivalente a 5 días, ya que luego de este periodo el agua tratada cumple el parámetro de pH que exige la normativa de riego NCh 1333. Los porcentajes de remoción de hierro y arsénico que predice el modelo en este tiempo de contacto son mayores al 99%, es por esto que se diseña y simula el reactor con los valores mencionados anteriormente.

Mediante el caudal y tiempo de contacto de diseño se obtiene el volumen de agua a tratar, a partir de la relación sólido/líquido se cuantifica la masa de piedra caliza necesaria para tratar el volumen de agua ácida. El volumen total corresponde a la suma del volumen de agua y el volumen de piedra caliza, el cual se calculó con la densidad de esta que es 2700 kg/m^3 (Younger et al., 2002), con el volumen total se obtiene el volumen de diseño del reactor y sus dimensiones, considerando forma de paralelepípedo. En la Tabla 9 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 9: Parámetros de diseño reactor.

Parámetro	Unidad	Valor
Caudal de diseño	$\text{m}^3/\text{día}$	864
Relación sólido/líquido	gr/l	12,5
Tiempo de contacto	días	5
Volumen de agua ácida	m^3	4.320
Masa de piedra caliza	kg	54.000
Densidad piedra caliza	kg/m^3	2.700
Volumen de piedra caliza	m^3	20
Volumen total	m^3	4.340
Volumen diseño reactor	m^3	5.000
Ancho reactor	m	20
Largo reactor	m	250
Altura reactor	m	1

Luego de simular el modelo con los parámetros establecidos anteriormente, se obtienen las concentraciones finales de los diferentes contaminantes del agua ácida (Tabla 10). Es importante mencionar que en la simulación del sistema de tratamiento en particular, se realizó el supuesto de equilibrio químico de las fases que presentan índice de saturación mayor a cero y están asociadas a los mecanismos de remoción de aluminio, manganeso y sulfato (contaminantes acompañados del símbolo (*)) en la Tabla 10), estas fases corresponden a gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), nsutita (MnO_2) y yeso (CaSO_4) (Younger et al., 2002).

En la Tabla 10 se observa que luego de la simulación la mayoría de los contaminantes están dentro de los límites máximos que establece la norma de riego 1.333 a excepción del boro, plomo, zinc, cloruro y sulfato. Lo anterior no significa que el sistema de tratamiento propuesto no remueva estos contaminantes, si no que sus mecanismos de remoción no fueron incorporados en el modelo en PHREEQC. El plomo tiende a precipitar como óxidos de plomo a pH neutro, por lo que para removerlo se propone aumentar el tiempo de retención del sistema, con el objetivo de llegar a $\text{pH} > 7$ y que se formen estas fases sólidas. Otros autores plantean la adsorción de plomo y zinc en hidróxidos de hierro como ruta de remoción para estos contaminantes (Lizama et al., 2018). Para remover boro, cloruro y sulfato se propone incluir un tratamiento terciario o uso de sustrato combinado, es decir, piedra caliza más otro tipo de medio de soporte, por ejemplo, cáscara de arroz, sustrato que mediante adsorción y en condiciones de $\text{pH} > 7$ puede remover boro y sulfato (San Miguel-Espinosa et al., 2019).

Tabla 10: Concentraciones finales de contaminantes luego de simulación del modelo con los parámetros del caso de estudio.

Parámetro	Unidad	Valor inicial agua ácida	Resultado simulación luego del tiempo de contacto	NCh 1333
pH	-	2	6,3	5,5 - 9,0
Al*	mg/l	60,02	0,4234	5
As	mg/l	2,2	0,0002	0,1
B	mg/l	4	4	1
Ca	mg/l	228	743	-
Fe	mg/l	56	0,007	5
K	mg/l	70,3	70,3	-
Mg	mg/l	125	125	-
Mn*	mg/l	10	0,00001	0,2
Na	mg/l	351	351	-
Pb	mg/l	1	1	5
Zn	mg/l	10	10	2
Cl	mg/l	957	957	200
SO ₄ *	mg/l	1950	1835	250
Na	%	39	25	35

La principal desventaja de este sistema de tratamiento que es que con el paso del tiempo la piedra caliza se disuelve, por ende, para mantener su eficiencia, su renovación debe ser periódica. A partir de relación de moles y la concentración de calcio inicial y final (luego del tiempo de contacto), en cada periodo de remoción (5 días) se estimó la masa de piedra caliza que se disolvió, luego se simuló con la masa de caliza remanente hasta que esta no fue suficiente para llegar al pH objetivo y por tanto remover los contaminantes. El tiempo en que esto ocurre es de 60 días aproximadamente, por ende, se propone renovar toda la masa de piedra caliza cada 2 meses. A partir de los datos de Acevedo & Guerra (2005) del costo de una tonelada de piedra caliza ajustados con el IPC anual hasta 2020, el gasto asociado a masa de piedra caliza corresponde a aproximadamente a \$500.000 mensuales. Otra desventaja de este sistema de tratamiento corresponde a que la disolución de la calcita aumenta el calcio en solución lo que genera mayor dureza en el agua disminuyendo su calidad.

Es importante destacar que para diseñar el sistema de tratamiento se utilizó pH objetivo mayor a 5,5 (para cumplir con la norma de riego 1.333), pero en ciertos casos el pH objetivo podría ser menor, en consecuencia, los costos de tratamiento también. Según lo visto y analizado anteriormente si el pH aumenta 2 unidades ya se comienzan a formar y precipitar oxihidróxidos de hierro (Burgos et al., 2012; Guerra, González, et al., 2016; Lee et al., 2002; Sartz et al., 2016; Wu et al., 2009), por ende, el sistema removería hierro y de arsénico. En base a lo anterior se podría diseñar un sistema que sólo aumente 1,5 o 2 unidades el pH con el objetivo de aumentar la calidad del agua del río Azufre y “alivianar la carga” de los sistemas de tratamientos de aguas abajo.

Capítulo 5

Conclusiones y recomendaciones

Este trabajo propone un modelo en PHREEQC que incorpora los principales procesos que ocurren en un sistema de tratamiento no convencional para el tratamiento de agua ácida, que involucran la remoción de contaminantes como hierro y arsénico, el cual fue validado con resultados experimentales y utilizado como herramienta de diseño de un sistema de tratamiento no convencional. En base a esto, se cumplen los objetivos planteados en el Capítulo 1 de este documento y se concluye lo siguiente:

5.1 Evaluación de PHREEQC como herramienta en el diseño

El modelo en PHREEQC propuesto en este trabajo de título es una herramienta que permite a los usuarios tener conocimiento de los principales procesos químicos que ocurren en un sistema de tratamiento que involucra interacción de agua ácida con piedra caliza.

La investigación y revisión bibliográfica es fundamental al formular los modelos geoquímicos de sistemas de tratamiento no convencionales, ya que cada contaminante tiene diferentes rutas de remoción, la mayoría de las veces más de una y modelarlas todas se vuelve complejo, por lo que a partir de estudios anteriores es posible seleccionar las rutas que remuevan mayor cantidad de contaminante, modelarlas podría entregar una noción cercana de lo que sucede en el sistema de tratamiento. Un modelo simple logra simular lo que ocurre en un sistema complejo, entregando parámetros de calidad del agua como pH, potencial redox, concentraciones de contaminantes; y tendencias a formar fases sólidas, por lo tanto, puede ser utilizado como una herramienta de apoyo en el diseño de un sistema de tratamiento no convencional. Al comparar los resultados del apronte de modelación en PHREEQC de Lizama et al. (2018) con los obtenidos en este trabajo se concluye que a medida que se complejiza el modelo, incorporando procesos, como cinética de disolución de caliza y la cinética de formación de fases sólidas de hierro, se logra obtener resultados más representativos de lo observado experimentalmente.

Se observó que los resultados de salida del modelo para pH, hierro y calcio disuelto en función del tiempo se asemejan bastante a los resultados obtenidos experimentalmente. También que el tiempo de contacto, pH inicial del agua, relación sólido/líquido, concentración inicial de hierro tienen relevancia en la eficiencia de remoción del sistema, PHREEQC permitió asignar diferentes valores iniciales a los parámetros mencionados anteriormente y obtuvo simulaciones para la calidad del agua final. A partir de los resultados del análisis de cambios, se observó que las simulaciones que entrega el modelo concuerdan con lo esperado según la literatura correspondiente, por ejemplo, al aumentar el pH inicial del agua se esperaba menor disolución de calcita, por ende, menor calcio en solución, en este caso el resultado del modelo fue acorde a los esperado al igual que en las otras simulaciones. Lo mencionado anteriormente corresponde a un buen resultado del programa, ya que, al entregar una salida (output) similar a lo experimental y permitir variar parámetros iniciales, un modelo podría servir o ajustarse en diferentes zonas de estudio donde las condiciones químicas y físicas varíen, como la calidad del agua a tratar, temperatura, ambiente redox, características del sustrato utilizado, entre otras.

En cuanto a la cinética de disolución de calcita se observó que los resultados del modelo se acercan a lo observado experimentalmente, pero la agitación influye directamente en el tiempo en que la calcita tarda en disolverse y por tanto en aumentar el pH. Debido a lo anterior, para incorporar la cinética de disolución de calcita en el modelo, se utilizó un valor de área superficial de calcita que fue obtenido a partir de un ajuste usando los resultados experimentales. Esto corresponde a una limitación importante al utilizar el modelo o PHREEQC como herramienta de diseño de un sistema de tratamiento, ya que, cuando las condiciones físicas varían, algunos parámetros, como el área superficial inicial del sustrato (caliza), dependen de la granulometría del sustrato, tipo y la velocidad de agitación, lo cual genera una limitación al momento de modelar los procesos y no contar con datos experimentales. En estos casos hay dos opciones, usar valores de la literatura para dichos parámetros o realizar un experimento, que permita ajustar dichos parámetros y encontrar los valores para las condiciones específicas del sistema (agitación, temperatura y granulometría), el programa PHREEPLOT es una herramienta que se complementa a PHREEQC y es de gran utilidad para realizar los ajustes en base a datos experimentales.

Otra desventaja del modelo es que no considera la disminución del área superficial disponible de la piedra caliza provocada por los precipitados de las fases sólidas de hierro, lo cual disminuye la eficiencia del sistema, ya que hay menor disolución, por ende, menor es el aumento de pH, lo que implica una baja en la tasa de precipitación de los hidróxidos de hierro. Es por esto que se recomienda diseñar considerando un margen de error en las dimensiones o tiempo de retención del sistema de tratamiento.

Otra limitación de PHREEQC corresponde a que las constantes de reacción (K_s) establecidas en la base de datos se obtuvieron de diversas fuentes de la literatura y no se ha estudiado si los modelos definidos con los archivos de la base de datos actual son consistentes con los datos experimentales originales (Parkhurst & Appelo, 2013). A pesar de que las bases de datos consideren gran cantidad de especies y reacciones no siempre están todas las necesarias, por lo que en base a investigación y revisión bibliográfica se debe complementar la base de datos según los requerimientos del modelo.

Finalmente considerando lo anterior se concluye que PHREEQC es una herramienta potente en el diseño de un sistema de tratamiento, siempre y cuando, se modelen adecuadamente los procesos (precipitación, disolución, sorción y/o coprecipitación) que involucren al sustrato, también los principales mecanismos de remoción de los contaminantes presentes (idealmente involucrando su cinética de reacción) y se tenga en consideración las condiciones físicas del sistema, tales como tipo de reactor, agitación, temperatura y granulometría del sustrato.

5.2 Evaluación del sistema de tratamiento propuesto

El sistema de tratamiento propuesto tiene ventajas y desventajas. Dentro de las ventajas se encuentran que cuando el agua ácida está en contacto con la piedra caliza por 5 días, las eficiencias de remoción de metales y metaloides (hierro, aluminio, manganeso y arsénico) son mayores al 99%. Las principales desventajas de este sistema de tratamiento corresponden a que se debe renovar la caliza después de cierto tiempo (2 meses), también como se mencionó anteriormente los precipitados de fases sólidas se acumulan en la superficie de la caliza lo que disminuye la eficiencia del sistema. Además, a pesar de que no está normado en la NCh 1333 ni en las recomendaciones de la FAO, la disolución de calcita genera dureza en el agua efluente del sistema lo cual disminuye su calidad.

Es importante destacar que el sistema de tratamiento no es un sistema eficiente en cuanto a masa de sustrato y energía requerida, ya que requiere gran cantidad de piedra caliza (54 toneladas) y los reactores batch requieren agitación mecánica constante. Por lo tanto, una mejora en el modelo está directamente relacionada con el aumento de la eficiencia del sistema de tratamiento propuesto en estos aspectos. Modelar un reactor con flujo vertical permitiría diseñar un sistema que utilice la energía gravitacional y aumente la eficiencia energética del sistema. Otra alternativa para reducir los costos del sistema es diseñar un tratamiento que solo aumente en 1,5 o 2 unidades el pH y “disminuya la carga” a los sistemas de tratamiento de aguas abajo.

5.3 Trabajo futuro

Se podría complementar la formulación del modelo incorporando procesos que no se consideraron en este trabajo, como la cinética de formación de fases sólidas de aluminio (gibbsita), manganeso (nsutita) y otras fases de hierro (goetita y schwertmannita), esto entregará información relevante en el diseño del tiempo de contacto del sistema, ya que permitirá tener noción del tiempo en que se alcanzan remociones mayores al 99% de cada contaminante.

Otra mejora en el modelo es considerar otros procesos físicos que ocurren en un sistema de tratamiento pasivo como la evaporación o evapotranspiración (en caso de tener vegetación), ya que, por las grandes áreas que ocupan estos sistemas, la evaporación o evapotranspiración adquieren relevancia en la calidad del agua durante el tratamiento. Un proceso físico que también tiene relevancia es la sorción, evaluar la sorción de arsénico, zinc, plomo o boro en las fases sólidas que se forman (oxihidróxidos de hierro, hidróxidos de aluminio y óxidos de manganeso principalmente) podría contribuir a considerar mayor cantidad de procesos, por ende, la remoción de otros contaminantes.

También, sería interesante evaluar si es posible incorporar en los modelos de PHREEQC procesos biológicos que son catalizados por microorganismos, tales como la oxidación microbiana del hierro o manganeso, en caso de que el agua ácida inicial tenga estos componentes en forma reducida. Otro proceso por evaluar es el rol de las bacterias sulfato reductoras, en caso de que existan ambientes anaeróbicos.

Modelar utilizando otros tipos de sustrato, permitiría diseñar sistemas de tratamiento que utilicen un sustrato diferente a la piedra caliza, por ejemplo, zeolita considerando que sus principales mecanismos de remoción corresponden los procesos de adsorción e intercambio iónico. Simular sistemas con sustrato combinado, es decir, más de un tipo de sustrato entregaría una herramienta potente para el diseño, ya que podría permitir encontrar las relaciones de masa óptimas de cada sustrato y los tiempos de retención adecuados. Estos sistemas podrían remover diferentes tipos de contaminantes y evitar la necesidad de un tratamiento terciario.

Este trabajo entregó un avance en el desarrollo de la implementación de software de modelación geoquímica como herramienta en el diseño de sistemas de tratamiento no convencionales. Aún queda mucho por investigar en la implementación y estudio de estos sistemas de tratamientos, ya que los sistemas de tratamiento no convencionales son una alternativa para tratar agua donde los convencionales no son viables, principalmente zonas rurales, ya sea por altos sus costos y/o mantención.

Bibliografía

- Abarca, M., Guerra, P., Arce, G., Montecinos, M., Escauriaza, C., Coquery, M., & Pastén, P. (2017). Response of suspended sediment particle size distributions to changes in water chemistry at an Andean mountain stream confluence receiving arsenic rich acid drainage. *Hydrological Processes*, 31(2), 296–307. <https://doi.org/10.1002/hyp.10995>
- Acevedo, H., & Guerra, R. (2005). “Factibilidad técnica y económica de la explotación de un yacimiento de Caliza en la Región Metropolitana.” Memoria para optar al título de ingeniero comercial. Universidad de Chile.
- APHA-AWWA-WEF (2012). Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, Washington, DC, 2 ed.
- Appelo, C. A. J., & Postma, D. (2005). *Geochemistry, groundwater and pollution* (2nd ed.).
- Arce, G., Montecinos, M., Guerra, P., Escauriaza, C., Coquery, M., & Pastén, P. (2017). Enhancement of particle aggregation in the presence of organic matter during neutralization of acid drainage in a stream confluence and its effect on arsenic immobilization. *Chemosphere*, 180, 574–583. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.107>
- Ball, J. W., & Nordstrom, D. K. (1991). User’s Manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters. In *U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report* (Vols. 91–183). http://wwwbr.cr.usgs.gov/projects/GWC_chemtherm/pubs/wq4fdoc.pdf
- Barrera, V. (2016). *Análisis de la formación de fases minerales en una confluencia afectada por drenaje ácido como proceso de tratamiento pasivo para el abatimiento de arsénico*. Tesis para optar al título de ingeniero y magister en ingeniería civil química. Universidad Técnica Federico Santa María.
- Bigham, J. M., Schwertmann, U., Traina, S. J., Winland, R. L., & Wolf, M. (1996). Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(12), 2111–2121. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00091-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00091-9)
- Bose, P., & Sharma, A. (2002). Role of iron in controlling speciation and mobilization of arsenic in subsurface environment. *Water Research*, 36(19), 4916–4926. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00203-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00203-8)
- Brantley, S., Kubicki, J., & White, A. (2008). *Kinetics of Water-Rock Interaction*. Springer.
- Bundschuh, J., Litter, M. I., Parvez, F., Román-ross, G., Nicolli, H. B., Jean, J., Liu, C., López, D., Armenta, M. A., Guilherme, L. R. G., Gomez, A., Cornejo, L., Cumbal, L., Toujaguez, R., & Rica, C. (2012). One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries. *Science of the Total Environment*, The, 429, 2–35. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.06.024>

- Burgos, W. D., Borch, T., Troyer, L. D., Luan, F., Larson, L. N., Brown, J. F., Lambson, J., & Shimizu, M. (2012). Schwertmannite and Fe oxides formed by biological low-pH Fe (II) oxidation versus abiotic neutralization : Impact on trace metal sequestration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 76, 29–44. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.10.015>
- Champan, B., Jones, D., & Jung, R. (1983). Processes controlling metal ion attenuation in acid mine drainage streams. *Geochimica Et Cosmwhimica Acta*, 47, 1957–1973.
- Cornell, R., & Schewertmann, U. (2003). *The Iron Oxides* (Vol. 53, Issue 9).
- Cravotta, C. A., Means, B. P., Arthur, W., Mckenzie, R. M., & Parkhurst, D. L. (2015). AMDTreat 5.0+ with PHREEQC titration module to compute caustic chemical quantity, effluent quality and sludge volume. *Mine Water and the Environment*, 136–152. <https://doi.org/10.1007/s10230-014-0292-6>
- Crites, R., Middlebrooks, J., & Reed, S. (2006). *Natural Wastewater Treatment Systems* (2nd ed.). Taylor & Francis Group, LLC.
- DGA. (2016). *Atlas del Agua Chile 2016*. (Serie de Estudios Básicos DGA; S.E.B.; no.6). Santiago.
- DGA. (2020a). *Decretos declaración zonas de escasez vigentes*. <https://dga.mop.gob.cl/administracionrecursoshidricos/decretosZonasEscasez/Paginas/default.aspx>
- DGA. (2020b). *Derechos de aprovechamiento de aguas registrados en DGA*. https://dga.mop.gob.cl/productosyservicios/derechos_historicos/Paginas/default.aspx
- Diz, H., Novak, J. T., & Rimstidt, J. D. (1999). Iron precipitation kinetics in synthetic acid mine drainage. *Mine Water and the Environment*, 2(814).
- Dorman, L., Castle, J. W., & Rodgers, J. H. (2009). Performance of a pilot-scale constructed wetland system for treating simulated ash basin water. *Chemosphere*, 75(7), 939–947. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.01.012>
- FCH. (2019). *Transición Hídrica El futuro del agua en Chile*.
- Genty, T., Bussière, B., Potvin, R., Benzaazoua, M., & Zagury, G. J. (2012). Dissolution of calcitic marble and dolomitic rock in high iron concentrated acid mine drainage: Application to anoxic limestone drains. *Environmental Earth Sciences*, 66(8), 2387–2401. <https://doi.org/10.1007/s12665-011-1464-3>
- Giles, D. E., Mohapatra, M., Issa, T. B., Anand, S., & Singh, P. (2011). Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water. *Journal of Environmental Management*, 92(12), 3011–3022. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.07.018>
- Grundl, Tim, & Delwiche, J. (1993). Kinetics of ferric oxyhydroxide precipitation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 14(1), 71–87. [https://doi.org/10.1016/0169-7722\(93\)90042-Q](https://doi.org/10.1016/0169-7722(93)90042-Q)
- Grundl, Timothy, & Macalady, D. (1989). Electrode measurement of redox potential in anaerobic ferric/ferrous chloride systems. *Journal of Contaminant Hydrology*, 5(1), 97–117. [https://doi.org/10.1016/0169-7722\(89\)90008-9](https://doi.org/10.1016/0169-7722(89)90008-9)

- Guerra, P., González, C., Escauriaza, C., Pizarro, G., & Pasten, P. (2016). Incomplete mixing in the fate and transport of arsenic at a river affected by acid drainage. *Water, Air, and Soil Pollution*. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-2767-5>
- Guerra, P., Simonson, K., González, C., Gironás, J., Escauriaza, C., Pizarro, G., Bonilla, C., & Pasten, P. (2016). Daily freeze-thaw cycles affect the transport of metals in streams affected by acid drainage. *Water (Switzerland)*, 8(3), 1–27. <https://doi.org/10.3390/w8030074>
- Henken, K., & Hutchison, A. (2009). *Arsenic: environmental chemistry, health threats and waste treatment* (1st ed.). Chichester: Wiley.
- Henry, D. (2015). *Remoción de arsénico de agua contaminada utilizando zeolita y piedra caliza: Evaluación experimental de la capacidad de remoción y su potencial aplicación como medios de soporte en humedales artificiales*. Memoria para optar al título de ingeniera civil. Universidad de Chile.
- Jaque, I. (2017). *Cuantificación de la capacidad de remoción de arsénico y otros contaminantes utilizando humedales construidos de flujo subsuperficial horizontal*. Memoria para optar al título de ingeniero civil. Universidad de Chile.
- Kadlec, R., & Wallace, S. (2013). *Treatment Wetlands* (2nd ed.). Taylor & Francis Group.
- Karapinar, N. (2016). Removal of heavy metal ions by ferrihydrite : an opportunity to the treatment of acid mine drainage. *Water Air Soil Pollution*, 227(6)(139), 1–8. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-2899-7>
- Kinniburgh, D., & Cooper, D. (2011). *Phreeplot Guide*. <http://www.phreeplot.org/PhreePlot.pdf>
- Lee, G., Bigham, J. M., & Faure, G. (2002). Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District , Tennessee. *Applied Geochemistry*, 17, 569–581.
- Leiva, E. D., Rámila, P., Vargas, I. T., Escauriaza, C. R., Bonilla, C. A., Pizarro, G. E., Regan, J. M., & Pasten, P. A. (2014). Natural attenuation process via microbial oxidation of arsenic in a high Andean watershed. *Science of the Total Environment*, 466–467, 490–502. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.009>
- Lizama, K. (2013). Subsurface flow constructed wetlands for the removal of arsenic and metals from acidic contaminated water. *WSUD 2012 - 7th International Conference on Water Sensitive Urban Design: Building the Water Sensitive Community, Final Program and Abstract Book, June*.
- Lizama, K., Fletcher, T. D., & Sun, G. (2011). Removal processes for arsenic in constructed wetlands. *Chemosphere*, 84(8), 1032–1043. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.04.022>
- Lizama, K., Jaque, I., Ayala, J., Montes-Atenas, G., & Leiva, E. (2018). Arsenic removal using horizontal subsurface flow constructed Wetlands: A sustainable alternative for arsenic-rich acidic waters. *Water (Switzerland)*, 10(10). <https://doi.org/10.3390/w10101447>
- Merkel, B., & Planer-Friedrich, B. (1988). *Groundwater Geochemistry* (Vol. 25, Issue 4). Springer. https://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/html/final.html

- Morán-Ramírez, J., Ramos-Leal, J. A., López-Álvarez, B., Lozada, S. C., & León, G. S. De. (2013). Comportamiento hidrogeoquímico de flujos subterráneos en acuíferos cársticos fracturados, aplicando modelación inversa: Caso huasteca potosina. *Boletín de La Sociedad Geológica Mexicana*, 65(1), 71–82. <https://doi.org/10.18268/bsgm2013v65n1a6>
- Parkhurst, D.L., & Appelo, C. A. . (1999). *User's guide to PHREEQC (Version 2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. (U.S. Geolo, Issue Version 2). U.S. Geological Survey Water-Resources.
- Parkhurst, David L., & Appelo, C. A. J. (2013). Description of input and examples for PHREEQC version 3 - a computer program for speciation , batch-reaction , one-dimensional transport , and inverse geochemical calculations. In *U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chapter A43*. <https://pubs.usgs.gov/tm/06/a43/pdf/tm6-A43.pdf>
- Pastén, P., Vega, A., Guerra, P., Pizarro, J., & Lizama, K. (2019). Calidad del Agua en Chile. In *Calidad del Agua en las Américas Riesgos y Oportunidades* (pp. 169–200). IANAS.
- Plummer, L. N., Wigley, T. M. L., & Parkhurst, D. L. (1978). Kinetics of calcite dissolution in CO₂-water systems at 5° to 60° and 0.0 to 1.0 ATM CO₂. In *Am J Sci* (Vol. 278, Issue 2, pp. 179–216).
- Powel, M. J. D. (1965). A method for minimizing a sum of squares of non-linear functions without calculating derivatives. *The Computer Journal*, 7(4), 303–307. <https://doi.org/10.1093/comjnl/7.4.303>
- San Miguel-Espinosa, C., Rámila, C., Leiva, E., & Lizama, K. (2019). Boron and sulfate removal using rice husk as filtration material in horizontal flow constructed wetlands microcosms. *BioResources*, 14(1), 363–375. <https://bioresources.cnr.ncsu.edu/resources/boron-and-sulfate-removal-using-rice-husk-as-filtration-material-in-horizontal-flow-constructed-wetlands-microcosms/>
- Sartz, L., Bäckström, M., Karlsson, S., & Allard, B. (2016). Mixing of acid rock drainage with alkaline ash leachates : formation of solid precipitates and pH-Buffering. *Mine Water and the Environment*, 64–76. <https://doi.org/10.1007/s10230-015-0347-3>
- Seo, E. Y., Cheong, Y. W., Yim, G. J., Min, K. W., & Geroni, J. N. (2017). Recovery of Fe, Al and Mn in acid coal mine drainage by sequential selective precipitation with control of pH. *Catena*, 148, 11–16. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2016.07.022>
- Sgier, H., Macias, F., Nieto, J., & Rotting, T. (2015). Diseño de una planta piloto para el tratamiento pasivo de drenaje ácido de mina. *Tecnología Del Agua*, 1(11), 70–75. <http://www.tecnoaqua.es/media/uploads/noticias/documentos/articulo-tecnico-diseno-planta-piloto-tratamiento-pasivo-drenaje-acido-mina-tecnoaqua-es.pdf>
- Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17(5), 517–568. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5)
- Snoeyink, V., & Jenkins, D. (1980). *Water Chemistry* (New York).
- Strosnider, W. H. J., Carvajal, S., Nairn, R., & Peer, R. (2015). *Análisis del co-tratamiento pasivo de aguas residuales municipales y drenaje ácido de minas en cerro rico de Potosí, Bolivia*.

https://www.researchgate.net/publication/280156265_ANALISIS_DEL_CO-TRATAMIENTO_PASIVO_DE_AGUAS_RESIDUALES_MUNICIPALES_Y_DRENAJE_ACIDO_DE_MINAS_EN_CERRO_RICO_DE_POTOSI_BOLIVIA_ANALYSIS_OF_MUNICIPAL_WASTEWATER_AND_ACID_MINE_DRAINAGE_PASSIVE_CO-TREATMENT

- Sung, W., & Morgan, J. J. (1980). Kinetics and product of ferrous iron oxygenation in aqueous systems. *Environmental Science and Technology*, 14(5), 561–568.
- Tchobanoglous, G., Burton, F., Stensel, H. D., & Eddy, M. (2003). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse* (4th ed.). MvGraw-Hill. <https://doi.org/10.1093/nq/179.18.317-a>
- Tonkin, J., Balistrieri, L., & Murray, J. (2002). Modeling metal removal onto natural particles formed during mixing of acid rock drainage with ambient surface water. *Environmental Science & Technology*, 36(3), 484–492. <https://doi.org/10.1021/es0109085>
- Vega, A., Lizama, K., & Pastén, P. (2018). Water Quality: Trends and Challenges. In *Water Policy in Chile* (Vol. 21, pp. 25–51). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-76702-4>
- Wu, P., Tang, C., Liu, C., Zhu, L., Pei, T., & Feng, L. (2009). Geochemical distribution and removal of As, Fe, Mn and Al in a surface water system affected by acid mine drainage at a coalfield in Southwestern China. *Environ Geology*, 1457–1467. <https://doi.org/10.1007/s00254-008-1423-9>
- Younger, P. L., Banwart, S. A., & Hedin, R. S. (2002). *Mine Water* (Vol. 5). Springer Science+Business Media Dordrecht.
- Zhu, Y. N., Zhang, X. H., Xie, Q. L., Wang, D. Q., & Cheng, G. W. (2006). Solubility and stability of calcium arsenates at 25°C. *Water, Air, and Soil Pollution*, 169(1–4), 221–238. <https://doi.org/10.1007/s11270-006-2099-y>