



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

**PHREEQC COMO HERRAMIENTA DE APOYO AL DISEÑO DE SISTEMAS
DE TRATAMIENTO NO CONVENCIONALES DE AGUA CONTAMINADA
CON ARSÉNICO Y METALES**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL

JAVIERA VALENTINA AEDO BELLO

PROFESORA GUÍA:
KATHERINE LIZAMA ALLENDE

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
ANA LUCÍA PRIETO SANTA
AMPARO EDWARDS SEPÚLVEDA
MARTÍN VALENZUELA DÍAZ

SANTIAGO DE CHILE
2021

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR
AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL
POR: JAVIERA VALENTINA AEDO BELLO
FECHA: 12 DE OCTUBRE DE 2021
PROF. GUÍA: KATHERINE LIZAMA ALLENDE

PHREEQC COMO HERRAMIENTA DE APOYO AL DISEÑO DE SISTEMAS DE TRATAMIENTO NO CONVENCIONALES DE AGUA CONTAMINADA CON ARSÉNICO Y METALES

Existen una variedad de elementos de origen natural y/o antropogénico que pueden afectar la salud humana, como lo es el arsénico. Por ello, se han buscado métodos convencionales y no convencionales para remover el arsénico de fuentes naturales. Dentro de las opciones de sistemas de tratamiento no convencionales están los humedales construidos, los cuales no presentan actualmente una guía oficial de diseño para remover arsénico. Por ende, el presente estudio busca comprobar la legitimidad de utilizar el programa de modelación hidrogeoquímica PHREEQC como una herramienta de apoyo al diseño de sistemas de tratamiento no convencionales de agua contaminada con arsénico y metales. Para cumplir con lo anterior, se validaran los experimentos a escala de laboratorio de Henry (2015) de tipo batch con sustrato de piedra caliza y zeolita, y tipo columna con sustrato de piedra caliza, utilizando la métrica de validación RRMSE.

Los análisis realizados ayudaran a conocer las limitaciones de PHREEQC y su capacidad de representación de experimentos tipo batch y columna montados en laboratorios. Finalmente, se diseña un humedal construido de flujo vertical tipo columna utilizando un tipo de agua representativo del agua del río Azufre. Los resultados muestran que los experimentos batch con sustrato de calcita modelados en PHREEQC, la mejor precisión se tiene con las combinaciones de variación de concentración de As inicial y con 100 mg/L de Fe, y cuando se varió la masa del sustrato, y la peor combinación es cuando se varió el tiempo de contacto con 50 mg/L de Fe. En el caso de los modelos con sustrato de zeolita, la única combinación excelente fue cuando se varió la masa del sustrato. En el caso de los experimentos de columna se obtuvieron precisiones excelentes. Del análisis de la curva de avance se obtiene que el tiempo útil para remover arsénico de una columna de sustrato de piedra caliza disminuye al aumentar la concentración inicial de arsénico o al aumentar la velocidad de flujo.

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a mi familia por todo el apoyo que me dieron durante este duro y casi eterno proceso. A mi mamá por tenerme tanta paciencia por entender mis cambios de horarios y siempre tenerme un platito de comida calentito cuando estaba muy cansada. A mi papá por molestarme todo el tiempo y tratar de entender lo que estaba haciendo. A mi hermano por siempre entenderme y soportarme y quererme tanto. Gracias familia, los amo y sin ustedes no estaría donde estoy ahora. Esta memoria va por la Carlota.

En segundo lugar, pero no menos importante, al Camilo, mi pololo, por todo el apoyo, soporte, animo y amor que me entrego durante este proceso. Además, a su hermosa familia que también me apoyaron con darme ánimos y un apañe en cada momento.

En tercer lugar, a todos mis amigos y amigas, los k de la e, a la Xio, al Peña, al Chino, a la Yaz, a la Coni, a la Isi, al Coto, al Alonso, y a todo el resto. A los 3R, grandes amigos que llevamos juntos desde Inducción y hasta el día de hoy nos seguimos viendo y estamos en las distintas etapas de cada uno, al Vicho, al Victor, a la Guga, y a todos los cabros y cabras faltantes. También, a Paredes que me ha apoyado un montón a mi y a mi familia en estos últimos procesos complicados que ha pasado mi familia y yo.

Por último, darle las gracias a toda mi comisión por la guía y la ayuda en el desarrollo de este estudio, también a la comunidad de PHRREQC que resolvió varias dudas de cómo lograr modelar lo que quería y su pronta respuesta y ayuda. Muchas gracias a todos y todas las personas que fueron parte de este proceso.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
1.1. Motivación	1
1.2. Objetivos	2
1.3. Contenido del informe	3
2. Revisión Bibliográfica	4
2.1. Antecedentes	4
2.2. El arsénico y su interacción con los metales de estudio	7
2.2.1. Arsénico	8
2.2.2. Metales	10
2.3. Procesos de remoción de arsénico en sistemas convencionales	11
2.3.1. Oxidación	12
2.3.2. Coagulación y floculación	12
2.3.3. Precipitación/Coprecipitación	12
2.3.4. Adsorción	12
2.4. Procesos de remoción de arsénico en sistemas no convencionales	13
2.4.1. Sustrato	15
2.4.1.1. Piedra caliza	15
2.4.1.2. Zeolita	16
2.5. <i>Breakthrough curve</i>	16
2.6. PHREEQC	17
2.7. Procesos a modelar	20
2.7.1. Disolución de calcita	20
2.7.2. Sorción de As en calcita	23
2.7.3. Oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+}	24
2.7.4. Formación de hidróxido de hierro amorfo	24
2.7.5. Coprecipitación de As con hidróxido de hierro amorfo	25
2.7.6. Sorción de As en zeolita	26
2.7.7. Precipitación de As con especies sólidas que contengan Ca, Mg y Al	27
2.8. Métrica de validación	28
3. Metodología	29
3.1. Modelo de procesos en PHREEQC	29
3.2. Reactores batch	29
3.3. Columnas	31
3.4. Humedal construido con forma de columna	32
4. Resultados y discusión	33

4.1. Procesos modelados en PHREEQC	33
4.2. Validación PHREEQC	37
4.2.1. Reactor batch	38
4.2.2. Columna	45
4.3. <i>Breakthrough curve</i>	46
4.4. Humedal construido de flujo vertical con forma de columna	48
5. Conclusiones y trabajo futuro	53
5.1. Validación de PHREEQC	53
5.2. Evaluación del sistema de tratamiento propuesto	55
5.3. Trabajo Futuro	55
6. Bibliografía	57
Anexo A. Localidades con significativos problemas de contaminación de arsénico	63

Índice de Tablas

2.1.	Características químicas agua reactor batch.	4
2.2.	Parámetros ambientales y de diseño evaluados en el reactor batch.	5
2.3.	Resultados experimentales Henry (2015)	6
2.4.	Características químicas agua humedal construido	7
2.5.	Estados de oxidación del As, con sus símbolos y nombre correspondiente . . .	8
2.6.	Basa de dato de PHREEQC y sus características. Fuente: Appelo & Postma, 2013	18
2.7.	Resumen de posibles concentraciones de Ca^{2+} en agua en las que la calcita se disuelve a 15 ° C. Fuente: Appelo & Postma, 2005.	23
2.8.	Constantes de equilibrio para la especiación acuosa. Fuente: Sørensen et al., 2008 . .	23
2.9.	Reacciones de complexación superficial para el arsenato. Fuente: Sørensen et al., (2008)	24
2.10.	Reacciones de complexación superficial presente en la base de datos de PHREEQC, WATEQ4F.DAT.	26
2.11.	Composición zeolita. Fuente: Jeon et al., 2009.	26
2.12.	Parámetros isoterma de Langmuir a 25°C. Fuente: Henry (2015)	27
4.1.	RRMSE As y Fe con sustrato de piedra caliza.	41
4.2.	RRMSE As con sustrato de zeolita.	44
4.3.	RRMSE As y Fe columna	46
4.4.	Tiempo de saturación al variar la concentración de As del afluente	47
4.5.	Tiempo de saturación al variar la velocidad de flujo	48
4.6.	Especies con índices de saturación (SI) mayores a 0 a la salida del modelo . . .	49
4.7.	Parámetros de diseño de humedal construido con forma de columna	51

Índice de Ilustraciones

2.1.	Distribución de pH, $[Fe] = 50$ mg/L y $[Fe] = 100$ mg/L.	5
2.2.	Especiación del arsénico. Fuente: Henke, 2009.	9
2.3.	Mapa de las localidades de América del Sur con significativos problemas de contaminación de arsénico. Fuente: Henke, 2009	10
2.4.	Procesos de remoción de As en CW. Fuente: Lizama et al., 2011	14
2.5.	Esquema de una curva de avance o <i>breakthrough curve</i> típica en un proceso de adsorción de sustrato fijo. Fuente: Nassar, 2012	17
2.6.	Diagrama de procesos a modelar.	18
2.7.	Constantes de Equilibrio en el sistema del ácido carbónico a 25°C. Fuente: Appello & Postma, 2005	21
2.8.	Disolución de calcita en sistemas abiertos (izquierda) y cerrados (derecha) con respecto al CO_2 . Fuente: Appello & Postma, 2005.	22
3.1.	Esquema del funcionamiento del comando TRANSPORT. Fuente: Appello & Postma (2005).	31
4.1.	Proceso de disolución de calcita	33
4.2.	Proceso de sorción de As en calcita	34
4.3.	Coprecipitación de As con hidróxido de hierro amorfo	34
4.4.	Porcentaje de contribución de remoción de As del proceso de sorción en calcita y coprecipitación con $Fe(OH)_3(a)$	35
4.5.	Variación del pH en función del tiempo cambiando el pH inicial del modelo PHREEQC actual y Said (2020)	36
4.6.	Variación del Fe en función del tiempo cambiando el pH inicial del modelo PHREEQC actual y Said (2020)	36
4.7.	Variación del Ca en función del tiempo cambiando el pH inicial del modelo PHREEQC actual y Said (2020)	37
4.8.	Variación del As en función del tiempo cambiando el pH inicial del modelo PHREEQC actual y Said (2020)	37
4.9.	Comparación resultados Henry (2015) y PHREEQC del porcentaje de remoción de As y Fe disuelto en función de la concentración inicial de As en la solución con $Me = 1,5$ g, $[Fe] = 50$ mg/L y $T = 18$ h.	38
4.10.	Comparación resultados Henry (2015) y PHREEQC del porcentaje de remoción de As y Fe disuelto en función de la concentración inicial de As en la solución con $Me = 1,5$ g, $[Fe] = 100$ mg/L y $T = 18$ h.	38
4.11.	Comparación resultados Henry (2015) y PHREEQC del porcentaje de remoción de As y Fe disuelto en función de la masa del medio en la solución con $C = 3$ mg/L, $[Fe] = 50$ mg/L y $T = 18$ hr.	39

4.12.	Comparación resultados Henry (2015) y PHREEQC del porcentaje de remoción de As y Fe disuelto en función de la masa del medio en la solución con $C = 3$ mg/L, $[Fe] = 50$ mg/L y $Me = 1,5$ g.	40
4.13.	Comparación resultados Henry (2015) y PHREEQC del porcentaje de remoción de As y Fe disuelto en función de la masa del medio en la solución con $C = 3$ mg/L, $[Fe] = 100$ mg/L y $Me = 1,5$ g.	40
4.14.	Comparación resultados Henry (2015) y PHREEQC del porcentaje de remoción de As disuelto en función de la concentración del As inicial con $M = 1,5$ g, $[Fe] = 50$ mg/L y $T = 18$ hr.	42
4.15.	Comparación resultados Henry (2015) y PHREEQC del porcentaje de remoción de As disuelto en función de la concentración del As inicial con $M = 1,5$ g, $[Fe] = 100$ mg/L y $T = 18$ hr.	42
4.16.	Comparación resultados Henry (2015) y PHREEQC del porcentaje de remoción de As disuelto en función de la masa del medio en la solución con $C = 3$ mg/L, $[Fe] = 50$ mg/L y $T = 18$ h.	43
4.17.	Comparación resultados Henry (2015) y PHREEQC del porcentaje de remoción de As disuelto en función del tiempo de contacto con $C = 3$ mg/L, $[Fe] = 50$ mg/L y $Me = 1,5$ g.	44
4.18.	Comparación resultados Henry (2015) y PHREEQC del porcentaje de remoción de As disuelto en función del tiempo de contacto $C = 3$ mg/L, $[Fe] = 100$ mg/L y $Me = 1,5$ g.	44
4.19.	Comparación resultados Henry (2015) y PHREEQC columna	45
4.20.	<i>Breakthrough curve</i> variando la concentración de As inicial	46
4.21.	<i>Breakthrough curve</i> variando la velocidad de flujo	47
4.22.	Predicción del modelo de la curva de pH y concentración del As y Fe del efluente de la columna en función del tiempo.	49
4.23.	Boxplot de cada región de Chile con datos de concentración de As total sobre 0,1 mg/L.	52
A.1.	Mapa de las localidades de Asia con significativos problemas de contaminación de arsénico. Fuente: Henke, 2009	63
A.2.	Mapa de las localidades de Australia, Nueva Zelanda y el Pacífico sudoccidental con significativos problemas de contaminación de arsénico. Fuente: Henke, 2009)	64
A.3.	Mapa de las localidades de África con significativos problemas de contaminación de arsénico. Fuente: Henke, 2009	64
A.4.	Mapa de las localidades de Europa y Turquía con significativos problemas de contaminación de arsénico. Fuente: Henke, 2009	65
A.5.	Mapa de las localidades de Canadá con significativos problemas de contaminación de arsénico. Fuente: Henke, 2009	65
A.6.	Mapa de las localidades de Estados Unidos con significativos problemas de contaminación de arsénico. Fuente: Henke, 2009	66
A.7.	Mapa de las localidades de América Central y el Caribe con significativos problemas de contaminación de arsénico. Fuente: Henke, 2009	66

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación

El arsénico es muy bien conocido por su toxicidad, particularmente cuando la exposición es prolongada en el tiempo. Por lo tanto, la presencia de arsénico en el agua que usamos y/o consumimos es nociva para la salud humana. Para remover el arsénico de las fuentes de agua se han estudiado una variedad de tratamientos convencionales y no convencionales, sin embargo, la aplicación de tratamientos convencionales es costosa y crea problemas de generación y disposición de lodos. Por otro lado, los sistemas no convencionales, en particular los humedales construidos, tienen bajos costos de inversión y operación. Es por esto que la implementación de humedales construidos es una alternativa al tratamiento de aguas contaminadas en áreas típicamente aisladas, lugares donde habitualmente se encuentran afluentes ricos en arsénico debido a la actividad minera o por su presencia natural en el medio ambiente, donde los convencionales no son viables (Lizama, 2011). Para este estudio, se consideró la modelación de los principales procesos de remoción que ocurren en un humedal construido, cuyo medio de soporte sea piedra caliza y zeolita, y traten aguas ricas en arsénico y metales, tales como el hierro, el calcio, el aluminio y el magnesio.

Actualmente, no existe una guía oficial sobre cómo se debe diseñar un humedal específicamente para la remoción de arsénico (Lizama et al., 2011). Por lo demás, existen diferentes tipos de humedales, tales como: los de flujo superficial (FWS), los de flujo subsuperficial horizontal (HSSF), los de flujo vertical subsuperficial (VF). En particular, en los sistemas operados por flujo vertical el agua se distribuye a través de la superficie de un sustrato plantado con vegetación de humedal o sin plantas (Kadlec & Wallace, 2008). Sin embargo, un inconveniente inevitable que limita la competitividad y la eficiencia de los sistemas de humedales de flujo vertical, y otros, es la obstrucción física, inducida como resultado de la retención de partículas finas inertes en suspensión en los espacios libres del sustrato debido a su precipitación, afectando las vías preferenciales del flujo del agua. La obstrucción es a menudo un fenómeno estacional y generalmente conduce al deterioro de la calidad del agua (Sani et al., 2013). En este estudio se buscara validar el uso de PHREEQC como una herramienta de apoyo al diseño de humedales construidos de flujo vertical. Para ello se utilizara PHREEQC, que es un software de uso libre de modelación geoquímica, de la USGS (United States Geological Survey), el cual es capaz de calcular especiación, simular reactores batch y sistemas de transporte unidimensionales, y realizar cálculos geoquímicos inversos (Parkhurst & Appelo, 2013), para validar los experimentos tipo batch y columna realizados por Henry

(2015) usando la métrica RRMSE. Con ello, se diseñara un humedal construido de flujo vertical con sustrato de piedra caliza, considerando que tiene la forma de una columna, para un tipo de agua con características químicas representativas de las aguas del río Azufre.

La sorción, la precipitación y la coprecipitación son procesos importantes que afecta el movimiento del arsénico en entornos naturales y la eliminación del arsénico del agua contaminada (Henke, 2009; Roman-Ross et al., 2006). Lizama et al.(2011) señalan que los principales procesos de remoción de arsénico, utilizando zeolita y calcita como medio de soporte, en humedales construidos son la sorción, precipitación y coprecipitación (Lizama et al., 2011). En el caso de la piedra caliza, su neutralización acompañada de la coprecipitación de arsénico con hierro férrico es el método más eficaz (Choong et al., 2007; Twidwell et al., 2005). Sumado a lo anterior, los principales factores que afectan la eficiencia de remoción de arsénico y la capacidad de aumento del pH son, el tiempo de contacto y la masa del medio utilizado (Lizama et al., 2017).

La motivación para este Trabajo de Título es emplear las herramientas de PHREEQC existentes para crear un modelo hidrogeoquímico con los principales procesos de remoción de arsénico; sorción, coprecipitación y precipitación. Además, conocer su rango de aplicabilidad en humedales construidos con flujo vertical y forma de columna para la remoción de arsénico. Con esto, será posible utilizar PHREEQC como una nueva herramienta de apoyo al diseño de este tipo de sistema de tratamiento no convencional.

1.2. Objetivos

El objetivo principal de este trabajo consiste en validar el programa computacional de modelación hidrogeoquímico, PHREEQC, como una herramienta de apoyo al diseño de sistemas de tratamiento no convencionales que traten aguas ácidas con presencia de metales y arsénico.

El trabajo consta de cuatro objetivos específicos, los cuales se enumeran a continuación:

1. Identificar los principales procesos que ocurren entre la interacción del agua contaminada con los medio de soporte calcita y zeolita. Luego, usar PHREEQC para modelar estos procesos en un reactor batch y una columna, utilizando los datos de entrada de factores ambientales (concentración de arsénico (As), hierro (Fe)) y de diseño (concentración del medio de soporte y tiempo de contacto) de Henry (2015).
2. Validar el modelo usando el indicador estadístico RRMSE.
3. Evaluar el efecto de la variación de la concentración inicial de As y carga hidráulica en la vida útil de una columna, utilizando la curva de avance o *breakthrough curve*.
4. Proponer el diseño de un sistema de tratamiento no convencional de flujo vertical con forma de columna que trate agua ácida.

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 y su contenido.

Capítulo 2 “Revisión bibliográfica”: En este capítulo se presentan los antecedentes recopilados con relación al trabajo de título. En primer lugar, se realiza un breve descripción de los antecedentes de donde se extrajo la base de datos para realizar el presente trabajo, se describen el metaloide y los metaloides estudiados y su normativa nacional e internacional, profundizando en la presencia del arsénico en el país y a nivel mundial, y en su geoquímica. Luego, se presentan los sistemas de tratamientos convencional y no convencionales, en particular, las características de los humedales construidos, la geoquímica de los mecanismos de remoción de contaminantes como hierro y arsénico, y las características de los sustratos utilizados, piedra caliza y zeolita. A continuación, se explica la saturación de los sustratos utilizados en una columna con la curva de avance o *breakthrough curve*. Luego, se presenta el modelamiento en PHREEQC donde se describen los conceptos básicos del programa y los procesos a modelar, junto con sus ecuaciones. Finalmente, se describe la métrica utilizada para la validación de PHREEQC.

Capítulo 3 “Metodología”: En este capítulo se describe la metodología utilizada en todos los procesos de remoción considerados, de acuerdo a los comandos de PHREEQC, y los análisis de comportamiento a los reactores batch y columnas variando las concentraciones iniciales y pH. En primer lugar, se explican los comandos y sus valores de entrada para la modelación de cada proceso en reactores batch, columnas y humedales construidos.

Capítulo 4 “Resultados y discusión”: En este capítulo se presentan y analizan los procesos modelados, de forma independiente y en conjunta, y los resultados obtenidos del modelo, en particular los resultados del RRMSE tanto para los experimentos de reactor batch y columna. En primer lugar, se analiza cada procesos modelado individualmente y en conjunto. En segundo lugar, se presentan los resultados del indicador estadístico RRMSE de la comparativa de los resultados experimentales de Henry (2015) y los del modelo en PHREEQC, y se analizan las posibles diferencias entre ambos resultados. Luego, se analizan los efectos de la concentración inicial de As y de la velocidad de flujo en el tiempo de saturación de la columna, curva de avance o *breakthrough curve*. Finalmente, se presenta una aplicación del modelo donde se realiza un diseño un sistema de tratamiento no convencional en la zona de estudio y una exposición de zonas con características de calidad de agua parecidas donde sea posible la aplicación de este sistema de tratamiento no convencional.

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

Capítulo 2

Revisión Bibliográfica

2.1. Antecedentes

El análisis de los datos se realizó utilizando la base de datos de Henry (2015), Said (2020) y Jaque (2017). A continuación, se realizara una breve descripción de los trabajos realizados por ambas autoras y los datos utilizados en el presente estudio.

En el estudio de Henry (2015) se evaluó la capacidad de remoción de arsénico utilizando zeolita y piedra caliza y su potencial aplicación como medios de soporte en humedales artificiales. Para ello realizó una serie de experimentos a escala de laboratorio tipo batch, columna y humedal artificial, utilizando como medio de soporte la piedra caliza y zeolita. Para este estudio solo se consideraran los datos del reactor batch y columna, cuyos datos de entrada, es decir, las características químicas del agua utilizada en los experimentos, y metodología de medición de sus componentes químicos se detallaran más adelante. Además, para evitar problemas de datos anómalos, duplicados y error de balance de carga, en los datos de entrada, se realizara un aseguramiento y control de calidad (QA/QC) para definir los datos definitivos de entrada al modelo en PHREEQC.

En primer lugar, los datos de entrada a los experimentos de los reactores batch fue un agua ácida preparada por Henry (2015) en laboratorio, esta consiste en una agua destilada a la que se le agregaron las concentraciones de boro (B) y ácido sulfúrico (H_2SO_4) hasta conseguir una agua ácida con las características químicas mostradas en la tabla 2.1.

Tabla 2.1: Características químicas agua reactor batch.

Volumen solución [ml]	[B] [mg/L]	[H_2SO_4] [mg/L]	pH
240	30	0,425	2

Con el fin de evaluar la eficiencia de remoción de cada suelo, piedra caliza y zeolita, bajo distintas condiciones experimentales, Henry (2015) realizó los experimentos variando la concentración de As inicial (C), tiempo de contacto (T), masa de medio (M) y concentración de Fe ([Fe]), considerando las siguientes combinaciones:

Tabla 2.2: Parámetros ambientales y de diseño evaluados en el reactor batch.

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

Por ende, para cada combinación se preparó un agua ácida con concentraciones de arsénico (As) y hierro (Fe) diferentes, y éstas fueron agregadas junto con el B y H_2SO_4 . En la figura 2.1 se muestra la distribución de los datos de entrada para los experimentos en reactores batch para el pH y la concentración de hierro inicial, tanto para el caso de 50 mg/L y 100 mg/L. Como se puede ver, ninguno de los valores deseados para los parámetros analizados se consigue para todos los casos. Esto es importante ya que para combinación modelada en PHREEQC se debe ingresar el dato real medido, el cual no necesariamente es igual a los presentados en las tablas 2.1, para el caso del pH, B y H_2SO_4 , y 2.2, para el caso de las concentraciones iniciales de As y Fe.

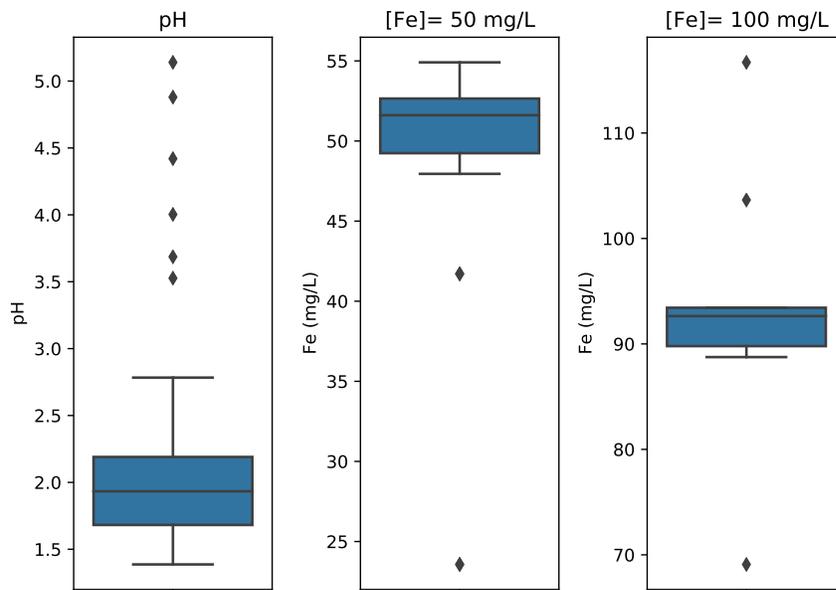


Figura 2.1: Distribución de pH, [Fe] = 50 mg/L y [Fe] = 100 mg/L.

Sumado a los resultados de la capacidad de remoción de ambos sustratos, piedra caliza y zeolita, Henry (2015) encuentra la isoterma de Langmuir para los reactores batch para dos casos, primero para cuando la concentración de Fe inicial es de 50 mg/L, y segundo, para cuando es de 100 mg/L. En el caso de la zeolita es muy importante esta isoterma de Langmuir debido a que no se encontró en la bibliografía tasas de disolución de zeolita bajo las condiciones de este experimento.

La metodología adoptada por Henry (2015) para medir las concentraciones de salida de los reactores batch, una vez cumplido el tiempo de contacto, fue filtrar la mitad del contenido del reactor y la otra se dejó sin filtrar. Luego, se agregó una gota de ácido nítrico por cada 20 ml para la preservación de las muestras, luego se refrigeraron (5°C) hasta ser analizadas. Esto es importante, ya que se deben considerar para el análisis de validación de PHREEQC las muestras filtradas debido a que PHREEQC entrega las concentraciones disueltas y no las totales de los componentes.

Del QA/QC realizado a los datos de entrada de Henry (2015) no se identificaron datos anómalos y se identificó que cada uno de las muestras testeadas en los reactores batch no supera el 20% de error de balance de cargas, donde este valor es el entrego por PHREEQC. Sin embargo, se encontraron muestras duplicadas y con resultados inconsistentes entre dos combinaciones, las cuales se muestran en la tabla 2.3. Los datos duplicados corresponden entre las combinaciones de C igual a 3 mg/L y [Fe] igual a 50 mg/L con la combinación de T igual a 18 y [Fe] igual a 50, sumado a lo anterior se tiene la combinación de M igual a 1,5 g, la cual si la comparamos con el caso duplicado se observa que aunque las condiciones de tiempo de contacto, masa del sustrato, concentración de As y Fe inicial, y pH sean muy parecidas, los resultados de porcentaje de remoción de Fe, datos destacados, son bastante diferentes. Por lo que, al no haber información concluyente, al hacer el análisis de validación, estas combinaciones no serán consideradas.

Tabla 2.3: Resultados experimentales Henry (2015)

Combinación	T (hr)	Me (g)	As ₀ (mg/L)	Fe ₀ (mg/L)	Fe _f (mg/L)	Porcentaje de remoción de Fe	pH ₀	pH _f
C = 3 y [Fe] = 50	18	1,5	2,87	51,61	17,58	65,94	2,15	6,01
T = 18 y [Fe] = 50	18	1,5	2,87	51,61	17,58	65,94	2,15	6,01
M = 1,5	18	1,5	2,78	51,73	5,15	90,05	2,78	6,07

En segundo lugar, los datos de entrada a los experimentos de columna se prepararon igual que para los experimentos tipo reactor batch, sin embargo, solo se considero la combinación de C igual a 3 mg/L, T igual a 91 días, M igual a 1037,34 y [Fe] igual a 50 mg/L. Las dimensiones del montaje experimental de la columna es una altura de 25 cm de altura y un diámetro de 5,8 cm. El velocidad del flujo en operación considerado fue de 20 mm/d, valor comúnmente utilizado en la operación de humedales artificiales (Kadlec & Knight, 1996). La dispersividad longitudinal del sistema no fue medida, así que se estimó del orden de 6 m, considerando lo medido por Rezaei et al., (2005).

Por otro lado, Said (2020) evaluó el modelo geoquímico PHREEQC como una herramienta de diseño a sistemas no convencionales de tratamientos de aguas. En este estudio se modelaron en PHREEQC los principales procesos asociados a la remoción de As, correspondientes a disolución de caliza, oxidación de hierro, formación de hidróxidos de hierro y coprecipitación de arsénico, donde en este último proceso se considero que la relación de moles entre hierro y arsénico (Fe:As) correspondió a 1:0,0615, es decir, que por cada 1 mol de hierro precipitado se remueven 0,0615 moles de arsénico. Los datos de entrada al modelo de este estudio fueron los de Henry (2015), por lo que no fuere necesario hacer otro análisis QA/QC.

Por último, las características del agua utilizada por Jaque (2017) son las presentadas en la tabla 2.4. Estas mismas características se usaran para modelar un humedal construido en PHREEQC se presentan las características químicas del agua usada. Concentraciones promedio de las especies químicas más importantes que se encuentran presente en el río Azufre. Del QA/QC se obtiene un error de balance de cargas menor al 20 %.

Tabla 2.4: Características químicas agua humedal construido

Elemento	Unidad	Valor
Temperatura	[°C]	25
pH	[-]	2
Al	[mg/L]	60,0
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

Considerando las características químicas de las aguas a modelar en PHREEQC, presentadas en las tablas 2.2 y 2.4, se considera que los metales de estudiar son el hierro, calcio, aluminio y magnesio. Todos estos metales fueron seleccionados debido a su capacidad de formar precipitados de minerales que involucren al arsénico, y en el caso del calcio y magnesio, sumado a lo anterior, debido a que son iones mayoritarios, siendo todos estos factores influyentes en la remoción de arsénico (Twidwell et al., 2005).

2.2. El arsénico y su interacción con los metales de estudio

A continuación, se presenta una breve descripción del arsénico y de los metales, hierro, calcio, aluminio y magnesio, de estudio. Esta descripción incluye algunas características del tipo de metal o metaloide, sus estados de oxidación, el estándar permitido según la Agencia de Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos (US EPA) y el máximo permitido según las normativas nacionales.

2.2.1. Arsénico

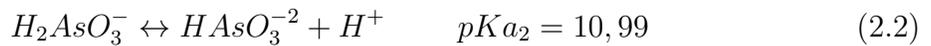
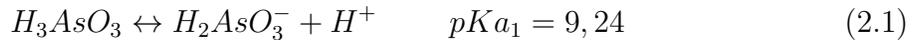
El arsénico (As) es un metaloide, ya que se comporta como un metal y un no metal, de número atómico 33 y del grupo 15 de la tabla periódica. Se puede encontrar de forma natural en la Tierra, principalmente en el núcleo de la tierra y en porciones ricas en arcilla y sulfuro de la corteza terrestre. El arsénico se puede encontrar naturalmente en diferentes estados de oxidación -3, 0, +3 y +5, los cuales se presentan en la tabla 2.5. La especiación del arsénico disuelto depende del pH, condiciones redox, otras reacciones químicas acuosas, y de la actividad biológica (Henke, 2009).

Tabla 2.5: Estados de oxidación del As, con sus símbolos y nombre correspondiente

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

Para el caso de As(III) el arsénico se puede encontrar en aguas naturales como arsenito (AsO_3^{-3}) y para el As(V) como arsenato (AsO_4^{-3}). El arsenito es comúnmente encontrado como una especie sin carga (H_3AsO_3), y cargas negativas ($H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{-2}$ y AsO_3^{-3}) son encontradas a altos pH (>9). Por otro lado, el arsenato es comúnmente encontrado como especie de carga negativa ($H_2AsO_4^-$ y $HAsO_4^{-2}$) (Lizama et al., 2011). Estos sistemas se expresan mediante las siguientes reacciones, donde los valores de pKa_i mostrados son los expuestos por Wolthers et al. (2005) bajo condiciones de temperatura igual a 25°C y 1 bar de presión, donde $pKa_i = -\log(Ka_i)$ y Ka_i son las constantes de equilibrio de las reacciones.

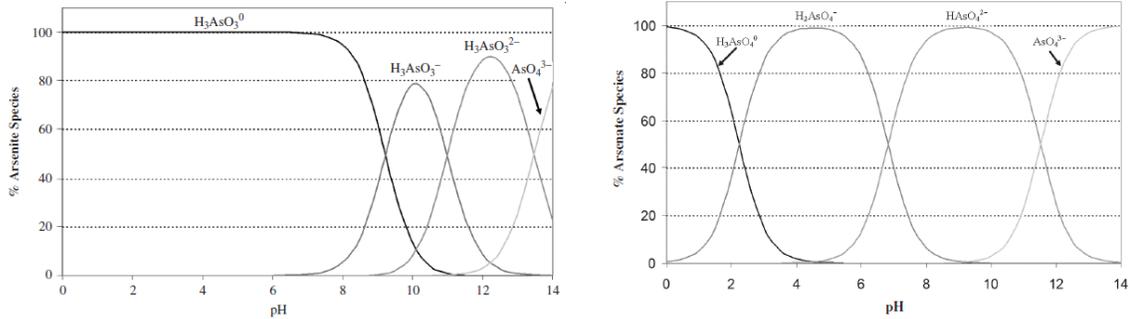
- As(III)



- As (IV)



Los pKa_i indican el pH delimitante entre las zonas donde predomina cada especie del arsénico disuelto. En caso que el pH sea igual a la constante de equilibrio (pKa_i) de las reacciones, las concentraciones de las especies involucradas serán iguales al 50%. En las figuras 2.2 (a) y (b) se muestran cómo la especie del arsénico disuelto varía con el pH, para el As(III) y As(V) respectivamente.



(a) Especiación del ácido arsenioso, As (III), en función del pH.

(b) Especiación del ácido arsénico, As (V), en función del pH.

Figura 2.2: Especiación del arsénico. Fuente: Henke, 2009.

El arsénico es un elemento presente en todos los lugares en el medio ambiente y se sabe que su exposición prolongada en el tiempo produce efectos adversos. Por lo tanto, la presencia de arsénico en el agua que usamos y/o consumimos es nociva para la salud humana (Lizama et al., 2011; Lichtfouse et al., 2013). En el medio ambiente, el arsénico es usualmente encontrado combinado con oxígeno, azufre y cloro, como forma inorgánica y, con hidrógeno y carbono, como forma orgánica tanto en agua, tierra o alimentos como dentro del cuerpo humano (Lichtfouse et al., 2013). En humanos, la exposición a largo plazo al arsénico inorgánico en agua contaminada es la causa de tumores de pulmón, piel, hígado, vejiga y riñón, por lo que es necesario tratarla para que cumpla con la normativa propuesta por organismos competentes, como la OMS (Organización Mundial de la Salud) (Lichtfouse et al., 2013; Appelo & Postma, 2005).

En el mundo existen países con aguas subterráneas contaminadas con arsénico, aguas geotérmicas y/o rocas y desechos mineros sustanciales que contienen arsénico, las cuales han sido identificadas como serias amenazas. Algunos de estos países son Argentina, Camboya, Chile, China, México, Nepal, Pakistan, Taiwan, Vietnam, y Estados Unidos. En la figura 2.3 se muestran las localidades con casos de contaminación en América del Sur, donde cada símbolo indica la causa de la contaminación, en particular, el círculo es energía geotérmica, el triángulo son yacimientos mineros, el cuadrado son yacimientos de carbón y minería de carbón, y el rombo son aguas subterráneas, y los números diferencian las localidades que se describen y se resumen en las tablas presentes en Henke, K. (2009). Como se puede identificar de la figura 2.3, en Chile existen casos de contaminación de arsénico en la zona centro norte y norte del país, y las principales causas son las aguas subterráneas contaminadas naturalmente, los yacimientos mineros, y la geotérmica moderna. En la sección Anexo A se muestran las partes restantes de mundo con problemas de contaminación de arsénico. Posiblemente, más de 100 millones de personas puedan estar en riesgo por el agua subterránea contaminada con arsénico. Además, hay áreas del mundo con niveles de arsénico excesivamente altos ($> 100 \mu\text{g/L}$); estas áreas incluye Bangladesh, Mexico, Vietnam, partes de Estados Unidos y otros países (Henke, 2009; Lizama et al., 2017).



Figura 2.3: Mapa de las localidades de América del Sur con significativos problemas de contaminación de arsénico. Fuente: Henke, 2009

2.2.2. Metales

– Hierro

El hierro (Fe) es un elemento químico cuyo número atómico es 26 y es del grupo 8, periodo 4 de la tabla periódica, correspondiente a los metales de transición. El hierro es el segundo metal más abundante en la corteza terrestre, representando alrededor del 5% de su composición. Sus estados de oxidación más comunes son +2 y +3. Los óxidos de hierro más conocidos son el óxido de hierro (II), FeO , y el óxido de hierro (III), Fe_2O_3 . En la naturaleza raramente se encuentra en su estado elemental, debido a que sus iones Fe^{2+} y Fe^{3+} fácilmente interactúan con compuestos con oxígeno y azufre, formando óxidos, hidróxidos, carbonatos y sulfuros. Por esto, comúnmente, el hierro se presenta en la naturaleza en forma de óxidos (Clout & Manuel, 2015). El hierro se presenta en formas disueltas como iones (Fe^{2+} , Fe^{3+}) o en formas superiores precipitadas, principalmente, como $Fe(OH)_3$ o schwertmannita (Barloková & Ilavský, 2010; Caraballo et al., 2013).

La US EPA determina el estándar permitido para el hierro en agua potable de 0,3 mg/l (EPA, 2020), misma concentración máxima establecida por la normativa nacional sobre calidad de agua potable (NCh 409/1, 2005) pero muy por debajo de los 5 mg/L requeridos por la norma nacional sobre requisito de calidad del agua para diferentes usos (NCh 1333, 1987).

– Calcio

El calcio (Ca) es un elemento químico cuyo número atómico es 20 y es del grupo 2, periodo 4 de la tabla periódica, correspondiente a los metales alcalinotérreos. El calcio es el quinto elemento más abundante en la corteza terrestre, representando alrededor del 3,5 % de su composición. Posee solo un estado de oxidación que es +2. Nunca es encontrado en su forma elemental porque es muy reactivo, es común hallarlo como caliza ($CaCO_3$), yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) y fluorita (CaF_2) (Kenneth, 1995), mientras que en el agua es comúnmente encontrarlo como ion Ca^{2+} .

La US EPA no determina el estándar permitido para el calcio en agua potable (EPA, 2020), al igual que las normativas nacionales NCh 409/1 (2005) y NCh 1333 (1987). máximos para el calcio y magnesio.

– Aluminio

El aluminio (Al) es un elemento químico cuyo número atómico es 13 y es del grupo 13, periodo 3 de la tabla periódica, correspondiente a los metales del bloque p. Se trata de un metal no ferromagnético. Es el tercer elemento más común encontrado en la corteza terrestre. El aluminio es conocido por disolverse en agua en condiciones ácidas y básicas (Al-Muhtaseb et al., 2008). La solubilidad del aluminio varía con el pH, es menos soluble a un pH de 7, y aumenta su solubilidad como iones Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$ y $Al(OH)_2^+$ a pH mayores a 4 y menores a 5; y como ion aluminato $Al(OH)_4^-$ a pH mayores a 9 (Kadlec & Wallace, 2008).

La US EPA determina el estándar permitido para aluminio en agua potable de 0,05–0,20 mg/l (EPA, 2020), elemento que no se considera en la NCh 409/1 (2005) y que está muy por debajo de los 5 mg/L requeridos por la NCh 1333 (1987).

– Magnesio

El magnesio (Mg) es un elemento químico cuyo número atómico es 12 y es del grupo 2, periodo 3 de la tabla periódica, correspondiente a los metales alcalinotérreos. Es el octavo elemento más abundante de la corteza terrestre y el tercero más abundante disuelto en el agua de mar. Se ha establecido que la presencia de Mg^{2+} disuelto favorece la precipitación de $CaCO_3$, como aragonita, en lugar de la calcita más estable, del agua de mar supersaturada y otras soluciones acuosas ricas en magnesio (Berner, 1975).

La US EPA no determina el estándar permitido para el magnesio en agua potable (EPA, 2020) al igual que la normativa nacional NCh 1333 (1987), sin embargo la normativa nacional NCh 409/1 (2005) establece un límite máximo de 125 mg/L.

2.3. Procesos de remoción de arsénico en sistemas convencionales

Actualmente existen distintas tecnología convencionales y no convencionales para remover el As del agua. Dentro de la tecnología convencional podemos encontrar procesos, principalmente físicos y químicos, que han sido tradicionalmente usados, tales como la oxidación,

precipitación y coprecipitación, coagulación, separación de membranas, intercambio iónico y adsorción. Por lo general, este tipo de procesos son caros, por lo que se buscan nuevas tecnologías más baratas y fácil de manejar (Choong et al., 2007; Bissen & Frimmel, 2003). A continuación, se realiza un breve descripción de los procesos de oxidación, coagulación y floculación, precipitación/coprecipitación y adsorción.

2.3.1. Oxidación

La oxidación es un proceso que busca oxidar el As(III) a As(V), ya que este es más fácil de remover. Este proceso en presencia de aire u oxígeno puro es lento, por lo que se usan oxidantes, tales como, el ozono, cloro, hipoclorito, dióxido de cloro o peróxido de hidrógeno (H_2O_2) para acelerar la tasa de oxidación. La oxidación de As (III) también es posible en presencia de óxido de manganeso o por procesos de oxidación avanzados (Bissen & Frimmel, 2003). La oxidación de As(III) a As(V) se muestra en la ecuación 2.7, con el sistema redox As(III)/As(V).



2.3.2. Coagulación y floculación

La coagulación y floculación es uno de los procesos más usados para la remoción de arsénico en el agua (Choong et al., 2007). La coagulación es un proceso que consiste en agregar un coagulante a la mezcla y que se forme un compuesto entre el As y la sal agregada, el cual precipite y, por ende, se pueda remover el As de la fase líquida. La floculación consiste en añadir un polímero floculante con el objetivo de formar flocs, los cuales luego pueden ser removidos del agua a través de la sedimentación y/o filtración. Un ejemplo de coagulante es el cloruro de hierro ($FeCl_3$) y del floculante el polisilicato de hierro (PSI), siendo el $FeCl_3$ más efectivo en la remoción de As (Ngo et al., 2002).

2.3.3. Precipitación/Coprecipitación

El arsénico puede ser removido por coprecipitación con hidróxido de hierro ($Fe(OH)_3$), carbonato de calcio ($CaCO_3$) o hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$), o por precipitación del arsenato de calcio ($Ca_3(AsO_4)_2$). Este último proceso de remoción se lleva a cabo a altos niveles de pH (12-13) inducidos por el tratamiento con cal, donde una gran fracción de iones As (V) precipitarán como $Ca_3(AsO_4)_2$ (Moon et al., 2004). La presencia de carbonato (CO_3^{2-}) causa una disminución en la remoción de arsénico con hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$) (Bissen & Frimmel, 2003).

2.3.4. Adsorción

La adsorción es el proceso físico en el que el arsénico se adhiere en la superficie de una fase condensada sólida o líquida (sorbente). El As(V) puede ser adsorbido por el dióxido de manganeso (MnO_2). Algunas investigaciones muestran que el As(III) puede ser efectivamente removido con poco tiempo de contacto en sistemas de tratamiento con filtros de lecho fijo que contengan arena revestida con óxido de manganeso (MnO), ya que después de un tratamiento, el óxido de manganeso (II) se oxida y da como producto dióxido de manganeso. El arsénico

también se puede adsorber a hidróxido de hierro granulado (GFH). Se observa que a menores valores de pH, la adsorción de As(V) a GFH es mejor que la adsorción de As(III) (Bissen & Frimmel, 2003).

2.4. Procesos de remoción de arsénico en sistemas no convencionales

En un sistema no convencional o de tratamiento natural, los procesos que ocurren dependen principalmente de sus componentes naturales para alcanzar el objetivo deseado. Los sistemas de tratamiento natural para el tratamiento de aguas residuales están disponibles en tres categorías principales: acuáticos, terrestres y de humedales. Todos dependen de las respuestas físicas y químicas naturales, así como de los componentes biológicos únicos en cada proceso (Crites et al., 2014). Los humedales construidos, en inglés *constructed wetlands* (CW), como sistema natural de tratamiento de agua, requieren poca inversión y bajos costos operacionales, además son capaces de remover una variedad de contaminantes, incluyendo metales y metaloides como el As. La principal aplicación de los CW ha sido el tratamiento de diferentes aguas residuales, sin embargo, también tienen un alto potencial para el tratamiento de aguas contaminadas con metales y metaloides (Lizama et al., 2018; Lizama et al., 2011, Lizama et al., 2017).

Por lo general, el humedal construido tiene tres componentes principales: una capa impermeable (generalmente arcilla), una capa de grava que proporciona un sustrato (es decir, un área que proporciona nutrientes y soporte) para la zona de raíces, y una zona de vegetación por encima de la superficie.

Alarcón-Herrera et al. (2012) indican que los CW también podrían ser altamente eficientes en la remoción de As desde agua sintética para convertirla en agua de consumo humano. Sin embargo, aún hay una gran carencia en el conocimiento sobre el desempeño del sistema de los CW en el tratamiento de aguas con altas concentraciones de As, principalmente por el hecho de que la retención del As involucra un gran número de procesos físicos y bioquímicos que suceden simultáneamente (Llorens et al., 2013); estos procesos biogeoquímicos se muestran en la figura 2.4.

Los procesos de remoción de arsénico que se muestran en la figura 2.4 son los siguientes:

1. En la parte del centro se muestra el proceso de oxidación-reducción de arsenito (As(III)) y arsenato (As(V)), que se debe a la actividad bacteriana. La reducción se debe a la materia orgánica (OM) y la oxidación a óxidos de manganeso ($MnO_{2(s)}$).
2. En la parte superior se muestran los procesos de sorción, acumulación y coprecipitación. El arsénico pueden ser sorbidos por la materia orgánica (OM) y por hidróxidos de hierro sólidos ($Fe(OH)_{3(s)}$), acumulado en plantas (raíces, tallo y hojas) y coprecipitado por hidróxidos de hierro sólidos ($Fe(OH)_{3(s)}$).
3. En el lado derecho se muestran los procesos de sorción, coprecipitación y precipitación del arsenato (As(V)). La sorción puede ser llevada a cabo por óxidos de manganeso ($MnO_{2(s)}$) y el sustrato, la coprecipitación por óxidos de manganeso ($MnO_{2(s)}$) y precipitados como minerales por reacciones químicas que involucren calcio (Ca), magnesio (Mg), aluminio (Al) y hierro (Fe).

4. En el lado izquierdo se muestran los procesos de biometilación, la formación de arsina y la volatilización. El arsenito (As(III)) puede reaccionar con hidrógeno y formar arsina (AsH_3), o biometilizarse y formar metil arseninas.
5. En la parte inferior se muestran los procesos de sorción, coprecipitación y precipitación. La sorción y coprecipitación del arsenato (As(V)) y arsenito (As(III)) se produce debido a la presencia de hierro reducido (Fe(II)) y el sulfuro que precipitan pirita (FeS_2) o sulfuro de hierro (FeS) (Henke, 2009), y el arsenito (As(III)) puede precipitar como minerales de sulfuro (AsS) o hierro (AsFeS).

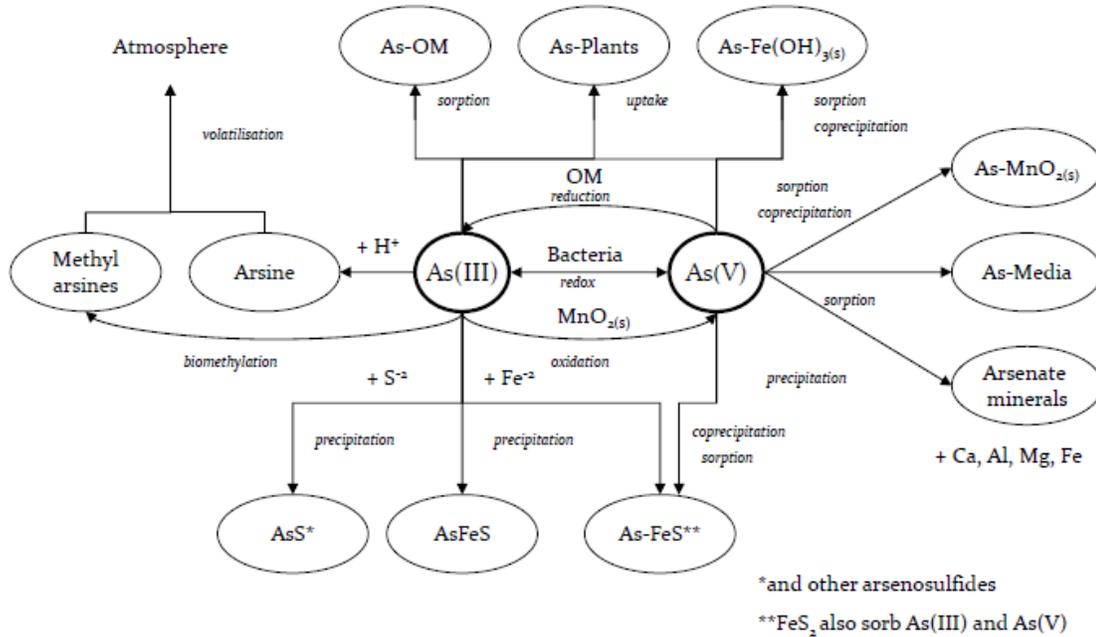


Figura 2.4: Procesos de remoción de As en CW. Fuente: Lizama et al., 2011

Los principales procesos de remoción de arsénico en humedales construidos son la precipitación, coprecipitación y sorción.

La precipitación es el resultado de la oxidación, reducción, cambios de pH o mezcla de químicos en una solución, que conlleva que el As disuelto en solución reaccione con otras especies disueltas (como Ca^{+2} , Fe^{+3} y Mn cationes) para formar sólidos, entre ellos podemos encontrar el $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ (Bissen & Frimmel, 2003). En ambientes oxidantes con altos niveles de As(V) su precipitación con calcio, magnesio, aluminio y Fe(III) puede ocurrir (Henke, 2009). Por otro lado, en ambientes reductores y en presencia de azufre (S) y Fe, el arsénico puede formar compuestos de sulfuros insolubles, como la oropimente (As_2S_3) y arsenopirita (AsFeS) (Lizama et al., 2011).

La coprecipitación es el proceso donde el As es incorporado dentro de los precipitados en desarrollo (o nuevos) de otras especies químicas (Henke, 2009), lo anterior puede deberse a que el Fe actúa como un agente coprecipitador para el arsénico, o a que los sulfuros orgánicos producidos por la biodegradación de raíces y microorganismos pueden coprecipitar arsénico

(Lizama et al., 2011). El As se puede eliminar por coprecipitación con hidróxido de Fe(III), $Al_2(SO_4)_3$, $CaCO_3$ y $Mg(OH)_2$ (Bissen & Frimmel, 2003).

La sorción es el proceso que se refiere a la retención de iones y otras especies disueltas en líquidos o gases por su acumulación en las superficies de materiales sólidos, donde la especie adsorbida no es un componente principal en la química interna del sólido. Los materiales sólidos se denominan a menudo adsorbentes o sorbentes y el soluto adsorbido se llama adsorbato o sorbido. El arsénico reemplaza comúnmente a los hidróxidos, OH^- , u otras especies químicas en la superficie del adsorbente. Por ejemplo, una superficie que contiene aluminio en una solución acuosa que contiene arsénico, $H_2AsO_4^-$ desplaza al OH^- de la superficie del aluminio en una reacción de intercambio iónico (Henke, 2009). El arsénico es altamente afín a óxidos y oxihidróxidos de hierro, por lo que la sorción de As en estos oxi(hidroxi)dos puede ser consecuencia de su remoción (Lizama et al., 2017). El As(V) puede sorberse a ferrihidrita y goetita, y As(III) a goetita, haolinita, illita e hidróxido de aluminio amorfo. En el caso del Fe y Al, se escogieron estos metales de estudio debido a que el As (III) y As (V) pueden adsorberse en las superficies de varios (oxi)(hidr) óxidos de hierro y aluminio (Foster, 2003) y a menudo son importantes para remover el arsénico del agua (Stollenwerk, 2003). La sorción depende principalmente del medio (o sustrato), sorbente importante en este estudio debido a que el sustrato es un componente de los humedales construidos, donde el más común es la grava, y las partículas minerales o coloides, en particular (oxi)(hidr)óxidos, tales como los (oxi)(hidroxi)dos de Fe, Al y Mn (Henke, 2009), siendo los óxidos de Fe mejores sorbiendo arsenato que los óxidos de Al y Mn, y materia orgánica (MO). En ambientes oxidantes y a pH neutro la sorción de As en óxidos de Fe se ve favorecido (Lizama et al., 2011).

Los factores más importantes que afectan la remoción de As en CW son el pH y la presencia de Fe y S (Lizama et al., 2011), en particular el pH es un parámetro significativo en el control del proceso de sorción, ya que en condiciones ácidas se puede disolver la superficie del sorbente y aumentar el área superficial y el número de sitios de sorción. (Henke, 2009, Bose, 2002). Otros factores como la temperatura, la presencia de fuentes de carbono y oxígeno disueltos pueden volverse más importantes en presencia de microorganismos, ya que, como se indicó anteriormente, la actividad bacteriana es responsable del proceso de oxidación-reducción (e.g bacterias sulfato reductoras, hierro oxidantes, arsenita oxidantes y arsenato reductoras), por lo que, pueden jugar un rol significativo bajo condiciones ambientales favorables (Lizama et al., 2011).

2.4.1. Sustrato

A continuación, se presentan las principales características y composición de los sustratos, piedra caliza y zeolita, junto con sus procesos de remoción de As.

2.4.1.1. Piedra caliza

La piedra caliza es una roca sedimentaria, compuesta principalmente de calcita ($CaCO_3$), asequible, que actúa como controladora de pH y aportante de características beneficiosas secundarias significativas, como una superficie heterogénea, un sitio de unión secundario y capacidad de reutilización (Devi et al., 2014). Werner (2016), Lizama et al. (2017). Devi et al. (2014), Said (2020), Henry (2015), Ayala (2020) y Jaque (2017) son algunos de los autores que utilizaron piedra caliza como medio de soporte en experimentos batch, columnas

o humedales contruidos de flujo subsuperficial horizontal para la remoción de arsénico, sus resultados van desde un 95 % hasta un 100 % de remoción del contaminante.

La tasa de disolución de la piedra caliza es un factor clave en la remoción de arsénico, en efecto, una fuente continua de CO_2 genera la disolución de la piedra caliza (Appelo & Postma, 2005).

A pesar de la relevancia que pueden tener los procesos de sorción en la eliminación de As, no es posible descartar procesos de coprecipitación y precipitación de arsenato férrico ($FeAsO_4$). Del mismo modo, no se puede descartar que ambos procesos de eliminación (sorción y coprecipitación) ocurran simultáneamente (Lizama et al., 2018; Lizama et al., 2017).

Para saber si un mineral es capaz de remover iones y otras especies disueltas de soluciones, es importante el punto de carga cero, cuyas siglas en inglés es zero point charge (ZPC). El ZPC de un mineral es el pH de un solución acuosa en contacto con el sólido cuando el sólido tiene una carga superficial neta nula. Cuando el pH es menor al ZPC la superficie del sólido es cargada positivamente en general. La superficie cargada positivamente puede atraer y adsorber fácilmente oxianiones de As(V). Por otro lado, si el pH es mayor el ZPC, la carga neta de la superficie se vuelve negativa y la adsorción de oxianiones disminuye (Henke, 2009). El ZPC de la piedra caliza es de 8,9 (Darbha et al., 2010).

2.4.1.2. Zeolita

La zeolita es un mineral que se encuentra en rocas sedimentarias, cuyos componentes principales son silicato y alúmina (Jeon et al., 2009), con un costo relativamente bajo y con un potencial para remover el arsénico que contamina las aguas subterráneas (Maryam et al., 2020). La zeolita ha sido investigada principalmente en experimentos de laboratorio para el tratamiento de drenaje minero ácido (AMD) (Lizama et al., 2017). Del estudio realizado por Lizama et al. (2017), donde se estudió la remoción de arsénico y hierro del agua ácida mediante zeolita y piedra caliza en experimentos batch y de columna, se observó que el principal mecanismo de remoción de arsénico con zeolita es la sorción. En este mismo estudio se concluyó que la concentración de hierro no afecta la remoción de As en la zeolita, las concentraciones finales de Al y Mg son mayores con el sustrato de zeolita que piedra caliza, esto se debe principalmente a la disolución de la zeolita, mientras que el Ca es mayor en la piedra caliza y que las concentraciones de estos metales, Al, Mg y Ca, aumentan con el aumento del tiempo de contacto. La conclusión de este estudio fue que la piedra caliza sería más apropiada que la zeolita cuando el As y el Fe están presentes en condiciones ácidas, dada su mayor capacidad para eliminar tanto el As como el Fe y elevar el pH.

2.5. *Breakthrough curve*

El comportamiento dinámico de un sustrato fijo generalmente se describe mediante la concentración de iones y otras especies disueltas en el efluente en función del tiempo de operación o del volumen de producción. Luego de que la zona de transferencia de masa, representada por la zona oscura en cada columna de la figura 2.5, llega al final de la columna en el tiempo t_b algo del adsorbato sale con el efluente de la columna, lo que generalmente no es deseable. Esto se denomina el *breakthrough* y el tiempo t_b se denomina tiempo de ruptura.

El concepto se ilustra mediante las curvas de avance en la figura 2.5, que representan la concentración del adsorbato en el efluente de la columna, C con respecto a la concentración de entrada de las columnas, C_0 en función del tiempo (Nassar, 2012). En el caso de un humedal construido de flujo vertical es importante conocer el tiempo de ruptura y, más aún, el tiempo en el cual la concentración de la especie disuelta, de interés a remover, supera las normas establecida por las autoridades competentes. Deliyanni & Matis (2009) modelaron la sorción de iones metálicos a partir de una solución acuosa mediante adsorbentes a base de hierro, y evaluaron el efecto de varios parámetros operativos, como la profundidad del sustrato, la concentración de contaminantes de entrada, el caudal y el tamaño del sorbente, donde se observó que al variar estos parámetros también varía la curva de avance o *breakthrough curve*.

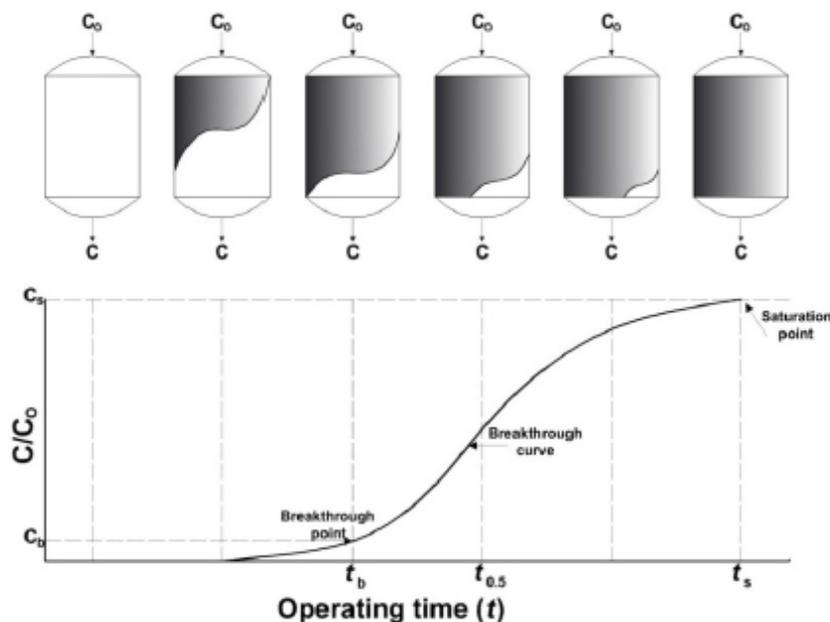


Figura 2.5: Esquema de una curva de avance o *breakthrough curve* típica en un proceso de adsorción de sustrato fijo. Fuente: Nassar, 2012

2.6. PHREEQC

A continuación, se describirán los conceptos básicos del programa PHREEQC, incluyendo sus bases de datos y los archivos de entrada.

PHREEQC es un software libre de modelación geoquímica, de la USGS (United States Geological Survey), el cual es capaz de calcular especiación, simular reactores batch y sistemas de transporte unidimensionales, y realizar cálculos geoquímicos inversos (Parkhurst & Appelo, 2013).

Lo primero es definir el modelo conceptual con todos los procesos a modelar y sus interacciones más importantes. En la figura 2.6 se muestra un diagrama de los procesos a modelar para ambos sustratos, piedra caliza y zeolita. Se modelara un reactor batch, columna y CW con forma de columna, cuyos procesos son:

- -Reactor batch: Disolución de la calcita, la sorción de la calcita, la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} , la formación de hidróxido de hierro amorfo, la coprecipitación de As con hidróxido de hierro amorfo y sorción de zeolita.
- -Columna: Disolución de la calcita, la sorción de la calcita, la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} , la formación de hidróxido de hierro amorfo y la coprecipitación de As con hidróxido de hierro amorfo.
- -CW: Disolución de la calcita, la sorción de la calcita, la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} , la formación de hidróxido de hierro amorfo, la coprecipitación de As con hidróxido de hierro amorfo y precipitación de As con especies sólidas que involucren Ca, Mg y Al.

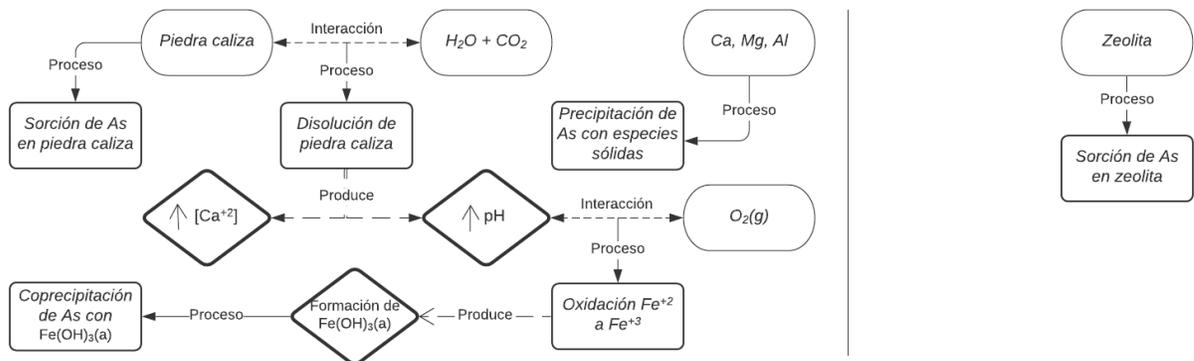


Figura 2.6: Diagrama de procesos a modelar.

Luego, es la selección de una base de datos conveniente para el tipo de problema que se quiera modelar. En la tabla 2.6 se presentan las distintas base de datos que trae PHREEQC y sus características.

Tabla 2.6: Basa de dato de PHREEQC y sus características. Fuente: Appelo & Postma, 2013

Base de datos	Características
PHREEQC.DAT	Base de datos limitada pero más consistente
WATEQ4F.DAT	La base de datos PHREEQC.DAT se amplió con muchos metales pesados
MINTEQ.DAT	La base de datos desarrollada para el programa MINTEQ de la EPA de EE. UU. Incluye algunos compuestos orgánicos
LLNL.DAT	Una enorme base de datos que contiene muchos elementos y con un amplio rango de temperatura. Desarrollado para el programa EQ3/6

Se puede cambiar la base de datos con la palabra clave DATABASE (esta debe ser la primera palabra clave en el archivo de entrada). En es caso de este estudio, como se trabaja con metales pesados, la base de datos utilizada es WATEQ4F.DAT.

El archivo de entrada (input) de PHREEQC está organizado en KEYWORDS y comandos asociados (Parkhurst & Appelo, 2013). Los comandos utilizados en este estudio son los mencionados a continuación, los cuales se detallaran más adelante:

- SOLUTION_MASTER_SPECIES: Este comando se utiliza para definir los nombres correspondientes entre los elementos y las especies primarias y secundarias acuosas.
- SOLUTION_SPECIES: Este comando se utiliza para definir reacciones químicas, log K, y parámetros del coeficiente de actividad para cada especie acuosa.
- SOLUTION: Este comando se utiliza para definir la temperatura y composición química de las soluciones iniciales.
- PHASES: Este comando se utiliza para definir un nombre, una reacción química, un log K y una dependencia de la temperatura del log K para cada componente de gas y mineral que se utiliza para los cálculos de especiación, reactor batch, transporte o modelado inverso.
- EQUILIBRIUM_PHASES: Este comando se utiliza para definir las cantidades de un conjunto de fases puras que pueden reaccionar de forma reversible con la fase acuosa. Cuando las fases incluidas en este comando se ponen en contacto con una solución acuosa, cada fase se disolverá o precipitará para alcanzar el equilibrio o se disolverá por completo.
- RATES: Este comando se utiliza para definir expresiones matemáticas de velocidad para reacciones cinéticas.
- KINETICS: Este comando se utiliza para identificar reacciones cinéticas y especificar parámetros de reacción para la reacción batch y los cálculos de transporte. Lo que no resuelve el KINETICS es la dinámica de la precipitación, no se acorta el paso en la iteración, solo precipita primero el mas sobresaturado, esto se debe a que PHREEQC no es un software cinético sino que termodinámico.
- SURFACE_MASTER_SPECIES: Este comando se utiliza para definir el nombre correspondiente a los sitios de unión de la superficie y las especies base de la superficie.
- SURFACE_SPECIES: Este comando se utiliza para definir una reacción y un log K para cada especie de superficie, incluidas las especies base de la superficie.
- SURFACE: Este comando se utiliza para para definir la cantidad y composición de cada superficie en un conjunto de superficies. La composición de un ensamblaje de superficie se puede definir de dos maneras: (1) implícitamente o (2) explícitamente.
- TRANSPORT: Este comando se utiliza para simular procesos de transporte 1D que incluyen advección y dispersión, difusión y difusión en zonas estancadas adyacentes al sistema de flujo 1D. Todos los procesos químicos modelados por PHREEQC, incluidas las reacciones controladas cinéticamente, pueden incluirse en una simulación de transporte advectivo-dispersivo.
- SELECTED_OUTPUT: Este comando se utiliza para producir un archivo de salida con todos los parámetros seleccionados que es adecuado para su procesamiento mediante hojas de cálculo y otro software de gestión de datos.

La base de datos que se seleccione viene por defecto con comandos, por lo que es necesario agregar al modelo de PHREEQC solamente lo que no se encuentre en la base de datos utilizada, es decir WATEQ4F.DAT.

La salida (output) del programa entrega los moles de los elementos que componen la o las soluciones, pH, los moles de todas las especiaciones que se encuentren en la base de datos, el índice de saturación de todas las fases que se encuentren en la base de datos y los moles de las especiaciones de las reacciones de complejación de todas las especiaciones complejas que se encuentren en la base de datos.

2.7. Procesos a modelar

2.7.1. Disolución de calcita

El complejo comportamiento de la cinética de disolución de la calcita en un reactor batch se ha descrito durante más de medio siglo (Truesdale, 2015). La cinética de disolución de la calcita se ha estudiado de formas muy diferentes que incluyen, por ejemplo: reactores batch de flujo mixto y simple, reactores con o sin CO_2 burbujeados (Plummer y Wigley 1976; Plummer et al. 1978; Plummer et al. 1979), el quimiostato; el pH-stat; microscopía de fuerza atómica (AFM) y el aparato de disco giratorio (Truesdale, 2015). Sin embargo, la cinética de disolución del carbonato de calcio en reactores batch aún no se determina (Truesdale, 2015).

Para representar la tasa de precipitación/disolución de un mineral se utiliza la ley general para las tasas de precipitación/disolución de minerales para el cambio en la concentración de soluto, la cual se puede escribir como:

$$R = k \frac{A_0}{V} \left(\frac{m}{m_0} \right)^n g(C) \quad (2.8)$$

donde R es la velocidad de reacción total (mol/L/s), k es la velocidad específica ($\text{mol/m}^2/\text{s}$), A_0 es el área de superficie inicial del sólido (m^2), V es el volumen de solución (m^3), m_0 son los moles iniciales de sólido, m son los moles de sólido en un momento dado, n un coeficiente en función del tamaño de grano inicial y $g(C)$ es una función que incorpora los componentes de la solución. Considerando una población monodispersa de esferas y cubos que se disuelven o crecen uniformemente, $n = 2/3$ (Apello & Postma, 2005).

Antes de la disolución de la calcita es necesario entender el sistema del ácido carbónico. En las reacciones 2.9 y 2.11 se muestra la disolución de CO_2 en agua, el $CO_{2(g)}$ se convierte en $CO_{2(aq)}$, y algunos de estos se asocian con moléculas de agua para formar ácido carbónico, H_2CO_3 .



Para facilitar los cálculos una convención es adoptada en cual dos especies son resumidas a $H_2CO_3^*$, quedando:



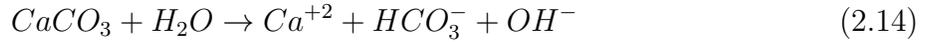
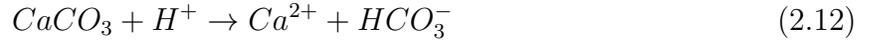
donde $H_2CO_3^* = CO_{2(aq)} + H_2CO_3$.

Durante la disociación, el ácido carbónico libera gradualmente dos protones. Por tanto, las concentraciones de las especies de carbonato disueltas dependen del pH de la solución. Las reacciones y las constantes de acción de masas que se necesitan para calcular la composición de la solución se dan en la tabla 2.7.

$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$	$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14.0}$
$CO_{2(g)} + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3^*$	$K_H = [H_2CO_3^*] / [P_{CO_2}] = 10^{-1.5}$
$H_2CO_3^* \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$	$K_1 = [H^+][HCO_3^-] / [H_2CO_3^*] = 10^{-6.3}$
$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$	$K_2 = [H^+][CO_3^{2-}] / [HCO_3^-] = 10^{-10.3}$

Figura 2.7: Constantes de Equilibrio en el sistema del ácido carbónico a 25°C. Fuente: Apello & Postma, 2005

Para este trabajo se usó la ecuación de Plummer, Wigley y Parkhurst (1978, denominada “PWP”), los cuales desarrollaron un modelo de tasas de disolución para la calcita, cuyas reacciones son:



La primera reacción refleja el proceso dominante de ataque de protones a $pH < 3,5$, y la segunda reacción incorpora el efecto de $H_2CO_3^*$ a pH más alto. A pH aún más alto, por encima de 7, la tercera reacción se vuelve importante, lo que refleja la hidrólisis simple de la calcita.

Estas reacciones forman la base de la tasa de disolución:

$$r_{calcita} = k_1[H^+] + k_2[CO_2] + k_3[H_2O] \quad (mmol/cm^2/s) \quad (2.15)$$

donde $r_{calcita}$ es la tasa específica de disolución de la calcita ($mmol/cm^2/s$), y k_1 , k_2 y k_3 son las tasas específicas, cuyos ajustes con respecto a la temperatura (T , en K) son:

$$\log(k_1) = 0,198 - 444/T \quad (2.16)$$

$$\log(k_2) = 2,84 - 2177/T \quad (2.17)$$

$$\log(k_3) = -5,86 - 317/T \quad \text{para } T \leq 298 \quad (2.18)$$

$$\log(k_3) = -1,1 - 1737/T \quad \text{para } T > 298 \quad (2.19)$$

Por lo que, utilizando las ecuaciones 2.8 y 2.15, la velocidad de reacción total de la calcita ($R_{calcita}$) se define como:

$$R_{calcita} = (k_1[H^+] + k_2[CO_2] + k_3[H_2O]) \frac{A_{0calcita}}{V} \left(\frac{m_{calcita}}{m_{0calcita}} \right)^n \quad (2.20)$$

donde el área superficial de la calcita ($A_{0calcita}$) es de $93,5 \text{ cm}^2/\text{mol}$ (Said, 2020).

Como se puede ver en la ecuación 2.20 se tiene una relación entre la disolución de la calcita y la concentración de CO_2 y el H_2O , está última, es la representada en la figura 2.6. Además, debido a la relación que existe con la concentración de $CO_{2(g)}$ es necesario considerar para modelo el tipo de sistema en el que se estará trabajando y la concentración de CO_2 . En primer lugar, existen dos tipos de sistemas, abiertos y cerrados, como se muestra en la figura 2.8. En el sistema abierto, la disolución de la calcita procede en contacto con la producción de CO_2 , mientras que en el sistema cerrado la producción de CO_2 y la disolución de la calcita se separan espacialmente (Apello & Postma, 2005).

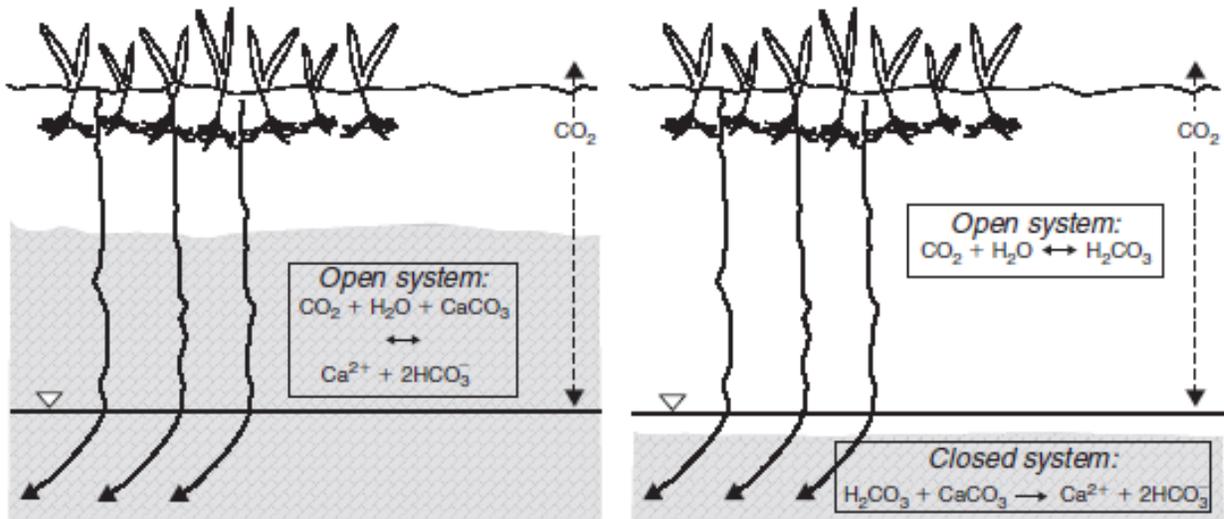


Figura 2.8: Disolución de calcita en sistemas abiertos (izquierda) y cerrados (derecha) con respecto al CO_2 . Fuente: Apello & Postma, 2005.

En la tabla 2.7 se resume el efecto de la presión de CO_2 ($[P_{CO_2}]$) sobre la disolución de la calcita y el pH, para una $[P_{CO_2}]$ que varía de $10^{-1,5}$ en un suelo productivo a $10^{-3,5}$ en una arena del desierto. El pH resultante varía de 6,98 a 8,29 para la disolución de calcita de sistema abierto y de 7,62 a 10,06 para la disolución de calcita de sistema cerrado. La concentración final de Ca^{2+} es mayor en un sistema abierto que en uno cerrado (Apello & Postma, 2005). En el caso de este estudio se consideró un sistema abierto en equilibrio con la atmósfera a presión parcial de CO_2 y O_2 de $10^{-1,54}$ y $10^{-0,68}$ atm, respectivamente (Parkhurst & Apello, 2013).

Tabla 2.7: Resumen de posibles concentraciones de Ca^{2+} en agua en las que la calcita se disuelve a 15 ° C. Fuente: Apello & Postma, 2005.

		Sistema abierto		Sistema cerrado	
$[P_{CO_2}]$	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

2.7.2. Sorción de As en calcita

La sorción es uno de los procesos claves que controlan la movilidad y disponibilidad de As(V) y As(III) en entornos naturales. En el caso de la sorción del As, su grado de sorción depende de la composición de la solución, la alcalinidad, pH y fuerza iónica. La sorción de As(III) y As(V) en la superficie de la calcita aumenta a mayor pH. Además, el As(V) se absorbe más rápido que el As(III) en calcita (Sø et al., 2008).

El modelo utilizado por Sø et al. (2008) tiene dos sitios de superficie, $>Ca^+$ y $>CO_3^-$, se consideran estos dos sitios ya que los iones Ca^{2+} y CO_3^{2-} son potenciales determinantes en la superficie de la calcita (Song et al., 2017). A partir del sitio de superficie $>Ca^+$ tenemos dos tipos de sitios, los sitios fuertes ($>sCa$) y los débiles ($>Ca$), esto debido a que los datos de sorción de As del modelo realizado por Sø et al. (2008) no se ajustan a una sola isoterma de Langmuir. Por un lado, se considera que un sitio es fuerte cuando es difícil separar al metal de la superficie de complejación. Por otra parte, se considera que los sitios débiles son sitios que se disocian con facilidad (Apello Postma, 2013). Finalmente, el modelo utilizado en este estudio considera ambos sitios, fuertes y débiles, por ende las especiaciones acuosas y reacciones de complejación superficial utilizadas son la mostradas en las tablas 2.8 y 2.9, respectivamente.

Tabla 2.8: Constantes de equilibrio para la especiación acuosa. Fuente: Sø et al., 2008

Reacción	LogK
$Ca^{2+} + H_2AsO_4^- = CaH_2AsO_4^+$	1,30
$Ca^{2+} + HAsO_4^{2-} = CaH_2AsO_4$	2,66
$Ca^{2+} + AsO_4^{3-} = CaAsO_4^-$	4,36

Tabla 2.9: Reacciones de complejación superficial para el arsenato. Fuente: Sør et al., (2008)

Reacción de complejación superficial	LogK
$>CO_3H = >CO_3^- + H^+$	-5.1
$>CO_3H + Ca^{2+} = >CO_3Ca^+ + H^+$	-1.7
$>CaCO_3^- + H_2O = >CaOH_2^+ + CO_3^{2-}$	-5,25
$>CaCO_3^- + HCO_3^- = >CaHCO_3 + CO_3^{2-}$	-3.929
$>CaCO_3^- + H_2AsO_4^- = >CaHASO_4^- + H^+ + CO_3^{2-}$	-8,97
$>CaCO_3^- + CaHASO_4 = >CaAsO_4Ca + H^+ + CO_3^{2-}$	-9.81
$>sCaCO_3^- + H_2O = >sCaOH_2^+ + CO_3^{2-}$	-5,25
$>sCaCO_3^- + HCO_3^- = >sCaHCO_3 + CO_3^{2-}$	-3.929
$>sCaCO_3^- + H_2AsO_4^- = >sCaHASO_4^- + H^+ + CO_3^{2-}$	-7,98
$>sCaCO_3^- + CaHASO_4 = >sCaAsO_4Ca + H^+ + CO_3^{2-}$	-7,22

La densidad de los sitios de $>CO_3$ es de $8,22 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, mientras que la de los sitios débiles ($>Ca$) es de $7,99 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ y la de los sitios fuertes ($>sCa$) es de $0,23 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (Sør et al., 2008).

2.7.3. Oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+}

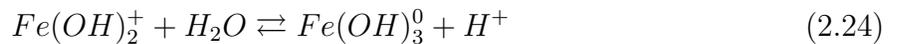
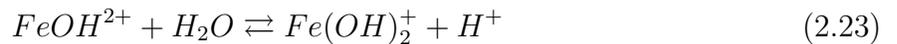
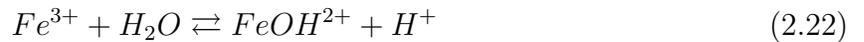
La cinética de la oxidación química del $Fe_{(aq)}^{2+}$ por O_2 fue estudiada por Singer & Stumm (1972) (entre otros), y los resultados se han interpretado cuantitativamente en términos de una ley de velocidad de segundo orden en la que la constante de velocidad depende de la actividad iónica del hidroxilo (Parkhurst & Appelo, 1999):

$$R = (10^{-8,54} + \{OH^-\}^2) \cdot P_{O_2} \cdot [Fe_{(aq)}^{2+}] \quad (2.21)$$

donde $\{OH^-\}$ es la actividad de los iones hidroxilos ($\log \{OH^-\} = 14 - \text{pH}$), P_{O_2} es la presión parcial de O_2 en equilibrio con la fase acuosa y $[Fe_{(aq)}^{2+}]$ es la concentración molar de Fe^{2+} .

2.7.4. Formación de hidróxido de hierro amorfo

Una vez que el Fe^{2+} se haya oxidado a Fe^{3+} comienzan los procesos de reacción para formar $Fe(OH)_{3(solid)}$, los cuales Grundl & Delwiche (1993) definen como:



Las tres reacciones de hidrólisis, 2.22, 2.23 y 2.24, proceden instantáneamente y se considera que están en equilibrio en todo momento. La etapa de control de velocidad propuesta es la precipitación del hidróxido férrico sólido a partir de la especie disuelta neutra ($Fe(OH)_3^0$). Este mecanismo de reacción produce una ley de velocidad de precipitación de primer orden en las especies neutrales.

$$-\frac{\partial(Fe^{3+})}{\partial t} = \frac{\partial(Fe(OH)_{3(solid)})}{\partial t} = -\frac{\partial(Fe(OH)_3^0)}{\partial t} = k_4 \cdot (Fe(OH)_3^0) \quad (2.26)$$

Por lo que, utilizando la ecuación 2.8, la velocidad de reacción total del hidróxido de hierro amorfo ($Fe(OH)_3(a)$) ($R_{Fe(OH)_3(a)}$) se define como:

$$R_{Fe(OH)_3(a)} = r_{Fe(OH)_3(a)} \frac{A_{0Fe(OH)_3(a)}}{V} \left(\frac{m_{Fe(OH)_3(a)}}{m_{0Fe(OH)_3(a)}} \right)^n \quad (2.27)$$

La tasa específica ($r_{Fe(OH)_3(a)}$) y área específica ($A_{0Fe(OH)_3(a)}$) de precipitación del hidróxido de hierro amorfo corresponden a $5 \cdot 10^{-10}$ mol/ m^2 /s y 600 m^2 /gr, respectivamente (Brantley et al., 2008).

2.7.5. Coprecipitación de As con hidróxido de hierro amorfo

El arsénico puede ser removido del agua mediante la coprecipitación de As con hidróxido de hierro amorfo, $Fe(OH)_3(a)$ (Bissen & Frimmel, 2003). De los sorbentes metálicos, los óxidos de hierro amorfos son los más eficientes en la sorción debido a sus grandes áreas superficiales. Sin embargo, a medida que estos compuestos se cristalizan a goetita o hematita, sus superficies disminuyen y su capacidad de sorción también (Henke, 2009). Por una parte, El As(V) es más efectivo de remover a través de la coprecipitación férrica a bajos pH (~ 4) que para As(III). Por otro lado, la remoción de As(III) es más efectiva que el As(V) a mayor radio molar Fe/As y a pH mayor a 4 (Twidwell et al., 2005). El As(V) es fuertemente sorbido por (oxi)(hidroxi)dos de Fe aumentando su capacidad de sorción a medida que decrece el pH (Fulle et al., 1993), esto se debe a que entre pH 3 a 6 la especie dominante de As(V) es el ión $H_2AsO_4^-$ y como a pH <6 , las superficies de (oxi) (hidr) óxidos de hierro suelen tener cargas netas positivas (es decir, están por debajo de sus puntos de carga cero (ZPC) son sorbidas a ellas. Bose & Sharma (2002) demostraron que en reactores batch a pH igual a 6, el As(V) tiene mayor capacidad de sorción con $Fe(OH)_3(a)$ que el As(III).

Dzombak & Morel (1990) han generado una base de datos en PHREEQC coherente para la complexación de superficies en óxido férrico hidratado, cuyas traducción en ingles es hydrous ferric oxide (Hfo). Esta base de datos sirve para modelar la sorción de fases sólidas que contengan hidróxidos de hierro, como es el caso del $Fe(OH)_3(a)$, y define las reacciones de complexación para dos sitios en Hfo, uno con sitios fuertes Hfo_sOH y uno para sitios débiles Hfo_wOH . Además, Dzombak & Morel (1990) consideraron una densidad de sitio igual a 0,2 mol para lo sitios débiles y 0,005 mol para los sitios fuertes por mol de Fe, una área superficial de $5,33 \cdot 10^4$ m^2 /mol Fe, y un peso de 89 g Hfo/mol Fe. Debido a la importancia de los Hfo como adsorbente en sistemas acuáticos, una comprensión de la cinética de adsorción de iones por Hfo es necesaria (Henke, 2009).

La reacciones de complexación superficial del Hfo presentes en la base de datos de PHREEQC, WATEQ4F.DAT, las cuales Dzombak & Morel (1990) consideran que describen el

proceso de sorción, se presentan en la tabla 2.10. Como estas reacciones de complexación superficial ya se encuentran en la base de datos de PHREEQC, no es necesario agregarlas al modelo.

Tabla 2.10: Reacciones de complexación superficial presente en la base de datos de PHREEQC, WATEQ4F.DAT.

Reacción de complexación superficial	LogK
$HfowOH + AsO_4^{-3} + 3H^+ = HfowH_2AsO_4 + H_2O$	29.31
$HfowOH + AsO_4^{-3} + 2H^+ = HfowHAsO_4^- + H_2O$	23.51
$HfowOH + AsO_4^{-3} = HfowOHAsO_4^{-3}$	10.58
$HfowOH + H_3AsO_3 = HfowH_2AsO_3 + H_2O$	5.41

2.7.6. Sorción de As en zeolita

Las zeolitas son minerales de aluminosilicato, que se pueden encontrar tanto en rocas sedimentarias como en volcánicas y metamórficas, cuya principal composición se muestra en la tabla 2.11 (Jeon et al., 2009).

Tabla 2.11: Composición zeolita. Fuente: Jeon et al., 2009.

	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3	TiO_2
%	11.24	70.63	2.32	1.61	1.24	2.16	0.84	0.12	0.25

Se han realizado varios estudios para evaluar la adsorción de arsenato y arsenito en la zeolita modificada con Fe (III), tales como la zeolita natural de intercambio de Fe (Li et al., 2011), la zeolita recubierta de hierro (cuyas siglas en ingles son iron-coated-zeolite o ICZ) (Jeon et al., 2009), entre otros.

En el experimento batch realizado por Li et al. (2011), la zeolita cruda alcanza una eficiencia de remoción de As entre un 60–80 %, y una absorción mayor de As(III) con zeolita natural de intercambio de Fe que de As(V). Por otro lado, en el experimento batch realizado por Jeon et al. (2009), se obtuvo que se removieron 2 mg/L de As(V) en 30 minutos con 100 g/L de ICZ. Ambos estudiaron el comportamiento de la zeolita con el pH. En el caso de Li et al. (2011) se obtuvo que la sorción de As(V) fue mayor y constante entre un pH 3 y 6; a pH mayores se tiene una significativa disminución de la sorción de As(V). Por otro lado, la sorción de As(III) fue mayor entre un pH 6 y 9; a pH menores la sorción disminuye. En el caso de Jeon et al. (2009) se encontró el que efecto del pH de la solución sobre la adsorción de As (V) sobre ICZ fue insignificante a valores de pH mayores a 3 y menores a 10.

Para incluir la sorción de As con zeolita en este estudio, se modelara la isoterma de Langmuir propuesta por Henry (2015). Esto debido a que, la zeolita utilizada por Henry (2015), mordenita, no se encuentra en la base de datos WATEQ4F.DAT y la que está en la base de datos LLNL.DAT no posee las mismas características químicas que la utilizada por Henry (2015).

La isoterma de Langmuir es un modelo no lineal que supone una capacidad máxima de sorción del medio, el cual se describe con la siguiente ecuación:

$$X_e = \frac{a \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (2.28)$$

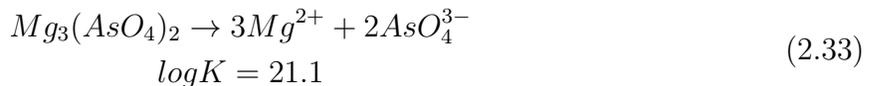
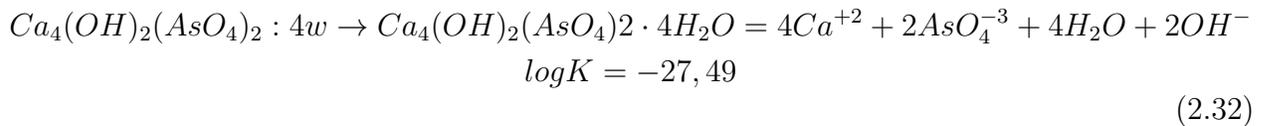
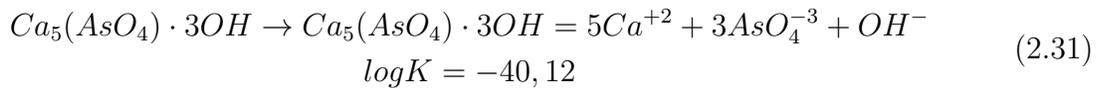
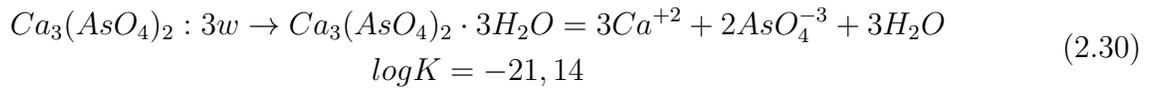
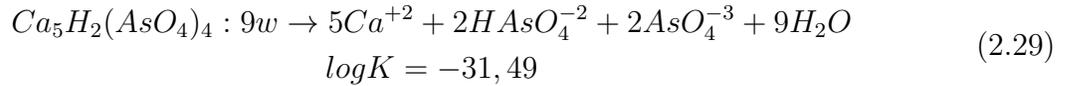
donde, X_e es la concentración de As sorbido [mg/g], C_e es la concentración de As disuelto [mg/L], a es la capacidad de sorción del medio [mg/g] y $1/K$ es la concentración de As disuelto para la cual se alcanza $a/2$ [mg/L]. En la tabla 2.12 se muestran los valores de a y $1/K$ para ambos casos.

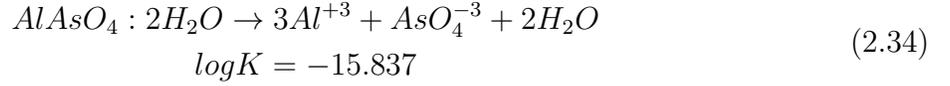
Tabla 2.12: Parámetros isoterma de Langmuir a 25°C. Fuente: Henry (2015)

$[\text{Fe}_{inicial}]$ [mg/L]	a [mg/L]	$1/K$ [mg/L]	Masa medio [g]	Tiempo [h]	$[\text{As}_{inicial}]$ [mg/L]
50	0,17	1,76	1,5	18	3
100	0,17	2,05	1,5	18	3

2.7.7. Precipitación de As con especies sólidas que contengan Ca, Mg y Al

Es posible remover As de agua contaminada a través de la precipitación de minerales que involucren calcio (Ca), magnesio (Mg), aluminio (Al) y hierro (Fe) (Lizama et al., 2011). La formación de precipitados de Ca-As tales como $Ca_3(AsO_4)_2 : 3w$, donde la sigla w es la abreviación de H_2O , y $CaHAsO_3$ controlan la inmovilización de As en ambientes naturales contaminados, las cuales han sido tratados con calcita (Roman-Ross et al., 2006). La adición de calcita produce arsenatos de calcio, tales como $Ca_5H_2(AsO_4)_4 : 9w$, $Ca_4(OH)_2(AsO_4)_2 : 4w$, $Ca_5(AsO_4) \cdot 3OH$ y/o $Ca_3(AsO_4)_2 : 3w$. Además, es posible la formación de $Mg_3(AsO_4)_2$ y de $AlAsO_4 : 2w$. Todas las reacciones de precipitación consideradas en este estudio se presentan a continuación (Henke, 2009):





El índice de saturación entrega información del estado en que se encuentra la especie sólida, ya sea si tiende a estar en equilibrio, disuelta o precipitada. El programa define el índice de saturación como se muestra en la siguiente ecuación:

$$SI = \log \left(\frac{IAP}{K} \right) \quad (2.35)$$

donde si,

- $SI = 0 \rightarrow \left(\frac{IAP}{K} \right) = 1$, la reacción se encuentra en equilibrio.
- $SI > 0 \rightarrow \left(\frac{IAP}{K} \right) \in (1, \text{inf})$, la reacción tiende a los reactantes, es decir, precipita la fase sólida.
- $SI < 0 \rightarrow \left(\frac{IAP}{K} \right) \in (0, 1)$, la reacción tiende da los productos, es decir, tiende a disolver.

2.8. Métrica de validación

Para validar el modelo en PHREEQC del reactor batch y columnas se calculara el RRMSE, cuyas siglas en ingles significan *relative root mean square error*, y su expresión matemática es:

$$RRMSE = \frac{\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\bar{H}_d^{i,m} - \bar{H}_d^{i,c})^2}}{\sum_{i=1}^n \bar{H}_d^{i,m}} \cdot 100 \quad (2.36)$$

donde, $\bar{H}_d^{i,m}$ son los valores medidos por Henry (2015), y $\bar{H}_d^{i,c}$ son los valores resultantes del modelo en PHREEQC.

Según Despotovic et al. (2016), la precisión de un modelo es considerado excelente cuando el RRMSE es menor al 10 %, bueno si es mayor al 10 % y menor al 20 %, justo si es mayor al 20 % y menor al 30 %, y pobre si es mayor al 30 %.

Capítulo 3

Metodología

En base a lo anterior, los procesos escogidos a modelar en este estudio con el sustrato de piedra caliza son su disolución en función del CO_2 y la sorción del As sobre este sustrato, con la zeolita es la sorción del As sobre este sustrato, y precipitación del As disuelto en solución con las especies disueltas, Ca^{+2} , Fe^{+3} , Al^{+3} y Mg^{+2} , la coprecipitación de As con hidróxidos de hierro amorfo $Fe(OH)_3(a)$, y la sorción de As con los sustratos de piedra caliza y zeolita. Además, se evaluarán los efectos de la concentración del contaminante de entrada (As) y el caudal, variando así la velocidad de flujo, en las columnas.

3.1. Modelo de procesos en PHREEQC

A continuación se explica la implementación de los comandos de PHREEQC en los reactores batch, columnas y humedal construido.

3.2. Reactores batch

Los procesos a modelar en el programa PHREEQC, como se dijo anteriormente, en un reactor batch, serán la disolución de la calcita, la sorción de As en la calcita, la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} , la formación de hidróxido de hierro amorfo ($Fe(OH)_3(a)$), la coprecipitación de As con $Fe(OH)_3(a)$, y la sorción de As en zeolita.

Para incluir las características químicas del agua modelada se utiliza el comando SOLUTION, en la cual utilizando la nomenclatura estipulada en la base de datos WATEQ4F.DAT, se agrega el pH, la temperatura y la concentración de los diferentes elementos.

Para incluir el proceso de la disolución de la calcita en el modelo del programa PHREEQC se utilizaron los comandos RATES, EQUILIBRIUM_PHASES y KINETICS. En el comando RATES se definió la ecuación 2.20, dejando los parámetros $A_{0calcita}$, $m_{calcita}$ y $m_{0calcita}$ sin definir numéricamente. Para incluir la relación del proceso de disolución de la calcita con la concentración de CO_2 se utilizó el comando EQUILIBRIUM_PHASES donde se definió una presión parcial de CO_2 y O_2 de $10^{-1,54}$ y $10^{-0,68}$ atm, respectivamente. Mientras que en el comando KINETICS se definieron numéricamente los parámetros $A_{0calcita}$, $m_{calcita}$ y $m_{0calcita}$, esto debido a que estos parámetros dependen del estudio por lo que no se pueden generalizar, y el tiempo y los pasos de tiempo que se deja el reactor batch funcionando bajo las condiciones deseada. En este caso $A_{0calcita} = 93,5 \text{ cm}^2/\text{mol}$, $m_{calcita} = 0,015 \text{ mol}$ y $m_{0calcita}$

= 0,015 mol. Los parámetros de salida de interés de este proceso son el 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.

Para incluir el proceso de sorción de As en la calcita en el modelo del programa de PHREEQC se utilizaron los comandos SOLUTION_SPECIES, SURFACE_MASTER_SPECIES, SURFACE_SPECIES y SURFACE. En el comando SOLUTION_SPECIES se incluyen las especiaciones acuosas mostradas en la tabla 2.8 con sus respectivas constantes de equilibrio, log K. En el comando SURFACE_MASTER_SPECIES se identifican los sitios unión en la superficie, es decir $>CO_3$, $>Ca$ y $>sCa$, con su respectiva especie superficial. En el comando SURFACE_SPECIES se incluyen las reacciones de complejación mostradas en la tabla 2.9. En el comando SURFACE se incluye la densidad de sitio de cada sitio, la área específica superficial de la caliza y la masa de la calcita. Los parámetros de salida de interés de este proceso son el pH y la cantidad de cada tipo de especiación de As absorbida en cada sitios de la calcita.

Para incluir el proceso de oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} en el modelo del programa de PHREEQC se utilizó el comando SOLUTION_MASTER_SPECIES, RATES y EQUILIBRIUM_PHASES. En el comando SOLUTION_MASTER_SPECIES se identifican los elementos Fe^{2+} y Fe^{3+} por separado y de una anotación diferente a la de la base de datos. En el comando RATES se definió la ecuación 2.21. Además, en cada comando que tenga la anotación antigua de Fe^{2+} y Fe^{3+} , es decir la que venia incluida en la base de datos de MINTE4F.DAT, debe ser reemplazada con la nueva notación. Para incluir la relación del proceso de oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} con la concentración de CO_2 se utilizó el comando EQUILIBRIUM_PHASES donde se definió una presión parcial de CO_2 y O_2 de $10^{-1,54}$ y $10^{-0,68}$ atm, respectivamente.

Para incluir el proceso de la formación de hidróxido de hierro amorfo en el modelo del programa PHREEQC se utilizaron los comandos RATES y KINETICS. En el comando RATES se definió la ecuación 2.27, dejando los parámetros $A_{0Fe(OH)_3(a)}$, $m_{Fe(OH)_3(a)}$ y $m_{0Fe(OH)_3(a)}$ sin definir numéricamente. Adicionalmente, se multiplicó la definió ecuación 2.27 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. Mientras que en el comando KINETICS se definieron numéricamente los parámetros $A_{0Fe(OH)_3(a)}$, $m_{Fe(OH)_3(a)}$ y $m_{0Fe(OH)_3(a)}$, esto debido a que estos parámetros dependen del estudio por lo que no se pueden generalizar, y el tiempo y los pasos de tiempo que se deja el reactor batch funcionando bajo las condiciones deseada. En este caso $A_{0Fe(OH)_3(a)} = 600 \text{ m}^2/gr$, $m_{Fe(OH)_3(a)}$ y $m_{0Fe(OH)_3(a)}$ son valores muy bajos, debido a que inicialmente no hay $Fe(OH)_3(a)$, 1e-6 para ambos.

Para incluir el proceso de coprecipitación de As con hidróxido de hierro amorfo en el modelo del programa de PHREEQC se utilizó el comando SURFACE, en el cual se incluyó la densidad de los sitios débiles del Hfo, el área específica superficial del $Fe(OH)_3(a)$ y la masa del $Fe(OH)_3(a)$. Al modelar una coprecipitación es muy importante que en el comando PHASES este definida la reacción de la fase sólida, en este caso la del $Fe(OH)_3(a)$, pero este al ya estar definida en la base de datos utilizada de PHREEQC, WATEQ4F.DAT, no es necesario agregarla. Los parámetros de salida de interés de este proceso son el pH y la cantidad de cada tipo de especiación de As que es removida mediante la coprecipitación con $Fe(OH)_3(a)$.

Para incluir el proceso de sorción de As con zeolita en el modelo del programa PHREEQC se utilizaron los comandos RATES y KINETICS. En el comando RATES se definió la ecuación 2.28, dejando los parámetros a y $1/K$, los cuales sus valores dependen del valor inicial de Fe. El parámetro de salida de interés de este proceso es la concentración de As sorbida por la zeolita.

Para analizar el efecto del pH se modelan todos los procesos que involucran piedra caliza, pero variando el pH de la solución de entrada. Además, se compararan los resultados del modelo con los obtenidos por Said (2020).

3.3. Columnas

Los procesos a modelar en las columnas serán los mismo que en el reactor batch excepto por la sorción de As en zeolita. Además, para representar un columna en el programa se agrega el transporte.

Para simular transporte unidimensional de solutos por procesos de advección-dispersión se debe determinar un número de celdas con su respectivo largo (*lengths*), los cuales serán 10 celdas y 0,025 m . Cada solución pasa a través de las celdas consecutivamente por un intervalo de tiempo llamado *time_step*, el cual depende de la carga hidráulica, y este proceso se repite la cantidad de veces que quede definido en *shifts*. El tiempo total de modelación queda determinado por el producto entre *time_step* y *shifts*. En la figura 3.1 se presenta un esquema del funcionamiento del bloque TRANSPORT en PHREEQC. Como se puede apreciar en la figura, los volúmenes de agua van cambiando de celda en cada intervalo de tiempo. Los procesos geoquímicos están dados por las flechas verticales, en donde cada celda tiene definida una serie de reacciones y equilibrios los cuales se calculan con el volumen de agua correspondiente a ese *shifts* y las flechas horizontales indican el efecto de la dispersión mecánica, la cual impone mezcla entre los volúmenes de agua de celdas adyacentes.

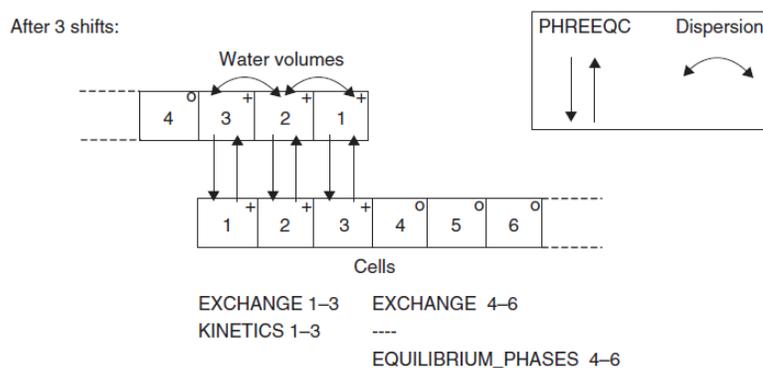


Figura 3.1: Esquema del funcionamiento del comando TRANSPORT. Fuente: Appelo & Postma (2005).

Además, se construirá una curva de avance o *breakthrough curve* de la columna modificando la concentración de As inicial de 2 mg/L a 3 y 5 mg/L, y la velocidad de flujo de 20 mm/d a 10 y 30 mm/d.

3.4. Humedal construido con forma de columna

Los procesos a modelar en el programa PHREEQC, como se dijo anteriormente, en un humedal construido serán los mismo que en la columna, pero se cambiara la solución de entrada al sistema. Además, en este estudio no se consideró la capa impermeable ni una zona de vegetación, solo la capa de sustrato, de la cual se estudió el sustrato de piedra caliza.

Para incluir el proceso de precipitación de de As con especies sólidas que involucren Ca, Mg y Al en el modelo del programa de PHREEQC se utilizó el comando PHASES, en el cual se incluyeron las reacciones químicas de las especies sólidas $Ca_5H_2(AsO_4)_4 : 9w$, $Ca_3(AsO_4)_2 : 3w$, $Ca_5(AsO_4) \cdot 3OH$, $Ca_4(OH)_2(AsO_4)_2 : 4w$ y $Mg_3(AsO_4)_2$ junto con su constante de equilibrio, log K, correspondiente. La reacción química de $AlAsO_4 : 2H_2O$ no se incluyó en el modelo debido a que ya se encuentra disponible en la base de datos de PHREEQC utilizada, MINTEQ4F.DAT.

Finalmente, se diseñara un humedal construido de flujo vertical con forma de columna que remueva arsénico.

Capítulo 4

Resultados y discusión

Primero, se presentan efectos de cada proceso modelado de forma independiente, luego los resultados de la validación de la modelación de reactor batch y columnas en el programa PHREEQC. A continuación, la modelación de la curva de avance o *breakthrough curve* en una columna. Finalmente, el diseño de un humedal construido con forma de columna.

4.1. Procesos modelados en PHREEQC

Para realizar la modelación de cada proceso de forma independiente, se consideró un agua con [As] igual a 2 mg/L, [Fe] igual a 50 mg/L, pH igual a 2, una temperatura de 25°C y 1,5 gr de sustrato de piedra caliza. No se modela el proceso de sorción de As en zeolita, ya que esto solo sería una representación de la isoterma encontrada por Henry (2015).

En el caso del proceso de disolución de la calcita, como se observa en la figura 4.1 (a), las concentraciones de Ca aumentan con el tiempo, al igual que el pH. Esto último se debe principalmente al sistema ácido carbónico, ya que al disolverse la calcita, $CaCO_3$, se libera a la solución Ca^{2+} y CO_3^{2-} , sin embargo, como se muestra en la figura 4.1 (b) las concentraciones de CO_3^{2-} son nulas en el tiempo, esto se debe que el pH es menor a ambas constantes de equilibrio expuestas en la tabla 2.7, pK_1 y pK_2 , por lo que las reacciones tenderán a formas H_2CO_3 , en conclusión se absorberán iones H^+ disminuyendo su concentración en la solución, y por ende el pH de esta.

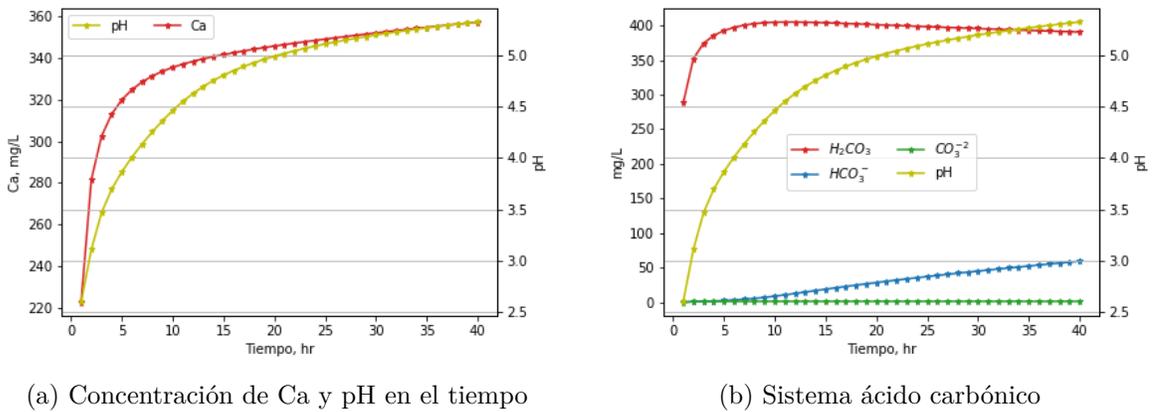


Figura 4.1: Proceso de disolución de calcita

En el caso del proceso de sorción de As en calcita, su comportamiento se ve definido por la especiación del ácido arsénico, As(V), mostrada en la figura 2.2 (b), ya que, la solución al encontrarse entre un pH 2 y 5,7 la especiación predominante del As(V) es $H_2AsO_4^-$. Por lo que, la calcita es más propensa a adsorber esta especiación de As(V), comportamiento observado en la figura 4.2 (a). Además, como el área superficial específica de los sitios débiles es mayor a los sitios fuertes, la especiación predominante tendera a ser adsorbido por los sitios débiles. Por último, se observa que la capacidad de remoción del proceso de sorción de la calcita es mayor al comienzo de la modelación disminuyendo su rendimiento con el aumento del pH, como se muestra en la figura 4.2 (b).

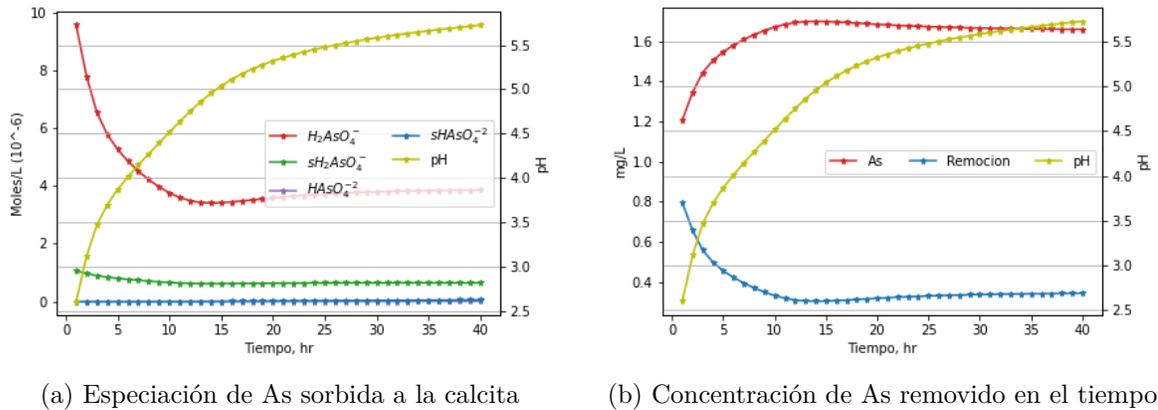


Figura 4.2: Proceso de sorción de As en calcita

En el caso del proceso de coprecipitación de As con hidróxido de hierro amorfo, donde se incluye el proceso de oxidación de $Fe+2$ a $Fe+3$, su comportamiento se ve definido por la especiación del As (V), mostrada en la figura 2.2 (b), y las reacciones químicas mostradas en la tabla 2.10, ya que pasado el pH peak de la especiación $H_2AsO_4^-$, las concentraciones de $HAsO_4^{-2}$ empiezan a aumentar. Además, las reacciones químicas del Hfo van a tender a irse a la izquierda para alcanzar el equilibrio, esto debido a que como aumenta el pH disminuyen las concentraciones de H^+ , por lo que tenderán a irse hacia el lado donde las produzcan, esto generara un aumento en las concentraciones de Hfo_wOH y AsO_4^{-3} produciéndose, finalmente, $Hfo_wOHAsO_4^{-3}$, como se muestra en la figura 4.3 (a). En la figura 4.3 (b) se muestra que el Fe se remueve al 100 %, mientras que el As un 90 %.

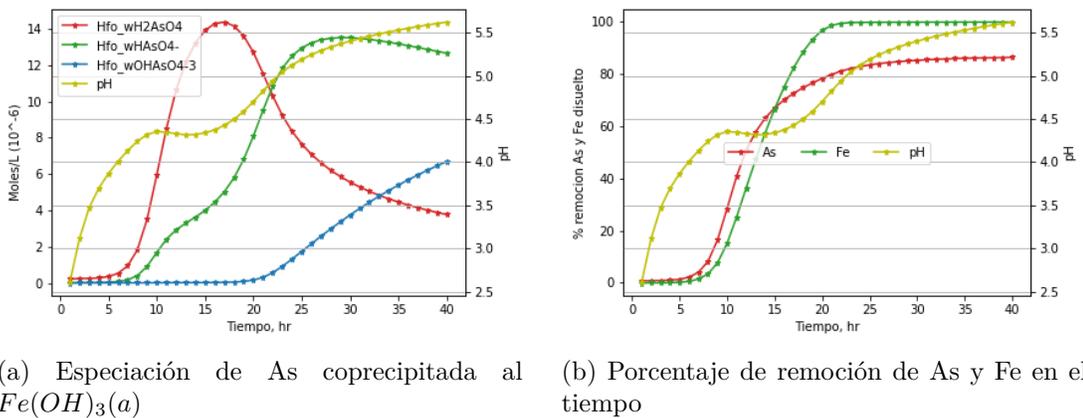


Figura 4.3: Coprecipitación de As con hidróxido de hierro amorfo

Finalmente, si se modelan todos los procesos se obtiene la figura 4.4, en la cual se muestra que hasta un pH igual a 4,4 el principal proceso contribuyente a la remoción de As es la sorción en calcita, pasado este pH es el proceso de coprecipitación con $Fe(OH)_3(a)$ el cual alcanza una contribución de un 90 % y se mantiene constante, esto esta relacionado a que ya no hay más Fe en la solución por lo que ya no precipita más $Fe(OH)_3(a)$. Al final del proceso se observa que la razón entre la contribución del proceso de sorción en calcita y coprecipitación con $Fe(OH)_3(a)$ es 1:9. En los experimentos de Fuller et al. (1993) y Twidwell et al. (2005) de remoción de As mediante los procesos de coprecipitación y sorción, la remoción de As(V) a través del proceso de coprecipitación fue significativamente mayor que la remoción mediante adsorción de As en solución.

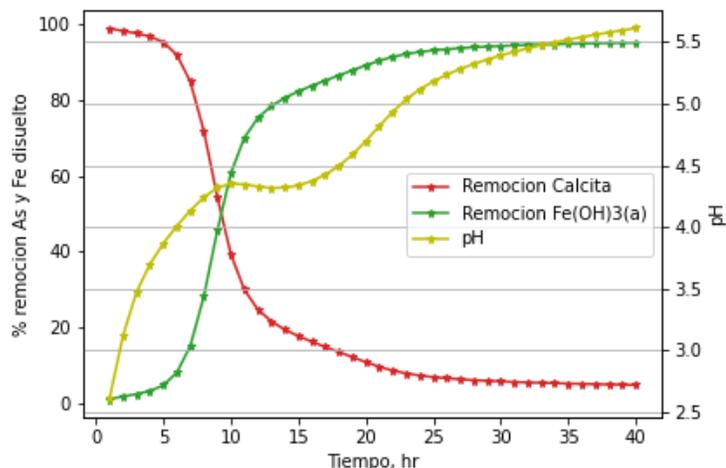


Figura 4.4: Porcentaje de contribución de remoción de As del proceso de sorción en calcita y coprecipitación con $Fe(OH)_3(a)$

En la figuras 4.5, 4.6 y 4.7 se muestran los resultados del modelo y los obtenidos por Said (2020) al variar le pH inicial de la solución a 1,5, 2, 3, 4 y 5, mientras que en la figura 4.8 solo se muestran los resultados del modelo, ya que Said (2020) no generó estos resultados de su modelo. Ambos modelos consideran una concentración inicial de A de 3 mg/L, un tiempo de contacto de 30 h y una masa de medio de 1,5 g. Además, se consideraron las mismas condiciones de temperatura y presión parcial de CO_2 y O_2 que los de Said (2020).

En primer lugar, en la figura 4.5 se observa que los pH's alcanzados por el modelo de este estudio son mayores que los de Said (2020). Esto se debe principalmente a la sorción de As en calcita, ya que, debido a que el rango de pH corresponde a la especiación $H_2AsO_4^-$, la cual es removida por la sorción de As, y como esta especiación contiene iones H^+ al removerlas disminuye su concentración en la solución, y por ende, aumenta el pH.

En segundo lugar, en la figura 4.6 se observa que el pH inicial afecta el tiempo en el que empieza a precipitar $Fe(OH)_3(a)$ lo que genera su remoción de la solución. A mayor pH la remoción de Fe disuelto sucede antes, mientras que a pH más ácidos el Fe no precipita hasta aumentar su pH y proporcionar un ambiente propicio para la formación de hidróxidos de hierro.

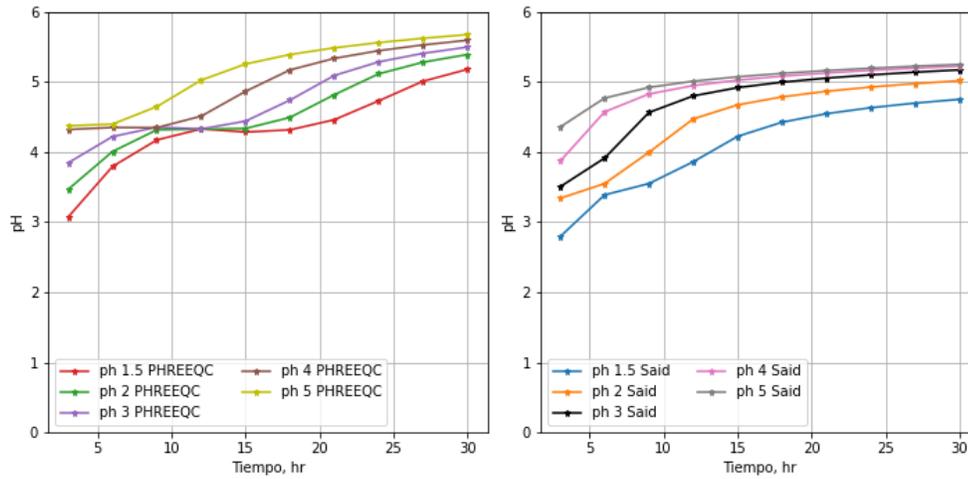


Figura 4.5: Variación del pH en función del tiempo cambiando el pH inicial del modelo PHREEQC actual y Said (2020)

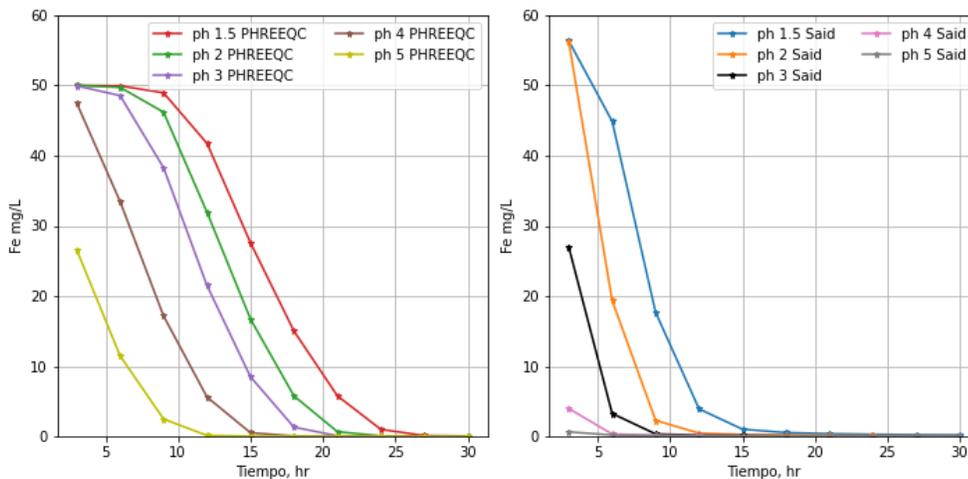


Figura 4.6: Variación del Fe en función del tiempo cambiando el pH inicial del modelo PHREEQC actual y Said (2020)

En tercer lugar, en la figura 4.7 se observa que el pH inicial afecta las concentraciones de Ca, esto se debe a la gran influencia del pH en el sistema ácido carbónico y, por ende, en la disolución de la calcita, tal como se muestra en la ecuación 2.15 en la cual se observa que la tasa de disolución de la calcita es directamente proporcional a la concentración de hidrógeno, por ende, la disolución aumenta a pH menores. Sin embargo, las concentraciones de Ca de Said (2020) son mayores a los resultados de este modelo, esto se puede deber a la principal diferencia entre ambos modelos y es que el modelo de Said (2020) no modela la sorción de As en calcita.

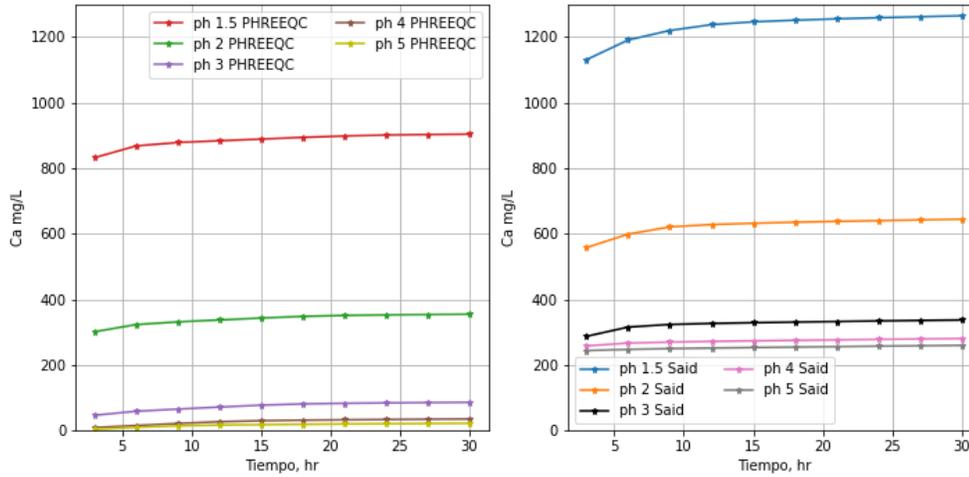


Figura 4.7: Variación del Ca en función del tiempo cambiando el pH inicial del modelo PHREEQC actual y Said (2020)

En la figura 4.8 se puede notar la fuerte dependencia de la concentración del arsénico con la presencia de Fe, figura 4.6, tal que el arsénico disminuye a lo más 0,7 mg/L, debido a la sorción en calcita, antes que empiece a precipitar el $Fe(OH)_3(a)$ y sorba al As. Esto es comparable con los resultados de Fuller et al. (1992), donde el As(V) es fuertemente sorbido por (oxi)(hidroxi)dos de Fe aumentando su capacidad de sorción a medida que decrece el pH, esto se debe a que entre pH 3 a 6 la especie dominante de As(V) es el ión $H_2AsO_4^-$ y como a pH <6, las superficies de (oxi) (hidr) óxidos de hierro suelen tener cargas netas positivas (es decir, están por debajo de sus puntos de carga cero (ZPC)).

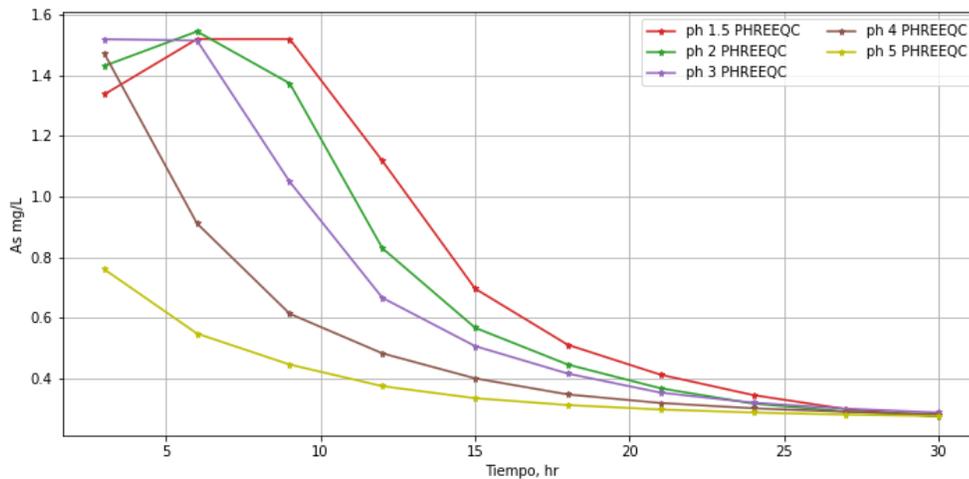


Figura 4.8: Variación del As en función del tiempo cambiando el pH inicial del modelo PHREEQC actual y Said (2020)

4.2. Validación PHREEQC

4.2.1. Reactor batch

Se construyeron los gráficos para comparar los resultados obtenidos por Henry (2015) y los obtenidos en este trabajo usando PHREEQC para los sustratos de piedra caliza y zeolita cuando varía la concentración inicial de As y Fe, la cantidad de masa de medio, y el tiempo de contacto. En el caso de la zeolita, se analiza solo la remoción de As, mientras que en el sustrato de piedra caliza la remoción de As y Fe, ya que solo se tiene la isoterma de Langmuir para la remoción de As.

Piedra caliza

En las figuras 4.9 y 4.10 se presentan las comparaciones de los porcentajes de remoción de As y Fe entre los resultados de Henry (2015) y los resultados entregados por PHREEQC en función de la concentración inicial de As, con una masa de piedra caliza de 1,5 g, una concentración inicial de Fe de 50 mg/L y 100 mg/L, respectivamente, y un tiempo de contacto de 18 h.

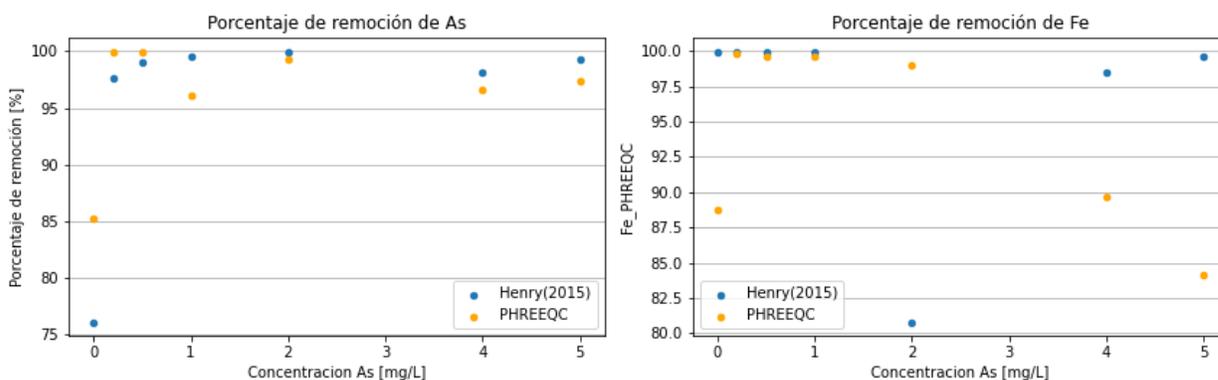


Figura 4.9: Comparación resultados Henry (2015) y PHREEQC del porcentaje de remoción de As y Fe disuelto en función de la concentración inicial de As en la solución con $M_e = 1,5$ g, $[Fe] = 50$ mg/L y $T = 18$ h.

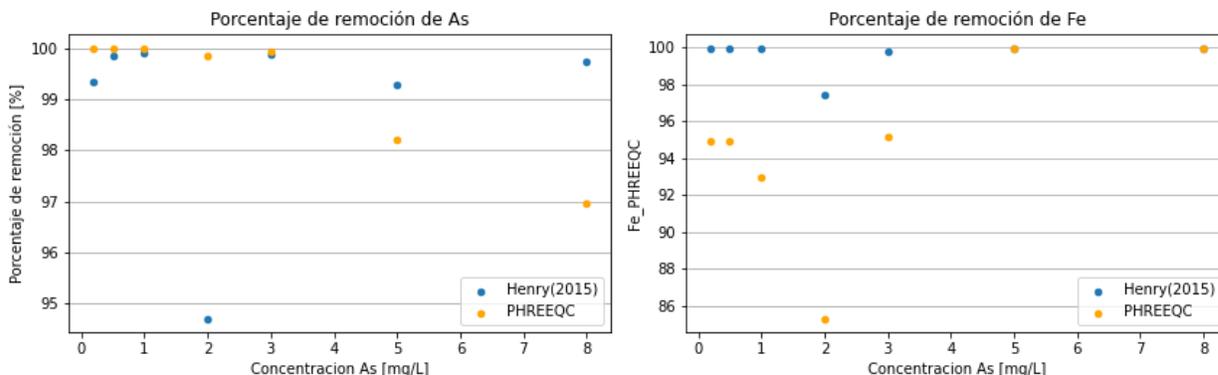


Figura 4.10: Comparación resultados Henry (2015) y PHREEQC del porcentaje de remoción de As y Fe disuelto en función de la concentración inicial de As en la solución con $M_e = 1,5$ g, $[Fe] = 100$ mg/L y $T = 18$ h.

En la figura 4.9 se puede observar que en el caso de la remoción de As la diferencia entre los resultados de Henry (2015) y de PHREEQC no superan el 10 %, incluso PHREEQC llega a representar la disminución en el porcentaje de remoción que se experimenta con una concentración inicial de As de 4 mg/L. Por otro lado, la comparación en el porcentaje de remoción de Fe se evidencia una diferencia bastante mayor de un 20 %. En la figura 4.10 se puede observar que, aunque PHREEQC no logra representar las tendencias de remoción de arsénico, su diferencia con Henry (2015) tampoco superan el 5 %. Por otro lado, en el caso de la remoción de Fe, PHREEQC si logra representar la tendencia de los resultados experimentales, como se puede ver en la disminución del porcentaje de remoción de Fe con una concentración inicial de As de 2 mg/L, pero con diferencia de porcentajes mayores a los del As, de hasta un 12 %.

En la figura 4.11 se presenta la comparación entre los resultados de Henry (2015) y los entregados por PHREEQC del porcentaje de remoción de As y Fe en función de la masa del sustrato, con una concentración inicial de As de 3 mg/L, una concentración inicial de Fe de 50 mg/L y un tiempo de contacto de 18 h.

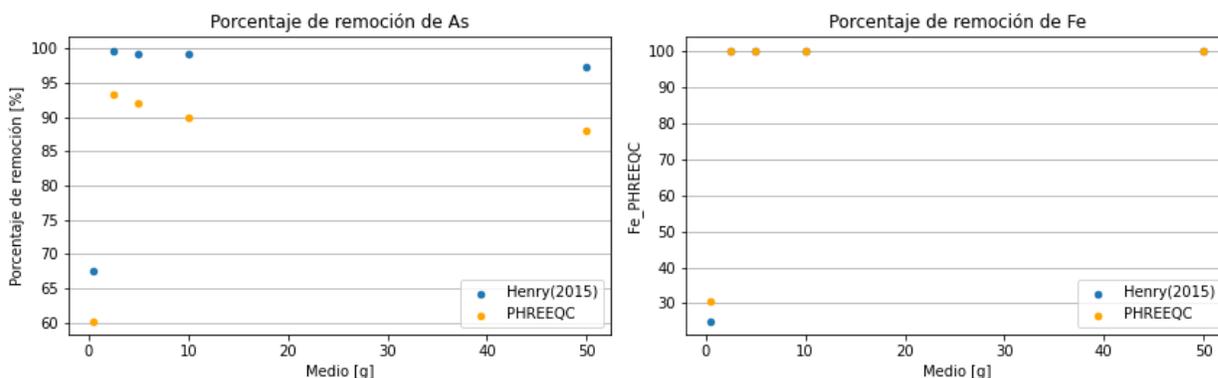


Figura 4.11: Comparación resultados Henry (2015) y PHREEQC del porcentaje de remoción de As y Fe disuelto en función de la masa del medio en la solución con $C = 3$ mg/L, $[Fe] = 50$ mg/L y $T = 18$ hr.

En la figura 4.11 se puede observar que en el caso de la remoción de As la diferencia entre los resultados de Henry (2015) y de PHREEQC no superan el 10 %, incluso PHREEQC llega a representar la disminución en el porcentaje de remoción que se experimenta desde los 2,5 g de sustrato. Por otro lado, la comparación en el porcentaje de remoción de Fe se evidencia una diferencia casi nula en la mayoría de los casos, excepto con los 1,5 g de sustrato que la diferencia es de un 10 %.

En las figuras 4.12 y 4.13 se presentan las comparaciones entre los resultados de Henry (2015) y del programa PHREEQC del porcentaje de remoción de As y Fe en función del tiempo de contacto, con una concentración inicial de As de 3 mg/L, una concentración inicial de Fe de 50 mg/L y 100 mg/L, respectivamente, y 1,5 g de masa del medio.

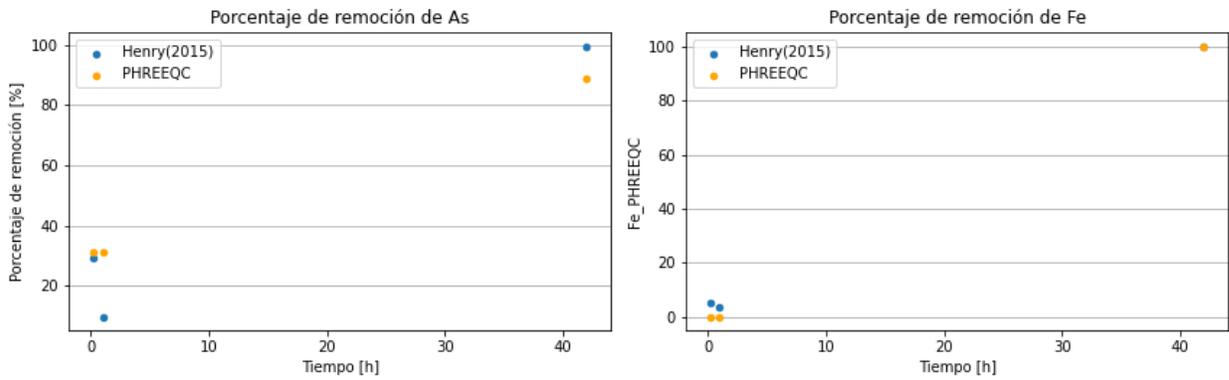


Figura 4.12: Comparación resultados Henry (2015) y PHREEQC del porcentaje de remoción de As y Fe disuelto en función de la masa del medio en la solución con $C = 3 \text{ mg/L}$, $[\text{Fe}] = 50 \text{ mg/L}$ y $\text{Me} = 1,5 \text{ g}$.

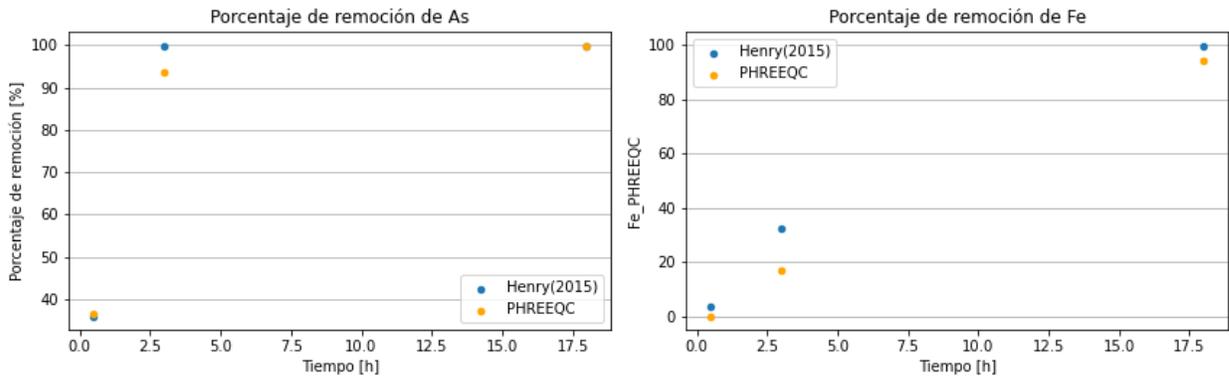


Figura 4.13: Comparación resultados Henry (2015) y PHREEQC del porcentaje de remoción de As y Fe disuelto en función de la masa del medio en la solución con $C = 3 \text{ mg/L}$, $[\text{Fe}] = 100 \text{ mg/L}$ y $\text{Me} = 1,5 \text{ g}$.

En la figura 4.12 se puede observar que en el caso de la remoción de As, la diferencia entre los resultados de PHREEQC y los de Henry (2015) es menor de un 10 % y se da con 42 h de tiempo de contacto. Por otro lado, la comparación en el porcentaje de remoción de Fe se evidencia una diferencia menor de un 5 %. En la figura 4.13 se puede observar que, PHREEQC logra representar las tendencias de remoción de arsénico, su diferencia con Henry (2015) no superan el 10 %. Por otro lado, en el caso de la remoción de Fe, PHREEQC subestima los resultados experimentales, pero con diferencias porcentuales parecidas los del As, de hasta un 15 %.

De los datos obtenidos se puede hacer un análisis de validación de los resultados de PHREEQC usando la métrica del RRMSE. Los resultados del cálculo del RRMSE para las distintas combinaciones utilizando piedra caliza se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1: RRMSE As y Fe con sustrato de piedra caliza.

Modelo	RRMSE As	RRMSE Fe
CCaFe100	2,28 %	6,22 %
CCaFe50	4,13 %	10,88 %
MeCa	8,65 %	2,89 %
TCaFe100	4,69 %	21,66 %
TCaFe50	30,13 %	10,48 %

Como se puede ver, los resultados del RRMSE para el arsénico son todos excelentes excepto para la cuando se varió el tiempo de contacto con medio de sustrato de calcita con 50 mg/L de Fe, los cuales son pobres. También es posible notar que el RRMSE de las combinaciones con [Fe] igual a 100 mg/L son menores, por ende la precisión es mejor, que los con [Fe] igual a 50 mg/L. En el caso del RRMSE para el hierro, solo se consigue una precisión excelente en las combinaciones donde se varió la concentración de arsénico con sustrato de piedra caliza y con una [Fe] de 100 mg/L, y cuando se varió la masa del medio de piedra caliza, ya que son los únicos menores al 10 %. Luego, se tiene una precisión buena en las combinaciones donde se varió la concentración inicial de As y tiempo de contacto, con sustrato de piedra caliza y con [Fe] igual a 50 mg/L, ya que son mayores al 10 % y menores al 20 %. Por último, se tiene que la combinación donde se varió el tiempo de contacto utilizando sustrato de calcita y con [Fe] igual a 100 mg/L posee una precisión justa, ya que es mayor al 20 % y menor al 30 %. Por ende, la mejor precisión se tiene con las combinaciones de variación de concentración de As inicial con sustrato de calcita y con 100 mg/L de Fe, y cuando se varió la masa del sustrato de calcita, y la peor combinación es cuando se varió el tiempo de contacto con sustrato de piedra caliza y con 50 mg/L de Fe. Los mayores errores se pueden deber a resultados incorrectas entregados por el laboratorio o un dato de entrada mal ingresado, como la presión de $CO_{2(g)}$, o las limitaciones de PHREEQC, ya que este no es un software cinético sino que termodinámico. En el caso de la presión de $CO_{2(g)}$, valor asumido a partir de la literatura, no fue medido, es un dato de gran importancia en el proceso de la disolución de la calcita, como se muestra en la tabla 2.7 donde a mayor presión de $CO_{2(g)}$ mayor es el pH, lo que puede tener afectando la especiación del ácido de arsénico As(V) predominante y en la remoción de este.

Zeolita

En el caso del sustrato de zeolita, solo se evalúa el porcentaje de remoción de As, ya que, como se dijo anteriormente, la Mordenita, zeolita utilizada por Henry (2015) en su experimento batch, no se encuentra, con las mismas características químicas, en la base de datos de PHREEQC. Por lo que, solo se evaluó la sensibilidad de la isoterma de Langmuir encontrada por Henry (2015) para una concentración inicial de As de 3 mg/L, un tiempo de contacto de 18 h, una masa de zeolita de 1,5 g y una concentración inicial de 50/100 mg/L de Fe, dependiendo del caso, para diferentes combinaciones de concentración inicial de As, masa del sustrato y tiempo de contacto.

En las figuras 4.14 y 4.15 se presentan las comparaciones entre los resultados de Henry (2015) y del programa PHREEQC del porcentaje de remoción de As y Fe en función de la concentración inicial de As.

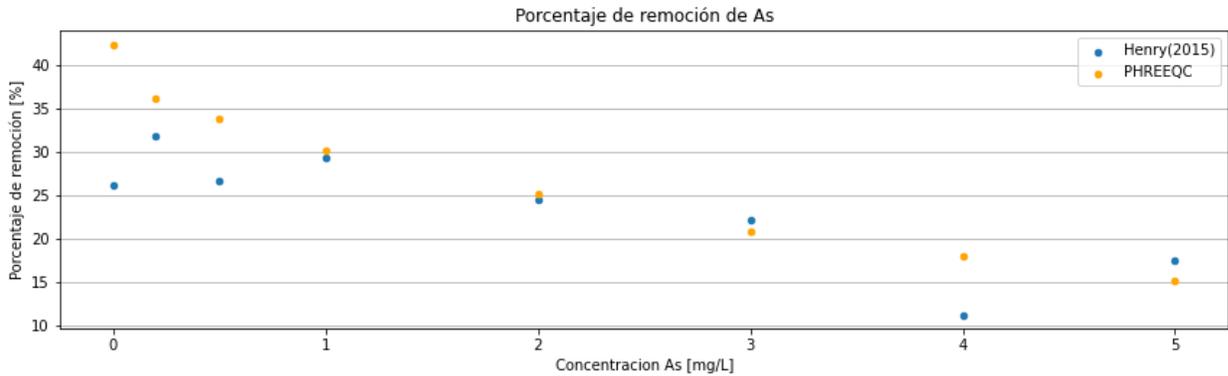


Figura 4.14: Comparación resultados Henry (2015) y PHREEQC del porcentaje de remoción de As disuelto en función de la concentración del As inicial con $M = 1,5$ g, $[Fe] = 50$ mg/L y $T = 18$ hr.

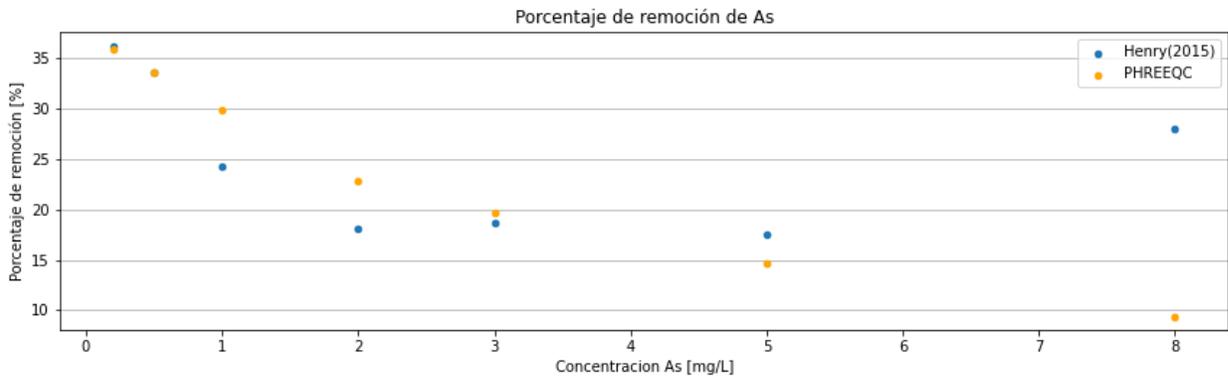


Figura 4.15: Comparación resultados Henry (2015) y PHREEQC del porcentaje de remoción de As disuelto en función de la concentración del As inicial con $M = 1,5$ g, $[Fe] = 100$ mg/L y $T = 18$ hr.

En la figura 4.14 se puede observar que los mejores resultados de bondad de ajuste de PHREEQC se dan cuando la concentración inicial de As es 1, 2 y 3 mg/L, pero los peores están con las concentraciones de menores a 1 mg/L y mayores a 3mg/L de As inicial. Con esto se obtiene que, aunque la isoterma de Langmuir utilizada es representativa solo para una concentración inicial de 3 mg/L de As, es posible representar la remoción de As al variar poco la concentración inicial pero no es extrapolable a valores muy pequeños. En la figura 4.15 se puede observar que, su mejor precisión, a diferencia de la figura 4.14, se da a concentraciones iniciales de As muy pequeñas, 0 y 0,5 mg/L de As, mientras que a valores mayores, excepto con los 3 mg/L de As que es la concentración con la que se modelo la isoterma de Lagnmuir, la precisión es bastante peor. Otra cosa es que los resultados entregados por PHREEQC para la combinación de las figura 4.14 y 4.15 no se ve afectada por la concentración de Fe, es decir, que se tienen porcentajes de remoción parecidas a los mismos tiempos de contacto

independiente de la diferencia de la concentración de Fe inicial, mismo resultado obtenido por Lizama et al. (2017).

En la figura 4.16 se presenta la comparación entre los resultados de Henry (2015) y del programa PHREEQC del porcentaje de remoción de As en función de la masa del sustrato.

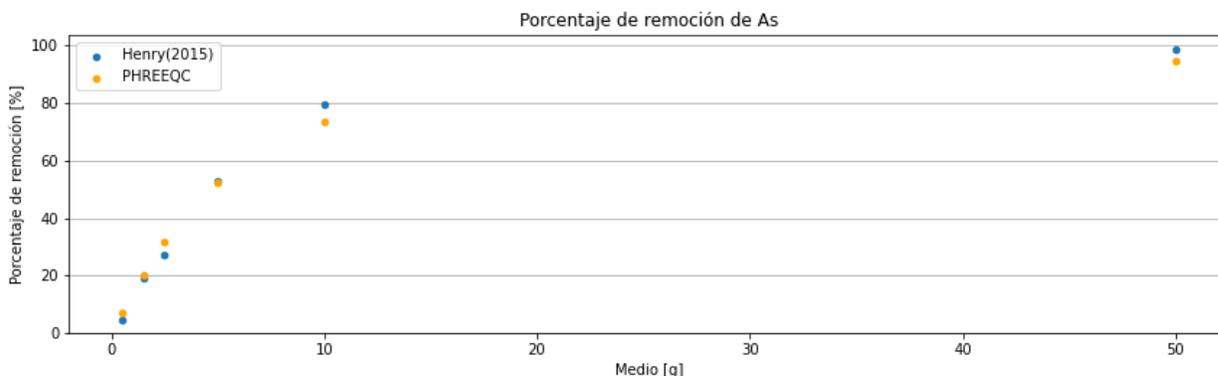


Figura 4.16: Comparación resultados Henry (2015) y PHREEQC del porcentaje de remoción de As disuelto en función de la masa del medio en la solución con $C = 3 \text{ mg/L}$, $[\text{Fe}] = 50 \text{ mg/L}$ y $T = 18 \text{ h}$.

En la figura 4.16 se puede observar que PHREEQC logra representar con bastante precisión, para todos las combinaciones de masa de zeolita, el porcentaje de remoción de As. Con esto se obtiene que, aunque la isoterma de Langmuir utilizada es representativa solo para una masa de sustrato inicial, es posible representar la remoción de As al variar la masa del sustrato. Esto se puede deber a que la remoción de As se debe principalmente a su remoción mediante la coprecipitación con $Fe(OH)_3(a)$, y no a su adsorción con la zeolita.

En las figuras 4.17 y 4.18 se presentan las comparaciones entre los resultados de Henry (2015) y del programa PHREEQC del porcentaje de remoción de As y Fe en función del tiempo de contacto. En la figura 4.17 se puede notar que la representación de PHREEQC de los datos experimentales Henry (2015) son bastante parecidos hasta las 18 hrs, tiempo de contacto de la isoterma de Langmuir utilizada, por lo que se podría decir que la isoterma logra ser bastante precisa para tiempos de contacto menores a la del tiempo de contacto de la propia isoterma, pero no para tiempo mayores. En el caso de la figura 4.18 los resultados entregados por PHREEQC son muy diferentes a los resultados experimentales de Henry (2015), excepto para el tiempo de contacto de la isoterma, 18 hrs, donde la diferencia es de tan solo el 1%.

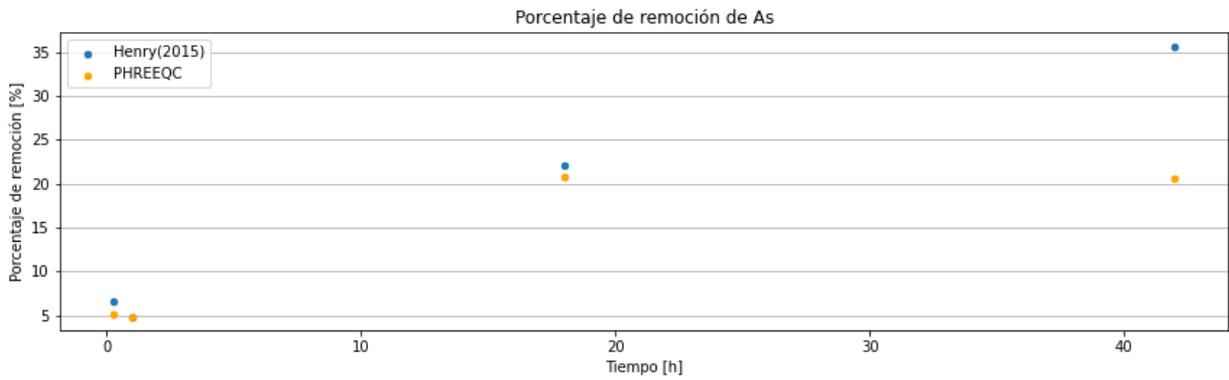


Figura 4.17: Comparación resultados Henry (2015) y PHREEQC del porcentaje de remoción de As disuelto en función del tiempo de contacto con $C = 3 \text{ mg/L}$, $[\text{Fe}] = 50 \text{ mg/L}$ y $\text{Me} = 1,5 \text{ g}$.

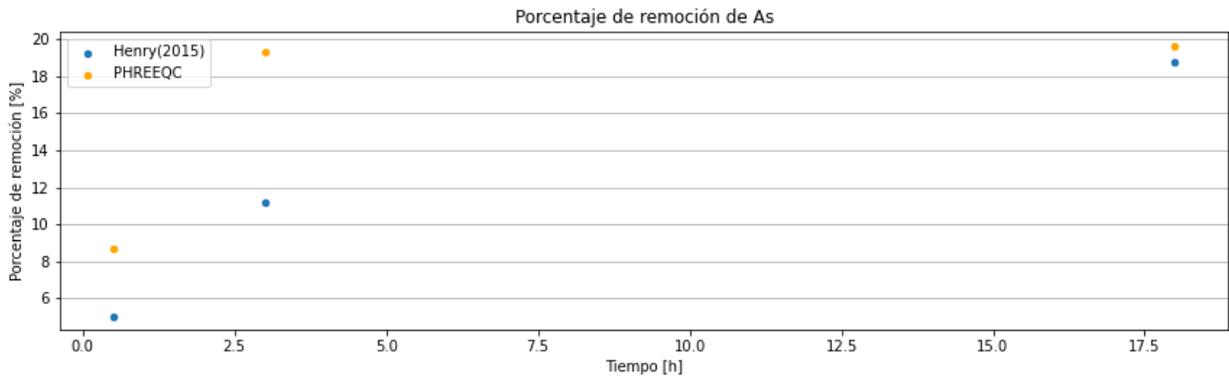


Figura 4.18: Comparación resultados Henry (2015) y PHREEQC del porcentaje de remoción de As disuelto en función del tiempo de contacto $C = 3 \text{ mg/L}$, $[\text{Fe}] = 100 \text{ mg/L}$ y $\text{Me} = 1,5 \text{ g}$.

De los datos obtenidos se puede hacer un análisis de validación de la precisión de los resultados de PHREEQC usando la métrica del RRMSE. Los resultados del cálculo del RRMSE para los distintas combinaciones utilizando zeolita se muestran en la tabla 4.2.

Tabla 4.2: RRMSE As con sustrato de zeolita.

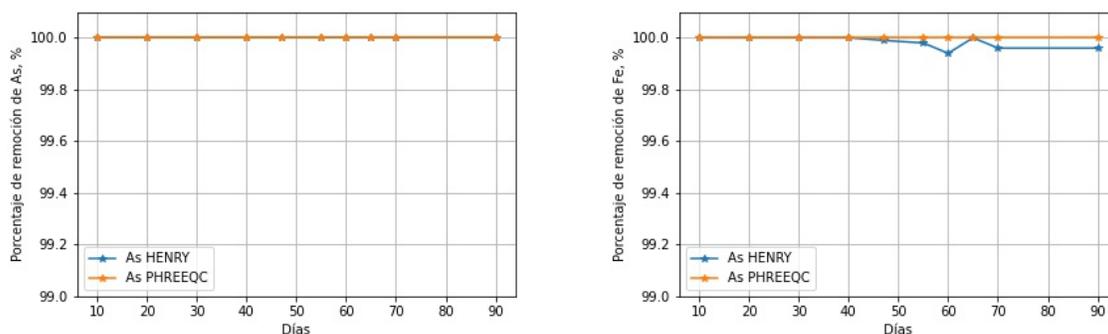
Modelo	RRMSE As
CZeFe100	30,36 %
CZeFe50	29,45 %
MeZe	8,04 %
TZeFe100	44,58 %
TZeFe50	44,12 %

Como se puede ver, los resultados del RRMSE para el arsénico solo el modelo donde se varió la masa de zeolita son excelentes, esto se debe a que la remoción del As se debe principalmente a la coprecipitación con $Fe(OH)_3(a)$, por lo que la cantidad de arsénico removido es independiente de masa del sustrato de zeolita. También es posible notar que el RRMSE de las combinaciones con $[Fe]$ igual a 50 mg/L son menores, por lo que, la precisión es mejor que las combinaciones con $[Fe]$ de 100 mg/L. Por ende, la mejor precisión se tiene el modelo donde se varió la masa de zeolita, y la peor el resto de los modelos.

4.2.2. Columna

Se construyeron los gráficos para comparar los resultados obtenidos por Henry (2015) y PHREEQC para el sustrato de piedra caliza analizando la concentración de As y Fe.

En la figura 4.19 (a) y (b) se presentan las comparaciones entre los resultados de Henry (2015) y del programa PHREEQC de la concentración de As y Fe, respectivamente, del efluente de la columna en función del tiempo.



(a) Concentración de As en el efluente de columna de piedra caliza en función del tiempo

(b) Concentración de Fe en el efluente de columna de piedra caliza en función del tiempo

Figura 4.19: Comparación resultados Henry (2015) y PHREEQC columna

En la figura 4.19 (a) se puede observar que no hay datos previos los 10 días y esto se debe principalmente a la velocidad de flujo, 20 mm/d, y el largo de la columna, 25 cm, por ende el flujo se demora 12,5 d en llegar al final de la columna. En el caso de la concentración de As del efluente de la columna, PHREEQC simula a la perfección la remoción de As en la columna. En el caso de la figura 4.19 (b), los resultados de PHREEQC son muy parecidos a los experimentales de Henry (2015) para los 10, 20, 30, 40 y 65 días, sin embargo no logra representar los aumentos en la concentración de Fe del efluente desde el día 47 al 60, y del día 70 al 90. Estas imprecisiones de PHREEQC con los datos experimentales se debe principalmente a lo ideal que resulta ser PHREEQC, ya que como, se indicó anteriormente, este modelo separa la columna en cierta cantidad de celdas y el tiempo que uno ingresa al modelo que el agua esta en cada celda es igual para todas, lo cual en la realidad no es así, ya que como se muestra en la figura 2.5 la columna no se satura de forma homogénea sino que al tener vías preferenciales de flujo cada celda se satura de forma heterogénea. Además, otra razón que por la cual no se representan estas vías preferenciales se puede deber a que no se modela la obstrucción de estas vías debido a la precipitación de $Fe(OH)_3(a)$. Esto explicaría la nula variación en las concentraciones de As y Fe del efluente de la columna en

los resultados de PHREEQC.

De los datos obtenidos se puede hacer un análisis de validación de la precisión de los resultados de PHREEQC usando la métrica del RRMSE. Los resultados del cálculo del RRMSE para la columna se muestran en la tabla 4.3.

Tabla 4.3: RRMSE As y Fe columna

RRMSE As	RRMSE Fe
0,000023	0,025

Como se puede ver, los resultados del RRMSE para el arsénico y hierro son excelentes, ya que ambos son menores al 10 %.

4.3. *Breakthrough curve*

Debido a los buenos resultados del RRMSE en la columna, se evaluó la posibilidad de utilizar PHREEQC como un estimador del tiempo de saturación de la columna mediante la curva de avance o *breakthrough curve*. Además, se estudió la variación del tiempo de saturación modificando la concentración de As inicial y la velocidad de flujo de la columna. Los tiempos de interés son en los cuales se alcanzan los límites máximos de las normas nacionales, y como se dijo anteriormente, el límite de la normativa nacional sobre calidad de agua potable (NCh 409/1,2005) es de 0,01 mg/L de As, y en el caso de la norma nacional sobre requisitos de calidad del agua para diferentes usos (NCh 1333, 1987) el límite es de 0,1 mg/L de As.

En la figura 4.20 se presentan las *breakthrough curve* para una concentración afluente de 3 y 5 mg/L de As.

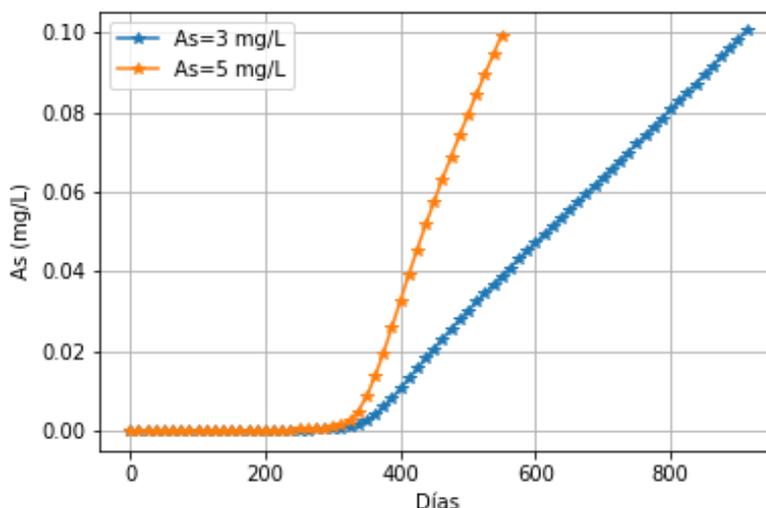


Figura 4.20: *Breakthrough curve* variando la concentración de As inicial

En la tabla 4.4 se muestran los días en los que se alcanza el límite máximo permitido por las normas nacionales para el As para ambos casos, 3 mg/L y 5 mg/L de As del afluente. Se puede notar que a medida que aumenta la concentración de As del afluente, el tiempo en que la columna se satura y deja de entregar un efluente con concentraciones de As aceptables por las normativas nacionales disminuye. En el estudio realizado por Deliyanni & Matis (2009) también se obtuvo que el tiempo de penetración disminuyó con el aumento de la concentración inicial de contaminantes.

Tabla 4.4: Tiempo de saturación al variar la concentración de As del afluente

Concentración As afluente [mg/L]	3	5
Punto de saturación NCh409 [días]	400	362,5
Punto de saturación NCh1333 [días]	912,5	562,5

En la figura 4.21 se presentan las *breakthrough curve* para una velocidad de flujo de 20, 30 y 10 mm/d.

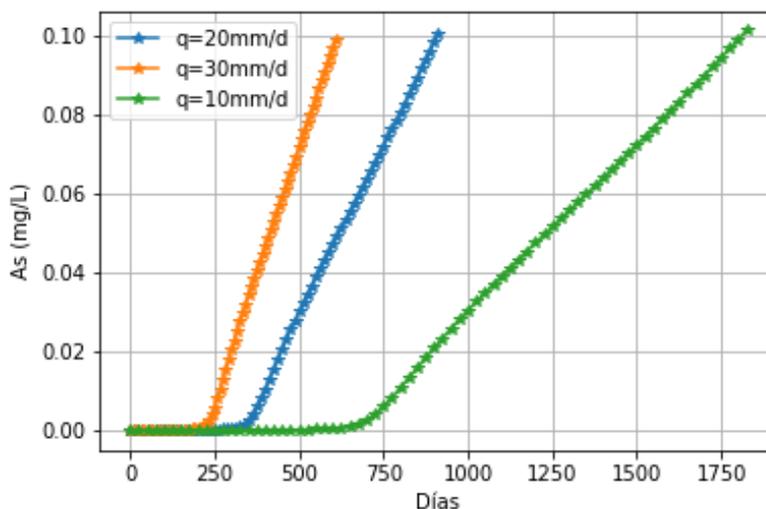


Figura 4.21: *Breakthrough curve* variando la velocidad de flujo

En la tabla 4.5 se muestran los días en los que se alcanza el límite máximo permitido por las normas nacionales para el As para los casos evaluados, 20 mm/d, 30 mm/d y 10 mm/d de velocidad de flujo. Se puede notar que a medida que aumenta la velocidad de flujo, el tiempo en que la columna se satura y deja de entregar un efluente con concentraciones de As aceptables por las normativas nacionales disminuye. En el estudio realizado por Deliyanni & Matis (2009) también se obtuvo que el tiempo de penetración disminuyó con el aumento del caudal, esto se debe a que al aumentar la velocidad de flujo aumenta las cantidades de veces que pasa el agua contaminada en un lapso de tiempo, generando la disolución de la calcita, disminuyendo los espacios disponibles para la sorción de As en la superficie de la piedra caliza, generando un efluente con concentraciones de As mayores con el tiempo.

Tabla 4.5: Tiempo de saturación al variar la velocidad de flujo

Velocidad de carga [mm/d]	20	30	10
Punto de saturación NCh409 [días]	400	267	800
Punto de saturación NCh1333 [días]	912,5	617	1825

Los resultados entregados en las tablas 4.4 y 4.5 debido a lo explicado anteriormente sobre las vías de flujo preferenciales, muy probable que sobre estimen el tiempo de saturación verdadero. Para comprobar la diferencia temporal se evaluó comparar los resultados de PHREEQC con los algunos modelos de *breakthrough* tales como Bohart-Adams (1920), BDST (1973), Thomas (1944), Yoon-Nelson (1984), entre otros. Sin embargo, todos estos modelos precisan el parámetro de constante cinética con la que se remueve el As, y como el As es removido por dos procesos, adsorción del medio y coprecipitación con $Fe(OH)_3(a)$, no es posible definir solo una constante cinética. Además, aunque solo se estableciera uno de estos dos procesos como el único que remueve As, sus tasas de ocurrencia del procesos varían con el tiempo, por lo que no es posible definir la constante cinética como un valor constante.

4.4. Humedal construido de flujo vertical con forma de columna

El sistema de tratamiento del caso de estudio corresponde a una columna de flujo vertical con sustrato de calcita que trata agua ácida representativa del río Azufre.

A partir de los resultados de las simulaciones en columnas, el sistema de tratamiento se modela con las mismas características que la columna de Henry (2015), para luego hacer un diseño escalando los parámetros de diseño utilizados. Esto último se realizó debido a la capacidad computacional que exige PHREEQC. Luego se simuló el modelo por los días que fuera necesario hasta que la concentración de As del efluente de la columna superase los límites máximas de las normas nacionales de calidad de agua, es decir, las normas NCh 409 y NCh 1333, obteniendo la figura 4.22. Además, se evaluó la concentración de Fe y el pH del efluente de la columna, para ver si cumplían con ambas norma.

Como se puede ver en la figura 4.22 la NCh 409 se deja de cumplir a los 238 días y la NCh 1333 a los 735 días. Además, la NCh 1333 establece un rango de pH de 5,5 - 9,0 y un máximo de 5 mg/L de Fe, por lo que hasta el día 735 se estaría cumpliendo la normativa.

Como se indicó previamente, en el análisis del humedal construido de flujo vertical con forma de columna se evaluó la posibilidad de precipitación de As con especies sólidas que contengan Ca, Mg y Al, además de las especies sólidas ya presentes en la base de datos de PHREEQC. En la tabla 4.6 se muestran los índices de saturación mayores a 0 en la salida de la simulación el modelo.

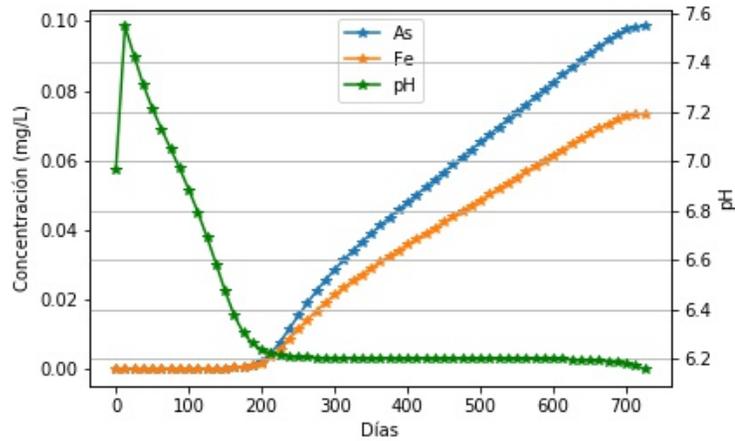


Figura 4.22: Predicción del modelo de la curva de pH y concentración del As y Fe del efluente de la columna en función del tiempo.

Tabla 4.6: Especies con índices de saturación (SI) mayores a 0 a la salida del modelo

PHASES	SI	Nomenclatura
Al(OH)3(a)	2,13	$Al(OH)_3(a)$
Alunite	9,77	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$
Basalmunite	11,75	$Al_4(OH)_10SO_4$
Birnessite	6,22	MnO_2
Bixbyite	7,85	Mn_2O_3
Boehmite	4,35	$AlOOH$
Diaspore	6,06	$AlOOH$
Gibbsite	4,82	$Al(OH)_3$
Goethite	5,89	$FeOOH$
Hausmannite	5,67	Mn_3O_4
Manganite	3,79	$MnOOH$
Nsutite	7,26	MnO_2
Pyrolusite	8,44	MnO_2

Las especies presentes en la tabla 4.6 no necesariamente precipitan, ya que su depende de su cinética. Analizando en primer lugar los metales estudiados, es decir Fe, Ca, Al y Mg se tiene que el hierro además de formar $Fe(OH)_3(a)$ tiende a formar FeOOH, el calcio no presenta especies sólidas que precipiten, el aluminio forma óxidos y tiende a precipitar como $Al_4(OH)_10SO_4$, $Al(OH)_3$, $AlOOH$ o $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$, y el magnesio al igual que el calcio no presenta especies sólidas que precipiten. Por lo que, ninguna de las especies agregadas que involucraban As con Ca, Mg y Al, es decir $Ca_5H_2(AsO_4)_4 : 9w$, $Ca_4(OH)_2(AsO_4)_2 : 4w$, $Ca_5(AsO_4) \cdot 3OH$, $Ca_3(AsO_4)_2 : 3w$, $Mg_3(AsO_4)_2$ o $AlAsO_4 : 2w$, precipita sino que al ser menores a 0 éstas se disuelven, en el caso del $Ca_3(AsO_4)_2 : 3w$ este sólido precipita de un pH cercano a 8 (Twidwell et al., 2005). Con la presencia de calcio pueden precipitar mine-

rales Fe(III)-Ca(II), como el yeso, el cual necesita altas concentraciones de calcio para que se produzca (Twidwell et al., 2005). Como no precipitan especies Ca-As, esto sugiere que los iones de calcio no han estado involucrados en asociación directa con el arseniato precipitado además de la adsorción por la piedra. En ambientes reductores cuando se produce una reducción de SO_4^{-2} , el As puede precipitar como minerales de sulfuro como pirita y oropimente (Bohart & Adams, 1920)

Analizando en segundo lugar los elementos restantes, se tiene que el manganeso tiende a formar óxidos y precipitar como MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 o $MnOOH$. Es probable que otras formas de remoción de arsénico sea mediante las especies de aluminio y manganeso, ya que los (oxi)(hidroxi)dos Al y Mn(III,IV) son usados en sistemas de tratamiento y pueden tener roles importantes en la remoción de arsénico en aguas superficiales y subterráneas (Henke, 2009).

El caudal de diseño se seleccionó como el 1% del caudal medio de río Azufre, correspondiente a 1 l/s y equivalente a $86,4 m^3$ /día. Para diseñar un humedal construido de flujo vertical y con forma de columna se realiza un escalamiento de los parámetros de diseño utilizados. Los resultados de la práctica han dado como resultado varias reglas de escala, que relacionan el tamaño del lecho del humedal con una carga de masa implícita, expresada en equivalentes de población (Kadlec & Wallace, 2008). Se han utilizado varios parámetros para calcular el área de los humedales construidos por flujo vertical VF, Cooper (2005) resumió los criterios de tamaño más utilizados utilizando la siguiente nomenclatura:

$$A = mP^b \quad (4.1)$$

donde A es el área del lecho del humedal de flujo vertical requerido, m^2 , b es el exponente, P la población, y m el factor de escala. Considerando que una persona consume en promedio 200 L/día, si se busca tratar 86400 L/día esto es equivalente a una población de 432 personas. Como no existe un manual de diseño de humedales construidos para remover arsénico, se utilizaran los valores de m y b establecido por diversos autores, tales como Fehr et al. (2003), ÖNORM (2005), DWA (2006) y Langergraber et al. (2006), donde plantean que en un escalamiento de un humdal de flujo vertical para el tratamiento de aguas residuales municipales m es 4 y b es 1. Con esto se consigue el radio de la columna, la cual es presenta en la tabla 4.7.

Con el caudal se diseña el volumen de agua a tratar, considerando la velocidad de flujo de 20 mm/día, valor comúnmente utilizado en la operación de humedales artificiales (KadlecK-night, 1996), se calcula la profundidad que tendrá este humedal construido de flujo vertical y con forma de columna, 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). En la tabla 4.7 se presentan los resultados obtenidos.

Según Acevedo & Guerra (2005) del costo de una tonelada de piedra caliza ajustados con el IPC anual hasta 2021 es de \$8179,2, el gasto asociado a masa de piedra caliza corresponde a las 2,5 humedales construidos con forma de columna es de aproximadamente \$95.411.520, lo que se tendría que renovar cada 2 años, lo cual es equivalente a \$3.975.480 mensuales. Por lo que, se puede notar que es un sistema que utiliza bastante espacio y bastante cara. Otra desventaja es que este sistema de tratamiento al estar 100% conformado de calcita, las concentraciones de Ca del efluente deben ser bastante mayores y aun que este metal no

este normado en la NCh 1333, se encuentra implícitamente en el parámetro de calidad de la dureza, por lo que no puede ser muy alto. Además, esta la poca capacidad de población a la cual este sistema podría entregarle agua con una calidad para uso de riego.

Tabla 4.7: Parámetros de diseño de humedal construido con forma de columna

Parámetro	Unidad	Valor
Caudal de diseño	$m^3/\text{día}$	86,4
Tiempo de contacto	días	735
Volumen de agua ácida	m^3	86,4
Área superficial columna	m^2	1728
Radio columna	m	23
Carga hidráulica	mm/día	20
Altura columna	m	1
Volumen columna	m^3	1728
Volumen de piedra caliza	m^3	1728
Densidad piedra caliza	kg/m^3	2700
Masa de piedra caliza	kg	4665600
Número de columnas	-	3

Vale la pena mencionar que el cálculo de un costo estimado uniforme para la implementación a gran escala de esta tecnología depende en gran medida de muchos factores específicos del sitio, como: 1) la química del agua, 2) el caudal, 3) el nivel de accesibilidad (o inaccesibilidad) del sitio de construcción, 4) distancia desde las bases de los proveedores de reactivos químicos y de construcción hasta el sitio de construcción, y 5) costo de las obras de ingeniería civil; solo por mencionar algunos. España (en una región accesible de baja montaña con aguas de muy alta acidez y caudal medio-bajo) hay un sistema de remoción con tecnología de tratamiento pasivo DAS, donde pueden ser necesarias al menos tres piscinas reactivas y estanques de decantación mucho más grandes. La construcción podría costar entre 1 y 2 millones de euros. Las dimensiones de la piscina reactiva es de 20 m x 25 m x 2,5 m; largo x ancho x profundidad, dimensiones no muy alejadas del humedal construido de flujo vertical con forma de columna.

Considerando la base de datos facilitada por Martín Valenzuela, miembro de la comisión, se generó un boxplot, figura 4.23, para cada región considerando los datos con concentraciones de As sobre 0,1 mg/L. En la figura 4.23 se muestra las posibles regiones donde un humedal construido con estas características químicas es viables, las cuales son la región de Tarapa, Antofagasta, Atacama, Coquimbo y Valparaíso.

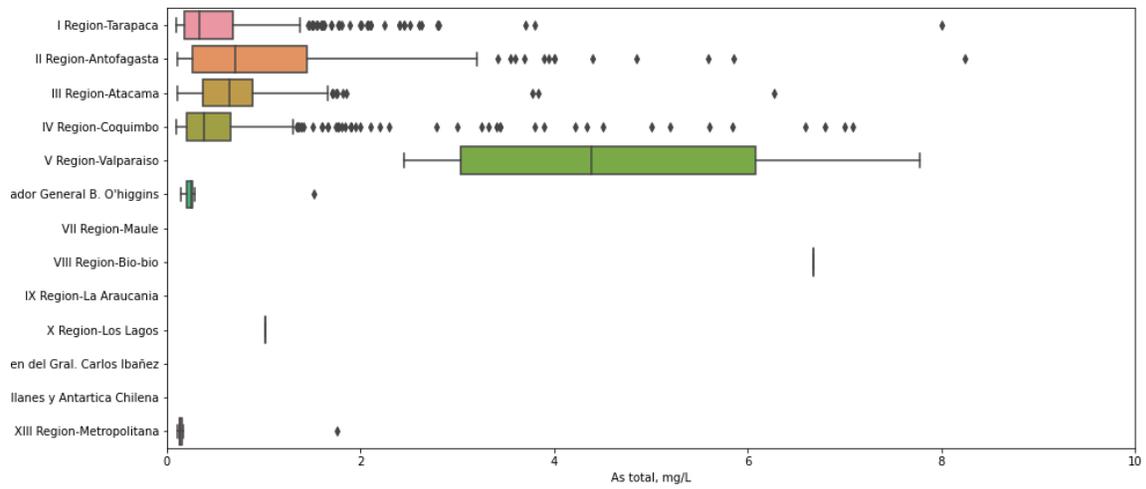


Figura 4.23: Boxplot de cada región de Chile con datos de concentración de As total sobre 0,1 mg/L.

Capítulo 5

Conclusiones y trabajo futuro

Este trabajo se busco validar mediante la métrica del RRMSE los modelos de reactor batch y columna en PHREEQC que incorporan 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, mediante los procesos de adsorción y coprecipitación. En base a esto, se cumplen los objetivos planteados en el Capítulo 1 de este documento y se concluye lo siguiente:

5.1. Validación de PHREEQC

La revisión bibliográfica es fundamental al plantear los procesos geoquímicos de sistemas de tratamiento no convencionales, ya que al existir una extensa variedad de procesos de remoción de As y de interacciones entre los elementos y componentes es crucial entender el contexto que uno quiere modelar y así no agregar procesos que no son significativos. Por lo que a partir, es importante seleccionar el estudio anterior que logre representar con mayor precisión el contexto lo que se quiera modelar. Un modelo representativo de experimentos de reactor batch y columna que logran simular lo que ocurre en un sistema complejo, entregando parámetros de calidad del agua como pH, concentraciones de contaminantes, puede ser utilizado como una herramienta de apoyo en el diseño de un sistema de tratamiento no convencional.

Al comparar los resultados de la validación de PHREEQC en la modelación de reactores batch con sustrato de piedra caliza, en los cuales se les varió la concentración de As inicial, la masa del sustrato y el tiempo de contacto, con los resultados de Henry (2015) se concluye que cuando se realiza la variación de concentración inicial de As y de masa del sustrato la precisión de PHREEQC es excelente o buena, por lo que se puede utilizar PHREEQC como una herramienta representativa de este tipo de sistemas, sin embargo, en el caso de la variación del tiempo de contacto la precisión fue justa y pobre, por lo que no es representativa en estos casos. Lo más probable es que los mayores errores se pueden deber a resultados incorrectos entregados por el laboratorio o un dato de entrada mal ingresado, como la presión de $CO_{2(g)}$, o las limitaciones de PHREEQC, ya que este no es un software cinético sino que termodinámico. En el caso de la presión de $CO_{2(g)}$, valor asumido a partir de la literatura, no fue medido, es un dato de gran importancia en el proceso de la disolución de la calcita, como se muestra en la tabla 2.7 donde a mayor presión de $CO_{2(g)}$ mayor es el pH, lo que puede tener afectando la especiación del ácido de arsénico As(V) predominante y en la remoción de

este.

Al comparar los resultados de la validación de PHREEQC en la modelación de reactores batch con sustrato de zeolita, se obtienen resultados esperables, ya que como se modeló utilizando una isoterma de Langmuir para ciertas condiciones específicas de concentración de As y Fe, masa de zeolita y tiempo de contacto. Al variar cualquiera de estas condiciones la isoterma cambia, por lo que se modela con algo que no es representativo para todas las combinaciones de concentración de As inicial, masa de zeolita o tiempo de contacto. Sin embargo, un resultado inesperado es el cuando se varía la masa de la zeolita en el reactor batch la precisión de PHREEQC es excelente y que al variar la concentración de As con diferentes [Fe], la remoción de As no se ve afectada por la concentración de Fe. Lo mencionado anteriormente se puede deber a que el proceso de remoción de As del sistema no depende de la masa de la zeolita, sino que la coprecipitación con el hierro es el principal responsable de su remoción. Por lo que una de las limitantes de PHREEQC es cuando se utiliza un sustrato que no está en la base de datos y/o que no exista mucha información sobre su cinética o interacción con otros elementos.

En cuanto a la comparación de los resultados del experimento de la columna, se observó que los resultados de la validación mediante el RRMSE entrega una precisión excelente tanto para el As como para el Fe. Sin embargo se presentaron diferencias, otra limitación de PHREEQC en la modelación de columnas, debido a que no logra representar la heterogeneidad de la saturación ni la obstrucción de las especies sólidas precipitadas que generan las vías preferenciales del sistema y la disminución del área superficial disponible de la piedra caliza, 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.

En cuanto al modelo de la *breakthrough curve* se obtienen resultados coherentes con los resultados de otros investigadores que analizaron el cambio en algunos parámetros de diseño o calidad del agua. Sin embargo, por la misma limitación de la columna es muy probable que este tiempo en que la columna se satura al punto que el efluente ya no cumple con la normativa de calidad nacional sea menor.

Finalmente, considerando lo anterior se concluye que PHREEQC es una válida y representativa herramienta de diseño de reactores batch y columnas, siempre y cuando, se modelen los procesos más importante según el contexto, ya sea precipitación, disolución, sorción y/o coprecipitación, que involucren al sustrato y la interacción con la solución. Por un tema de capacidad computacional, sería ideal no estudiar la cinética sino que establecer un sistema en equilibrio. Una ventaja, una vez ya validado PHREEQC, es su capacidad de ahorro de tiempo, ya que un experimento de 42 horas, como lo fue en el caso del reactor batch, o de 90 días, como fue en el caso de la columna, PHREEQC se demora a los más 30 min y 6 horas, respectivamente. Otra limitación que no se puede olvidar es que PHREEQC es un modelo geoquímico, y al ser un modelo no va a representar la realidad, puede parecerse mucho pero nunca va a ser igual.

Por lo que, en los experimento de columnas PHREEQC podría ser de gran ayuda, sumando a que no es necesario esperar 90 días sino que tan solo en 1 hora por lo que si se logra ajustar los problemas de vías preferenciales sería una buena herramienta de representación de columnas.

5.2. Evaluación del sistema de tratamiento propuesto

El sistema de tratamiento propuesto se ve limitado principalmente por las limitaciones nombradas anteriormente. Además, el escalamiento realizado es en base a humedales construidos de flujo vertical, este se realiza con un parámetro de tratamiento de aguas residuales municipales, por lo que en caso de tratar metales o metaloides, como es el caso, este parámetro puede ser diferentes. Sin embargo, dentro de las cosas ventajosas esta el cumplimiento de la normativa de calidad de agua NCh 1333 en las concentraciones del efluente de la columna a lo más por 2 años. Una desventaja, que escapa de las limitaciones de PHREEQC, es el gran espacio superficial que necesita este tipo de tratamiento, el cual depende exclusivamente en la velocidad de flujo del sistema, ya que a mayor velocidad de flujo, se necesita una superficie menor para que el volumen de agua a tratar pase por la columna, mientras que a menor velocidad de flujo se necesita más espacio. Sin embargo, la velocidad de flujo determina que tan pronto hay que cambian el sustrato de la columna, ya que a mayor velocidad de flujo el tiempo de saturación de la columna es menor que a menor velocidad de flujo. Por ende, existe una clase de trueque en el sistema, y dependiendo del contexto del agua a tratar y del lugar en que se podría ubicar este sistema de tratamiento se optara por una mayor o menor velocidad de flujo.

Finalmente, aún cuando se encuentren sistemas de tratamiento con dimensiones similares, el sistema de tratamiento propuesto no es un sistema eficiente en cuanto al espacio utilizado, masa de piedra caliza y por ende costos de construcción y mantención. 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 sistema de dos fases, reactor batch y, posteriormente, un sistema 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 con menor volumen de agua de entrada o mayor cantidad a entregar por habitante, pero esto queda a disposición del contexto.

5.3. Trabajo Futuro

Se podría mejorar la validación del modelo probando e incorporando procesos que no se consideraron en este trabajo. Tales como la implementación de bacterias, ya que tiene poca investigación y se requieren mayores estudios, y el estudio de los efectos del sulfato, debido a que este puede limitar la aplicabilidad del intercambiador de iones como tratamiento con As, o el estudio de otro sorbente como el óxido de aluminio (Al_2O_3), sustrato bueno y económico para la eliminación de As(V) en agua potable, además, comparado con el $Fe(OH)_3(A)$ la tasa de adsorción de As en Al_2O_3 son mayores.

Sería un gran avance si se lograra incorporar la vegetación al sistema de tratamiento, y con ello la evaporación, efecto de bacterias que pueden cambiar la oxidación de los elementos y la bioremediación. Por otro lado, sería interesante investigar si las especies sólidas que precipitaron en el humedal construido propuesto ayudan a la remoción de As mediante la coprecipitación, tales como los hidróxidos de aluminio y óxidos de manganeso principalmente. Si se incluye planta, también sería interesante incluir 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.

También, sería interesante comparar los resultados con otros modelos de humedales construidos, tales como el HYDRUS Wetland Module o CW2d. Esto podría ayudar evaluar si los modelos se parecen o a considerar otro modelo para la consideración del diseño.

Este trabajo entregó una validación en ciertas combinaciones y rangos de la implementación del software de modelación geoquímica como herramienta en el diseño de sistemas de tratamiento no convencionales. Aún queda mucho por hacer en el diseño de un manual para el diseño de sistemas de tratamiento no convencionales que remuevan arsénico, pero con este estudio se consiguió hacer una aproximación más.

Capítulo 6

Bibliografía

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

Alarcón-Herrera, M.T., et al. (2012). Assessments of plants for phytoremediation of arsenic-contaminated water and soil. *Eur. Chem. Bull.* 2 (3), 121–125.

Al-Muhtaseb, S. A., El-Naas, M. H., & Abdallah, S. (2008). Removal of aluminum from aqueous solutions by adsorption on date-pit and BDH activated carbons. *Journal of hazardous materials*, 158(2-3), 300-307.

Appelo C.A.J., Postma D..2005. *Geochemistry, Groundwater and Pollution.2nd*. Ben Akkerman collection Stedelijk Museum, Amsterdam. 647p. 2-3.

Ayala Lara, J. (2020). Remoción de arsénico y metales mediante humedales construidos de flujo horizontal subsuperficial: identificación de sumideros y asociación de los contaminantes en la fase sólida. Teis para oprta al grado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería Mención Recursos y Medio Ambiente Hídrico. Universidad de Chile. Santiago, Chile.

Barloková, D., & Ilavský, J. (2010). Removal of iron and manganese from water using filtration by natural materials. *Polish Journal of Environmental Studies*, 19(6), 1117-1122.

Berner, R. A. (1975). The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from sea water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39(4), 489-504.

Bissen, M. & Frimmel, F. H. (2003). Arsenic- a Review. Part II: Oxidation of arsenic and its removal in water treatment. *Acta hydrochimica et hydrobiologica* 31(2), 97 -107.

Bohart GS and Adams EQ. Some aspects of the behaviour of the charcoal with respect chlorine. *J. American Chem. Society* 1920; 42(3): 523-544.

Bose, P., & Sharma, A. (2002). Role of iron in controlling speciation and mobilization of arsenic in subsurface environment. *Water Research*, 36(19), 4916-4926.

Brantley, S. L., Kubicki, J. D., & White, A. F. (Eds.). (2008). *Kinetics of water-rock interaction* (Vol. 168). New York: Springer.

Caraballo, M. A., Rimstidt, J. D., Macías, F., Nieto, J. M., & Hochella Jr, M. F. (2013). Metastability, nanocrystallinity and pseudo-solid solution effects on the understanding of schwertmannite solubility. *Chemical Geology*, 360, 22-31.

Choong Thomas S.Y., et al.(2007). Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *Desalination* 217, 139–166.

Crites, R. W., Middlebrooks, E. J., & Bastian, R. K. (2014). *Natural wastewater treatment systems*. CRC press.

Clescerl, C., Greenberg, A., & Eaton, A. 1999. *Standard Method for the Examination of Water and Wastewater* 20th edition (Washington, DC: American Public Health Association)

Clout, J. and Manuel, J. (2015). Mineralogical, chemical, and physical characteristics of iron ore. In Lu, L., editor, *Iron Ore*. Woodhead Publishing.

Darbha, G. K., Schafer, T., Heberling, F., Luttge, A., Fischer, C. (2010). Retention of latex colloids on calcite as a function of surface roughness and topography. *Langmuir*, 26(7), 4743-4752.

Deliyanni, E. A., Peleka, E. N., & Matis, K. A. (2009). Modeling the sorption of metal ions from aqueous solution by iron-based adsorbents. *Journal of Hazardous materials*, 172(2-3), 550-558.

Despotovic, M., Nedic, V., Despotovic, D., & Cvetanovic, S. (2016). Evaluation of empirical models for predicting monthly mean horizontal diffuse solar radiation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56, 246-260.

Devi, R. R., Umlong, I. M., Das, B., Borah, K., Thakur, A. J., Raul, P. K., ... & Singh, L. (2014). Removal of iron and arsenic (III) from drinking water using iron oxide-coated sand and limestone. *Applied Water Science*, 4(2), 175-182.

Dixit, S., & Hering, J. G. (2003). Comparison of arsenic (V) and arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. *Environmental science & technology*, 37(18), 4182-4189.

DWA (2006) Grundsätze für Bemessung, Bau und Betrieb von Pflanzenkläranlagen mit bepflanzten Bodenfiltern zur biologischen Reinigung kommunalen Abwassers, in German. (Principles for calculation, building and enterprise of plant purification plants with soil filters for the biological cleaning of local waste water), Arbeitsblatt DWA-A 262, Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. (DWA): Hennef, Germany

Dzombak, D.A. and Morel, F.M.M., 1990. *Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide*. Wiley and Sons, New York, 393 pp.

Elizalde-Gonzales, M. P., Mattusch, J., Einicke, W. D., Wennrich, R.: Sorption on natural solids for arsenic removal. *Chem. Eng. J.* 81, 187–195 (2001).

EPA, U. (2007). *Normas sobre el arsénico e información relacionada*. Washington, DC.

Fehr G., Geller G., Goetz D., Hagendorf U., Kunst S., Rustige H., Welker B. (2003) Bewachsene Bodenfilter als Verfahren der Biotechnologie (Endbericht des DBU-Verbundprojektes AS 14178-01) (in German), Texte Nr. 05/03, Berlin, Germany.

Foster, A.L. (2003) Spectroscopic investigation of arsenic species in solid phases, in Arsenic in Ground Water (eds A.H. Welch and K.G. Stollenwerk), Kluwer Academic Publishers, Boston, MA, pp. 27–65.

Fuller, C. C., Davis, J. A., & Waychunas, G. A. (1993). Surface chemistry of ferrihydrite: Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(10), 2271-2282.

Grundl, T., & Delwiche, J. (1993). Kinetics of ferric oxyhydroxide precipitation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 14(1), 71-87.

Henke, K. R. (2009). Environmental chemistry, health threats and waste treatment. John Wiley & Sons: West Sussex, United Kingdom.

Hering, J. G., et al. (2017). Arsenic removal from drinking water: Experiences with technologies and constraints in practice. Ph.D. thesis, American Society of Civil Engineers.9p.

Henry Pinilla, 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. Disponible en <http://repositorio.uchile.cl/handle/2250/134558>

Hutchins RA. New method simplifies design of activated carbon system. *Chem. Eng.*,1973; 80: 133.

Jaque Vidal, I. (2017). Cuantificación de la capacidad de remoción de arsénico y otros contaminantes utilizando humedales construidos de flujo subsuperficial horizontal. Disponible en <http://repositorio.uchile.cl/handle/2250/145574>

Jeon, C. S., Baek, K., Park, J. K., Oh, Y. K., & Lee, S. D. (2009). Adsorption characteristics of As (V) on iron-coated zeolite. *Journal of hazardous materials*, 163(2-3), 804-808.

Kadlec, R. H., & Wallace, S. (2008). Treatment wetlands. CRC press.

Kadlec, R., & Knight, R. 1996. Treatment Wetlands, 1st Edition. Boca Raton, CRC Press.

Kenneth Barbalace. Periodic Table of Elements - Calcium - Ca. EnvironmentalChemistry.com. 1995. (Acceso en Julio 2020). <https://EnvironmentalChemistry.com/yogi/periodic/Ca.html>

Langergraber G., Prandstetten C., Pressl A., Rohrofer R., Haberl R. (2006a) Removal efficiency of subsurface vertical flow constructed wetlands for different organic loads. Dias V., Vymazal J. (eds.) Proceedings of the 10th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control, 23–29 September 2006; Ministério de Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional (MAOTDR) and IWA: Lisbon, Portugal, pp. 587–597.

- Li, Z., Jean, J. S., Jiang, W. T., Chang, P. H., Chen, C. J., & Liao, L. (2011). Removal of arsenic from water using Fe-exchanged natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 187(1-3), 318-323.
- Larraguibel, A., Navarrete-Calvo, A., García, S., Armijos, V. F., & Caraballo, M. A. (2020). Exploring sulfate and metals removal from Andean acid mine drainage using CaCO₃-rich residues from agri-food industries and witherite (BaCO₃). *Journal of Cleaner Production*, 274, 123450.
- Lichtfouse, E., Schwarzbauer, J., & Robert, D. (Eds.). (2013). *Pollutant diseases, remediation and recycling (Vol. 4)*. Springer International Publishing.
- Lizama, K., Fletcher, T. D., & Sun, G. (2011). Removal processes for arsenic in constructed wetlands. *Chemosphere*, 84(8), 1032-1043.
- Lizama-Allende, K., Henry-Pinilla, D., & Diaz-Droguett, D. E. (2017). Removal of arsenic and iron from acidic water using zeolite and limestone: batch and column studies. *Water, Air, & Soil Pollution*, 228(8), 275.
- Lizama K., et al. (2018). Arsenic Removal Using Horizontal Subsurface Flow Constructed Wetlands: A Sustainable Alternative for Arsenic-Rich Acidic Waters. 11p.
- Llorens E., et al. (2013). Modelling of arsenic retention in constructed wetlands. *Bioresource Technology* 147. 221–227.
- Maryam Tahmasebpoor, Shamin Hosseini Nami, Masoumeh Khatamian, Leila Sanaei. (2020) Arsenate removal from contaminated water using Fe₂O₃-clinoptilolite powder and granule. *Environmental Technology* 0:0, pages 1-15.
- Moon, D. H., Dermatas, D., & Menounou, N. (2004). Arsenic immobilization by calcium–arsenic precipitates in lime treated soils. *Science of the Total Environment*, 330(1-3), 171-185.
- Nassar, N. N. (2012). Iron oxide nanoadsorbents for removal of various pollutants from wastewater: an overview. *Application of adsorbents for water pollution control*, 81-118.
- NCh1333 (1987). Norma chilena oficial NCh 1333 Of. 78, modificada en 1987, Requisitos de calidad del agua para diferentes usos. Instituto Nacional de Normalización, Santiago.
- NCh409/1 (2005). Norma chilena oficial NCh 409/1. Of 2005 Calidad y muestreo de agua potable. Instituto Nacional de Normalización, Santiago.
- Ngo, H., et al.. (2002). A comparison of conventional and non-conventional treatment technologies on arsenic removal from water. *Water Science and Technology: Water Supply* 2(5-6), 119-125.
- OMS. 2011. Guidelines for drinking-water quality. Organización Mundial de la Salud, 4nd ed. 564p. 178p.
- ÖNORM B 2505 (2005) Bepflanzte Bodenfilter (Pflanzenkläranlagen) - Anwendung, Bemessung, Bau und Betrieb (Subsurface flow constructed wetlands - Application, dimensioning, installation, and operation): Update to 1997 publication, Österreichisches Normungsinstitut: Vienna, Austria

- Parkhurst D. A. and Appelo C. A. (1999) User's guide to PHREEQC (Version 2). Water-Resources Investigation Report 99-4259.
- 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://doi.org/10.1016/0029-6554\(94\)90020-5](https://doi.org/10.1016/0029-6554(94)90020-5)
- Plummer, L. N., Wigley, T. M. L., & Parkhurst, D. L. (1978). The kinetics of calcite dissolution in CO_2 -water systems at 5 degrees to 60 degrees C and 0.0 to 1.0 atm CO_2 . American journal of science, 278(2), 179-216.
- Plummer LN, Wigley TML, Parkhurst DL. (1979). Critical review of the kinetics of calcite dissolution and precipitation. In: Jenne EA (ed) Chemical modeling of aqueous systems. American chemical society symposium series vol 93. American Chemical Society, Washington, DC, pp 538-573
- Plummer LN, Wigley TML (1976) The kinetics of calcite dissolution in CO_2 -saturated solutions at 25°C and 1 atmosphere pressure. Geochim Cosmochim Acta 40:191-202
- Rezaei, M., Sanz, E., Raeisi, E., Ayora, C., Vázquez-Suñé, E., y Carrera, J. (2005). Reactive transport modeling of calcite dissolution in the fresh-salt water mixing zone. Journal of Hydrology, 311 (1-4), 282-298.
- Roman-Ross, G., Cuello, G. J., Turrillas, X., Fernandez-Martinez, A., & Charlet, L. (2006). Arsenite sorption and co-precipitation with calcite. Chemical geology, 233(3-4), 328-336.
- Romero, L., Alonso, H., Campano, P., Fanfani, L., Cidu, R., Dadea, C., Keegan, T., Thornton, I., Farago, M.. (2003). Arsenic enrichment in waters and sediments of the Rio Loa (Second Region, Chile). Appl. Geochem. 18, 1399-1416.
- Said Merino, P. (2020). 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. Universidad de Chile. Santiago, Chile.
- Sani, A., Scholz, M., & Bouillon, L. (2013). Seasonal assessment of experimental vertical-flow constructed wetlands treating domestic wastewater. Bioresource technology, 147, 585-596.
- Singer P. C. and Stumm W. (1972) Acid mine drainage—the rate limiting step. Science 167, 1121-1123.
- Sø, H. U., Postma, D., Jakobsen, R., Larsen, F. (2008). Sorption and desorption of arsenate and arsenite on calcite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 72(24), 5871-5884.
- Song, J., Zeng, Y., Wang, L., Duan, X., Puerto, M., Chapman, W. G., ... Hirasaki, G. J. (2017). Surface complexation modeling of calcite zeta potential measurements in brines with mixed potential determining ions (Ca^{2+} , CO_3^{2-} , Mg^{2+} , SO_4^{2-}) for characterizing carbonate wettability. Journal of colloid and interface science, 506, 169-179.
- Stollenwerk, K.G. (2003) Geochemical processes controlling transport of arsenic in groundwater: a review of adsorption, in Arsenic in Ground Water (eds A.H. Welch and K.G. Stollenwerk), Kluwer Academic Publishers, Boston, MA, pp. 67-100.

- Truesdale, V. W. (2015). Evidence and potential implications of exponential tails to concentration versus time plots for the batch dissolution of calcite. *Aquatic geochemistry*, 21(5), 365-396.
- Thomas HC. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. *J. American Chem. Society* 1944; 66(10): 1664-1666.
- Twidwell, L. G., Robins, R. G., & Hohn, J. W. (2005). The removal of arsenic from aqueous solution by coprecipitation with iron (III). *Arsenic metallurgy*, 3-24.
- United States Environmental Protection Agency (EPA). National Primary Drinking Water Regulations (NPDWRs). (Acceso en Abril 2021).
https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-06/documents/npwdr_complete_table.pdf
- Werner Sánchez, N. (2016). Remoción de sulfato y metales pesados en medios filtrantes de piedra caliza con bacterias sulfato reductoras. Disponible en
<http://repositorio.uchile.cl/handle/2250/141120>
- Wolthers, M., Charlet, L., van Der Weijden, C.H., van der Linde, P.R., Rickard, D., 2005. Arsenic mobility in the ambient sulfidic environment: sorption of arsenic(V) and arsenic(III) onto disordered mackinawite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 3483–3492.
- Younger, P. L., Banwart, S. A., Hedin, R. S. (2002). *Mine Water* (Vol. 5). Springer Science+Business Media Dordrecht.
- Yoon YH and Nelson JH. Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life. *American Ind. Hygiene Assoc. J.* 1984; 45(8): 509 - 516.

Anexo A

Localidades con significativos problemas de contaminación de arsénico

- Asia

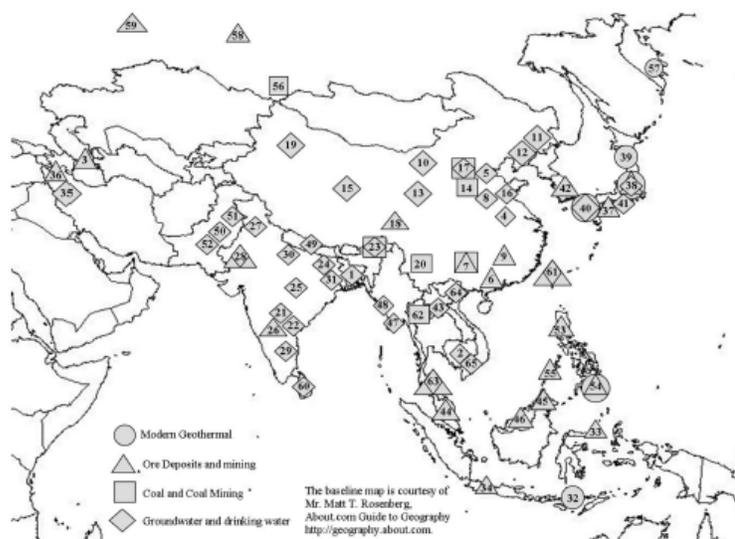


Figura A.1: Mapa de las localidades de Asia con significativos problemas de contaminación de arsénico. Fuente: Henke, 2009

- Australia, Nueva Zelanda y el Pacífico sudoccidental

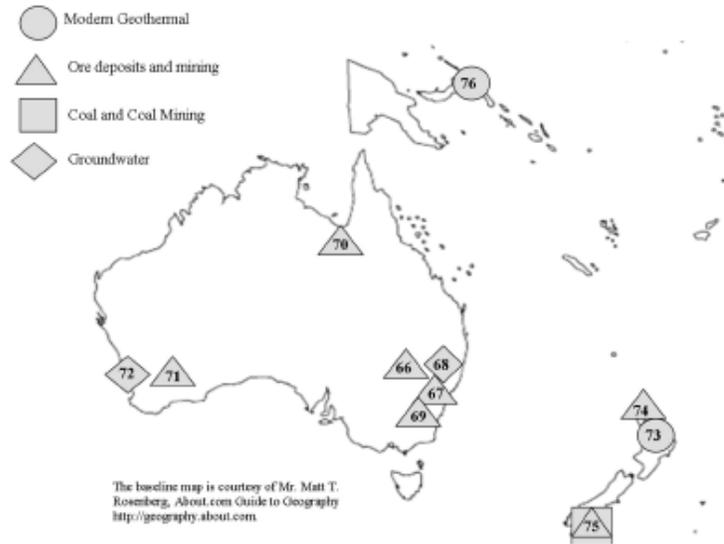


Figura A.2: Mapa de las localidades de Australia, Nueva Zelanda y el Pacífico sudoccidental con significativos problemas de contaminación de arsénico. Fuente: Henke, 2009)

- África

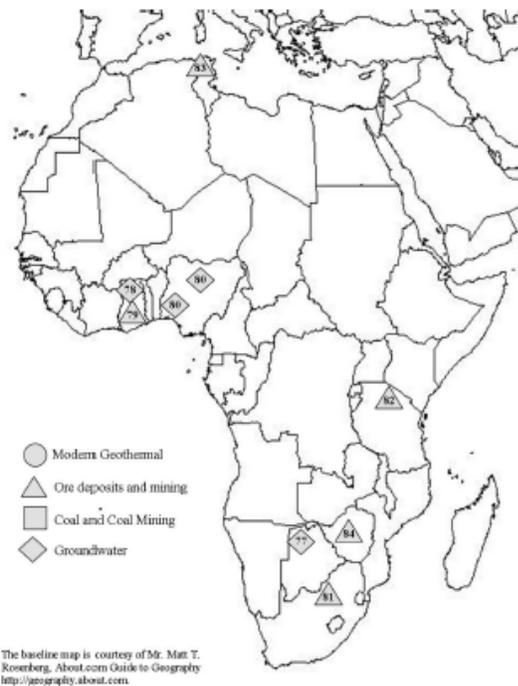


Figura A.3: Mapa de las localidades de África con significativos problemas de contaminación de arsénico. Fuente: Henke, 2009

• Europa y Turquía



Figura A.4: Mapa de las localidades de Europa y Turquía con significativos problemas de contaminación de arsénico. Fuente: Henke, 2009

• Canadá

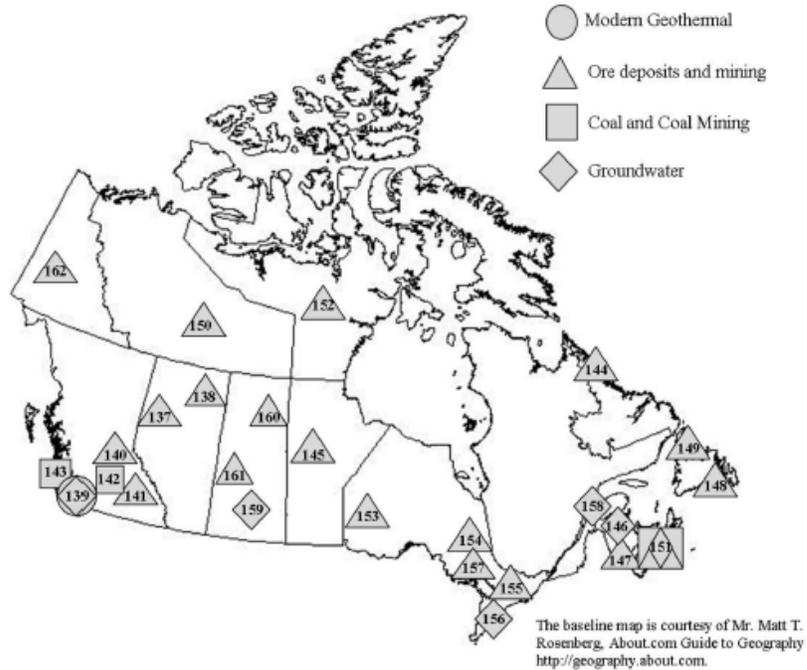


Figura A.5: Mapa de las localidades de Canadá con significativos problemas de contaminación de arsénico. Fuente: Henke, 2009

- Estados Unidos



Figura A.6: Mapa de las localidades de Estados Unidos con significativos problemas de contaminación de arsénico. Fuente: Henke, 2009

- América Central y el Caribe

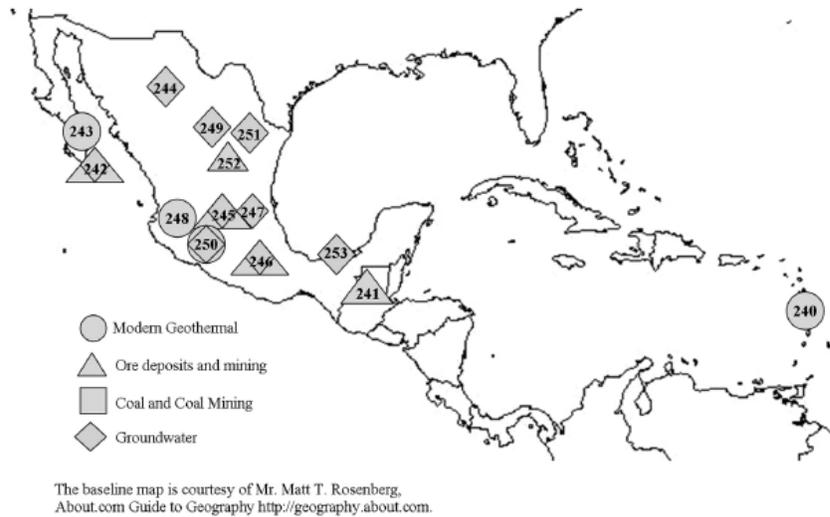


Figura A.7: Mapa de las localidades de América Central y el Caribe con significativos problemas de contaminación de arsénico. Fuente: Henke, 2009