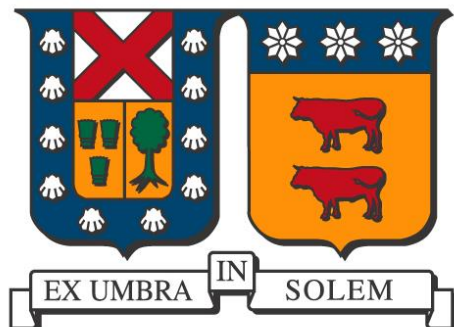


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL
VALPARAISO-CHILE



**"ANÁLISIS DE LA FORMACIÓN DE FASES MINERALES
EN UNA CONFLUENCIA AFECTADA POR DRENAJE
ÁCIDO COMO PROCESO DE TRATAMIENTO PASIVO
PARA EL ABATIMIENTO DE ARSÉNICO"**

AUTOR
VALENTÍN FELIPE BARRERA VILLASECA

**MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL QUÍMICO**

**TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA QUÍMICA**

PROFESOR GUÍA	:	Dr. PAULA GUERRA P.
PROFESOR CORREFERENTE	:	MCs. PATRICIO NUÑEZ M.
PROFESOR EXTERNO	:	Dr. KATHERINE LIZAMA A.

AGOSTO 2016

*“Una gota de agua es flexible.
Una gota de agua es poderosa.
Una gota de agua es más necesaria que nunca...”*

ONU, 2016

Título de la tesis:

**“ANÁLISIS DE LA FORMACIÓN DE FASES MINERALES
EN UNA CONFLUENCIA AFECTADA POR DRENAJE
ÁCIDO COMO PROCESO DE TRATAMIENTO PASIVO
PARA EL ABATIMIENTO DE ARSÉNICO”**

Autor:

VALENTÍN FELIPE BARRERA VILLASECA

Trabajo de Tesis presentado en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de Ingeniero Civil Químico y al Título de Magíster en Ciencias de la Ingeniería Química de la Universidad Técnica Federico Santa María.

Dr. Paula Guerra Pinto

MCs. Patricio Nuñez Muñoz

Dr. Katherine Lizama Allende

Valparaíso, Agosto 2016

AGRADECIMIENTOS

En el fin de esta larga etapa, mis más sinceros agradecimientos a mis Padres, Valentín y Silvia, por sus enseñanzas, cariño incondicional y entregarme todas las herramientas a su alcance para cumplir mis objetivos. A mis hermanos, Gabriel por su ayuda cuando es necesaria y a Mauricio por ser además de mi hermano, mi amigo y fuente constante de alegrías.

A mis amigos que me acompañaron en diversas etapas de la Universidad y los que fueron casi mi familia estando lejos de casa. En especial a Seba, César, Titón, Rodo, Carlangas, entre otros.

A la profesora Paula Guerra, por su motivación, confianza y entrega absoluta ante cualquier eventualidad que surgió en la Tesis.

Como no agradecer a quien me acompaña paso a paso en el camino de la vida: Antonieta. Gracias por tu sinceridad, amor y hacerme partícipe de cada nueva aventura. Te amo mucho Antiin 89.

Esta tesis fue realizada gracias al financiamiento de CONICYT-PCHA/Magister Nacional/2015-22151050 y al Proyecto Interno USM 2016 n°: 116.27.4. Además, agradecer a la Dirección de Postgrado e Investigación USM (DGIP), por el financiamiento para la realización del programa de magíster, al Departamento de Ingeniería Química USM campus San Joaquín por el uso de las instalaciones y al Departamento de Ingeniería Hidráulica y Ambiental PUC por la realización de experiencias en sus laboratorios.

RESUMEN EJECUTIVO

La presente investigación propone un sistema de tratamiento natural para el abatimiento de arsénico en una confluencia afectada por drenaje ácido aprovechando las altas concentraciones de aluminio y hierro mediante la formación de fases minerales reactivas que gatillan la remoción de contaminantes. Se considera como modelo de estudio la confluencia entre el río Azufre y el río Caracarani ubicada en la región de Arica y Parinacota debido a que el río Azufre presenta valores de pH inferiores a 2 y concentraciones de arsénico superiores a 20 veces la normativa vigente de riego, además, la baja calidad del agua limita el desarrollo socioeconómico de los pobladores del valle del río Lluta el cual tiene su origen en la confluencia mencionada.

La hipótesis de este estudio es que la remoción de arsénico en confluencias afectadas por drenaje ácido se puede potenciar al considerar los fenómenos hidrogeoquímicos que allí tienen lugar a través de la formación de fases minerales reactivas promovidas por distintas razones de mezcla. Con el fin de estudiar la situación, se modela el proceso con diferentes razones de mezcla, analizando el efecto de las posibles fases minerales presentes y el pH en la remoción de arsénico, añadiendo procesos de equilibrio y adsorción. Por otro lado, se realizó una fase experimental, con el fin de comparar los resultados del modelo e identificar las fases minerales que precipitan.

Los resultados de la tesis permiten concluir entre otras cosas que: (i) las fases predominantes en el sistema de estudio según la modelación y la fase experimental son Schwertmannita y Basaluminita, las cuales dependen del pH resultante. (ii) Según la modelación, se alcanzan altas tasas de remoción de arsénico (sobre 80%) a valores de pH superiores a 6. (iii) La cantidad de sulfato presente afecta en gran medida la remoción de arsénico en la confluencia, ya que éste anión compite con arsénico sobre las fases minerales. iv) Las fases de hierro son las que controlan la remoción de arsénico, alcanzando valores superiores a un 98% del As total adsorbido, siendo despreciable el efecto de las fases de aluminio. (v) Los resultados experimentales presentan mayores tasas de remoción que el modelo, debido a que el modelo no considera algunos fenómenos físicos presentes. (vi) Se alcanzan valores máximos de sólidos precipitados en valores de pH entre 5,0 y 6,5 tanto experimentalmente como en la modelación. (vii) Las condiciones óptimas de remoción de arsénico varían entre pH 5,3 y 7,2 asociados a razones de mezcla entre 5,8% y 6,8%. (viii) Los resultados de la cantidad de fases minerales precipitadas según el modelo y la fase experimental son similares, lo cual valida el modelo presentado.

Finalmente, en base a los resultados obtenidos de la fase experimental y de la modelación, se propone un sistema de tratamiento pasivo que busca aumentar la remoción de arsénico a través del reencauce del río Azufre. Se presentan dos casos, asociados a la formación de 4 y 5 reencauces. El resultado de ambos casos, muestra valores de remoción de 87% y 91% de arsénico respectivamente, lo cual es una mejora considerable respecto al 13% de remoción obtenido en caso de no realizar reencauces.

ABSTRACT

This work of thesis proposes a natural treatment for removing arsenic in a confluence affected by acid drainage taking advantage of high concentration of aluminum and iron through the formation of reactive mineral phases that trigger pollutants removal. The site study is the confluence between Azufre river and Caracarani river located in northern Chile in Arica y Parinacota Region and it was chosen because the Azufre river has pH values lower than 2 and arsenic concentrations higher than 20 times the current irrigation regulation for arsenic. Furthermore, low quality of water restricts socioeconomic development for the population who inhabits the Lluta watershed as the confluence is in the upper Lluta basin.

The hypothesis of this study is that arsenic removal in confluences affected by acid drainage can be enhanced by considering the hydro geochemical processes that take place through the formation of reactive mineral phases promoted by different mixing ratios. The process is modelled with different mixing ratios, analyzing the effect of possible mineral phases and the pH in the removal of arsenic by adding equilibrium and adsorption processes. Furthermore, an experimental stage was made in order to compare the results of the model and identify the mineral phases that are precipitating.

Based on the results of this work it can be concluded among other things that: (i) the predominant phases in the system according modeling and experimental phases are Schwertmannite and Basaluminite which depend on pH resulting. (ii) According modeling phase, high rates of arsenic removal (above 80%) at pH values greater than 6 are achieved. (iii) The amount of sulphate affects greatly arsenic removal at the confluence, as it competes with arsenic anion on mineral phases. iv) Iron phases control arsenic removal, reaching rates of removal up to 98% of total arsenic removed, being negligible the effect onto aluminum phases. (v) the experimental results show higher rates of removal than modelling phase, as the model does not consider some physical phenomena present. (vi) Maximum values of precipitated solids are reached at pH values between 5.0 to 6.5 both in experimental phase as modelling phase. (vii) Optimal conditions for arsenic removal vary between pH 5.3 to 7.2 which are associated to mixing ratios of 5.8% to 6.8%. (viii) According to results for amount of precipitated mineral phases, similar results are shown in the modelling phase and the experimental phase, therefore the model presented is validated.

Finally, based on the results of the experimental and modelling phases, is proposed a passive treatment system that seeks to increase the removal of arsenic through the channeling of Azufre river in different points. Two cases were analyzed, associated with the formation of 4 and 5 smaller confluences. The results in both cases, show arsenic removal values of 87% and 91% respectively, which is a considerable improvement over the 13% removal obtained if only one confluence is performed.

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	IV
RESUMEN EJECUTIVO	V
ABSTRACT	VI
TABLA DE CONTENIDO	VII
ÍNDICE DE FIGURAS	XII
ÍNDICE DE TABLAS	XVI
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	1
1.2 DRENAJE ÁCIDO: UN PROBLEMA ASOCIADO A LA MINERÍA CON MÚLTIPLES EFECTOS SOBRE EL MEDIOAMBIENTE	4
1.2.1 Producción de Drenaje ácido.....	4
1.2.2 Posibles impactos y efectos asociados	8
1.3 ARSÉNICO: UN ELEMENTO UBICUO EN LA NATURALEZA NECESARIO DE CONTROLAR.....	10
1.3.1 Ciclo del arsénico en el ambiente	11
1.3.2 Especiación de arsénico en las aguas	13
1.3.3 Interacción agua-fase sólida y su importancia en la remoción de arsénico.....	16
1.3.3.1 Adsorción/ Desorción de arsénico en fase sólida	16
1.3.3.2 Precipitación / disolución de la fase sólida	18
1.3.4 Tratamientos convencionales para la remoción de arsénico en aguas.....	19
1.3.4.1 Coagulación-precipitación	19
1.3.4.2 Intercambio iónico	20
1.3.4.3 Alúmina activada	20
1.3.4.4 Hidróxido férrico granular	21
1.3.4.5 Ablandamiento con cal.....	21
1.3.4.6 Ósmosis inversa	22
1.3.4.7 Nanofiltración	22
1.3.4.8 Importancia de tratamientos pasivos para mejorar la calidad de aguas.....	23

1.4	MODELACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y SU IMPORTANCIA EN LA PREDICCIÓN DE CALIDAD DEL AGUA	24
1.4.1	<i>Desarrollo e importancia de la modelación hidrogeoquímica.....</i>	24
1.4.2	<i>Teoría Termodinámica y Equilibrio Químico como herramientas fundamentales para la modelación</i>	25
1.4.3	<i>Enfoque termodinámico vs Enfoque cinético</i>	28
1.5	FASES MINERALES DE HIERRO Y ALUMINIO: ALTERNATIVA PARA EL TRATAMIENTO PASIVO DE AGUAS	30
1.5.1	<i>Potencial rol en la remoción de contaminantes de los hidróxidos de hierro y aluminio como posibles fases presentes a partir drenaje ácido</i>	30
1.5.2	<i>Óxidos e hidróxidos de hierro y su rol para remover arsénico en aguas</i>	31
1.5.3	<i>Óxidos de aluminio: posible formación en confluencias y efectivo para eliminar arsénico remanente</i>	35
1.6	TRATAMIENTO DE AGUA Y EL ROL DE LAS FASES MINERALES: PROCESOS DE COAGULACIÓN, FLOCULACIÓN Y ADSORCIÓN	38
CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES		40
2.1	SITIO DE ESTUDIO.....	41
2.2	CONFLUENCIA DE RÍOS: POTENCIAL SOLUCIÓN NATURAL PARA ABATIR CONTAMINANTES.....	45
CAPÍTULO 3: HIPÓTESIS Y OBJETIVOS		49
3.1	HIPÓTESIS	49
3.2	OBJETIVOS	49
	<i>Objetivo General</i>	49
	<i>Objetivos específicos</i>	49
CAPÍTULO 4: METODOLOGÍA		51
4.1	MODELACIÓN HIDROGEOQUÍMICA	53
4.1.1	<i>Especiación de ambos ríos y el efecto en la confluencia.....</i>	54
4.1.2	<i>Razones de mezcla de los ríos: análisis de los cambios en composiciones y formación de fases posibles</i>	55
4.1.3	<i>Calidad del agua luego de la precipitación</i>	56

4.1.4	<i>Efecto de los fenómenos de adsorción sobre los contaminantes</i>	59
4.1.5	<i>Efecto de la concentración de sulfato sobre la remoción de arsénico</i>	62
4.1.6	<i>Efectos de reencauce del río para maximizar la remoción de arsénico</i>	63
4.2	FASE EXPERIMENTAL	65
4.2.1	<i>Primera fase experimental</i>	66
4.2.1.1	Preparación de drenaje ácido sintético	66
4.2.1.2	Curva de titulación	67
4.2.1.3	Análisis químico de solución filtrada y cuantificación de sólidos	70
4.2.1.4	Preparación fases minerales	70
4.2.1.5	Análisis mineralógico de fases.....	72
4.2.2	<i>Segunda fase experimental</i>	74
4.2.2.1	Análisis químico de solución filtrada y cuantificación de sólidos	74
	CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	75
5.1	RESULTADOS MODELACIÓN HIDROGEOQUÍMICA	77
5.1.1	<i>Especiación de ambos ríos y fases minerales de interés</i>	77
5.1.2	<i>Especies mineralógicas termodinámicamente factibles que precipitan</i>	78
5.1.3	<i>Análisis de la cantidad de fases minerales precipitadas</i>	79
5.1.3.1	Fases en equilibrio: $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ - $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{a})$	80
5.1.3.2	Fases en equilibrio: Schwertmannita – Basaluminita.....	82
5.1.3.3	Fases en equilibrio: Schwertmannita- $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{a})$	83
5.1.3.4	Fases en equilibrio: $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ – Basaluminita	84
5.1.3.5	Discusión final fases minerales precipitadas.....	85
5.1.4	<i>Análisis químico de agua considerando precipitación y fenómenos de adsorción sobre fases minerales</i>	87
5.1.4.1	Fases en equilibrio: $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ - $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{a})$	90
5.1.4.2	Fases en equilibrio: Schwertmannita – Basaluminita.....	95
5.1.4.3	Fases en equilibrio: Schwertmannita- $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{a})$	100
5.1.4.4	Fases en equilibrio: $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ – Basaluminita	104
5.1.5	<i>Efectos del contenido de sulfatos sobre la remoción de arsénico</i>	108
5.1.6	<i>Discusión final resultados de modelación</i>	110
5.2	RESULTADOS FASE EXPERIMENTAL	112
5.2.1	<i>Curva de titulación</i>	112
5.2.2	<i>Sólidos Suspendidos Totales</i>	114
5.2.3	<i>Análisis químico solución filtrada</i>	115

5.2.4	<i>Análisis de sólidos mediante técnicas de Absorción de Radiación Infrarroja(FTIR) y Difracción de rayos X (XRD)</i>	118
5.2.4.1	Absorción de Radiación Infrarroja (FTIR).....	118
5.2.4.2	Difracción de Rayos X (XRD).....	123
5.2.5	<i>Precipitación de fases minerales reflejado en la formación de sólidos suspendidos totales</i>	124
5.2.6	<i>Remoción de contaminantes en función del pH</i>	124
5.3	COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS DEL MODELO Y LA FASE EXPERIMENTAL	126
5.4	TRATAMIENTO PASIVO RECOMENDADO EN BASE A LA MODELACIÓN Y TRABAJO EXPERIMENTAL	129
5.4.1	<i>Modelación final asociada a la confluencia de estudio</i>	129
5.4.2	<i>Modelación del reencauce del río Azufre para aumentar la remoción de arsénico</i> .	130
5.4.2.1	Tratamiento pasivo recomendado utilizando 4 reencauces	131
5.4.2.2	Tratamiento pasivo recomendado utilizando 5 reencauces	133

CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES.....	136
CAPÍTULO 7: RECOMENDACIONES.....	140
REFERENCIAS	141
ANEXOS.....	151
ANEXO 1: FASES MINERALÓGICAS FACTIBLES TERMODINÁMICAMENTE EN LA CONFLUENCIA, BASADOS EN CRITERIO DE ÍNDICE DE SATURACIÓN MAYOR A CERO	151
ANEXO 2: RESULTADOS DE REMOCIÓN DE FIERRO	155
ANEXO 3: CONDICIONES ÓPTIMAS DE REMOCIÓN CONSIDERANDO $\text{Fe}(\text{OH})_3$ Y $\text{Al}(\text{OH})_3$.	156
ANEXO 4: CONDICIONES ÓPTIMAS DE REMOCIÓN CONSIDERANDO SCHWERTMANNITA Y BASALUMINITA.....	157
ANEXO 5: CONDICIONES ÓPTIMAS DE REMOCIÓN CONSIDERANDO SCHWERTMANNITA Y $\text{Al}(\text{OH})_3$	158
ANEXO 6: CONDICIONES ÓPTIMAS DE REMOCIÓN CONSIDERANDO $\text{Fe}(\text{OH})_3$ Y BASALUMINITA.....	159
ANEXO 7: CÓDIGO UTILIZADO TRATAMIENTO PASIVO: 4 REENCAUCES.....	160

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Modelo conceptual de sistemas afectados por drenaje ácido al considerarlo como reactores químicos naturales.....	2
Figura 2. Mecanismo de producción de ARD a partir de pirita. Imagen obtenida desde Stumm & Morgan, 1981.....	5
Figura 3. Etapas típicas en el desarrollo de drenaje ácido, incluyendo las reacciones de neutralización. Imagen obtenida desde GARDGuide.....	7
Figura 4. Agua afectada por drenaje ácido con precipitados de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Imagen obtenida desde Fundación Chile, 2010.	9
Figura 5. Ciclo biogeoquímico del arsénico en el ambiente. Adaptado de Tsai et. al, 2009 y Guerra et al., 2016	13
Figura 6. Especiación Arsenato. Obtenido desde (Lillo, 2007).	14
Figura 7. Especiación Arsenito. Obtenido desde (Lillo, 2007).	14
Figura 8. Diagrama Eh-pH para el sistema As, O_2 , H_2O a 25°C y 1 bar. Obtenido desde (Lillo, 2007).....	15
Figura 9. Isoterma de adsorción de arsénico en función del pH. Obtenido desde Smedley & Kinniburgh, 2002.....	17
Figura 10. Solubilidad del hierro en estado acuoso a temperatura de 10 y 25°C . Imagen obtenida desde Guerra et al.,2016.	32
Figura 11. Schwertmannita utilizando técnica de barrido electrónico. Imagen obtenida desde Bigham et al.,1994.....	35
Figura 12. Diagrama de solubilidad del aluminio a 10 y 25°C . Imagen obtenida desde Guerra et al.,2016	36
Figura 13. Sitio de estudio. Ambos ríos de estudio se unen en la parte alta del río Lluta. Los puntos a y b indican donde los flujos, conductividad eléctrica, turbidez y pH fueron medidos. El punto c indica donde se ubica la estación meteorológica. Imagen obtenida desde Guerra et al.,2016	43
Figura 14. Sitio de estudio representativo de la cuenca del río Lluta con sus principales afluentes y estaciones de monitoreo de la DGA. Imagen obtenida desde estudio DGA realizado por Dictuc S.A., 2008.	44

Figura 15. Modelo conceptual del sistema afectado por drenaje ácido en la confluencia entre el río Azufre y Caracarani. Imagen adaptada desde Guerra et al., 2016.	45
Figura 16. Óxidos de hierro en sector azufrera Tacora. Imagen obtenida desde informe realizado por Dictuc S.A., 2008	47
Figura 17. Recubrimientos de óxidos de hierro sobre piedras en el río Caracarani. Imagen obtenida desde informe realizado por Dictuc S.A., 2008.....	47
Figura 18. Capa de sedimentos en el río Caracarani. Imagen obtenida desde Dictuc S.A., 2008	56
Figura 19. Formación de precipitados en río Lluta. Imagen obtenida desde Dictuc S.A.,2008	57
Figura 20. Balanza de precisión marca RedWag modelo PS 5010/C/1.	67
Figura 21. Experimento para elaboración de la curva de titulación	68
Figura 22. Cambio de coloración de la muestra según los distintos valores de pH alcanzados.....	69
Figura 23. Unidad de filtración utilizada para el análisis químico de agua.	70
Figura 24. Sólidos precipitados luego de filtrar	71
Figura 25. Sólidos secos luego de liofilización	71
Figura 26. Prensa hidráulica utilizada.	72
Figura 27. Equipo IR utilizado.	73
Figura 28. Equipo de difracción de rayos X utilizado.....	73
Figura 29. Especiación del arsénico disuelto en función del pH.....	77
Figura 30. Concentración fases minerales de óxidos de hierro y aluminio amorfos en mg/L.	81
Figura 31. Concentración fases minerales de Schwertmannita y Basaluminita.	82
Figura 32. Concentración fases minerales de Schwertmannita y $\text{Al}(\text{OH})_3$	83
Figura 33. Concentración fases minerales de óxidos de hierro amorfo y Basaluminita.	85
Figura 34. % Remoción de Fe, Al y As en función del porcentaje de río Azufre en la confluencia, considerando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$	90
Figura 35. % Remoción de Fe, Al y As en función del pH de la confluencia, considerando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$	91

Figura 36. Cambios en la composición de arsénico y sulfato en los sitios de sorción de las fases minerales de hierro como función del pH, considerando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$	94
Figura 37. % Remoción absoluta de arsénico en función del % río Azufre en la confluencia, considerando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$	95
Figura 38. % Remoción de Fe, Al y As en función del porcentaje de río Azufre en la confluencia, considerando Schwertmannita y Basaluminita.	96
Figura 39. % Remoción de Fe, Al y As en función del pH de la confluencia, considerando Schwertmannita y Basaluminita.	97
Figura 40. Cambios en la composición de arsénico y sulfato en las fases minerales de fierros como función del pH, considerando Schwertmannita y Basaluminita.	99
Figura 41. % Remoción absoluta de arsénico en función del % río Azufre en la confluencia, considerando Schwertmannita y Basaluminita.	99
Figura 42. % Remoción de Fe, Al y As en función del porcentaje de río Azufre en la confluencia, considerando Schwertmannita y $\text{Al}(\text{OH})_3$	100
Figura 43. %Remoción de Fe, Al y As en función del pH de la confluencia, considerando Schwertmannita y $\text{Al}(\text{OH})_3$	101
Figura 44. Cambios en la composición de arsénico y sulfato en las fases minerales de fierros como función del pH, considerando Schwertmannita y $\text{Al}(\text{OH})_3$	103
Figura 45. % Remoción absoluta de arsénico en función del % río Azufre en la confluencia, considerando Schwertmannita y $\text{Al}(\text{OH})_3$	103
Figura 46. % Remoción de Fe, Al y As en función del porcentaje de río Azufre en la confluencia, considerando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y Basaluminita.	104
Figura 47. % Remoción de Fe, Al y As en función del pH de la confluencia, considerando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y Basaluminita.	105
Figura 48. Cambios en la composición de arsénico y sulfato en las fases minerales de fierros como función del pH, considerando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y Basaluminita.	107
Figura 49. % Remoción absoluta de arsénico en función del % río Azufre en la confluencia, considerando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y Basaluminita.	108
Figura 50. Efecto de la concentración de sulfato en la remoción de arsénico como función del pH.	109

Figura 51. Disminución en el porcentaje de adsorción de sulfato en función del pH. Imagen obtenida desde Ali & Dzombak, 1996.....	110
Figura 52. Curva de titulación de la solución preparada en laboratorio.....	113
Figura 53. Curva de titulación mostrando zonas buffer para Schwertmannita e Hidrobasaluminita en estudio de Sanchez et al.,2011	113
Figura 54. Concentración de sólidos totales vs pH. Fuente: Elaboración propia.....	114
Figura 55. Concentración de aluminio en función del pH.....	116
Figura 56. Concentración de hierro en función del pH.	116
Figura 57. Disminución de la concentración de arsénico en función del pH.	117
Figura 58. Espectro IR, sólidos pH 3,5.	119
Figura 59. Espectro IR para Schwertmannita. Obtenido de Bighman et al.,1994.....	119
Figura 60. Acercamiento espectro IR en valores de 2700-3900 cm ⁻¹ a pH 3,5.....	120
Figura 61. Acercamiento espectro IR en valores de 1400-2000 cm ⁻¹ a pH 3,5.....	121
Figura 62. Acercamiento espectro IR en valores de 900- 1250 cm ⁻¹ a pH 3,5.....	122
Figura 63. Acercamiento espectro IR en valores de 500-1000 cm ⁻¹ a pH 3,5.....	122
Figura 64. Espectro IR, sólidos preparados a pH 5,5	123
Figura 65. Cantidad de sólidos precipitados en función del pH.....	124
Figura 66. % Remoción de los diferentes elementos de interés en función del pH	125
Figura 67. Sólidos suspendidos totales experimentales [mg/L] en función del pH.	127
Figura 68. Sólidos suspendidos totales modelación [mg/L] en función del pH.	128
Figura 69. Situación esquemática asociada a la formación de 4 mini confluencias que permite remover el 87% del arsénico en solución.....	132
Figura 70. Situación esquemática asociada a la formación de 4 mini confluencias que permite remover el 91% del arsénico en solución.....	135

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Concentraciones típicas para el fondo de distintas fuentes de agua naturales.	12
Tabla 2. Calidad del agua de ambos ríos. Fuente: Guerra et al., 2016.	42
Tabla 3. Parámetros iniciales utilizados para realizar la modelación.....	55
Tabla 4. Forma de agregar equilibrio en el programa PHREEQC.	58
Tabla 5. Adición de los fenómenos de adsorción, asociados a las especies en equilibrio. ..	62
Tabla 6. Resumen condiciones que maximizan la formación de óxidos de aluminio y hierro en solución.....	86
Tabla 7. Principales resultados que son relevantes para explicar el aumento en remoción de arsénico en condiciones óptimas de remoción, considerando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$	93
Tabla 8. Continuación condiciones óptimas, considerando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$	94
Tabla 9. Condiciones óptimas de remoción considerando Basaluminita y Schwertmannita en equilibrio.....	97
Tabla 10. Continuación condiciones óptimas, considerando Schwertmannita y Basaluminita.	98
Tabla 11. Condiciones consideradas óptimas para la remoción de arsénico en la confluencia, considerando Schwertmannita y $\text{Al}(\text{OH})_3$	102
Tabla 12. Continuación condiciones óptimas, considerando Schwertmannita y $\text{Al}(\text{OH})_3$	102
Tabla 13. Condiciones consideradas óptimas para remoción de arsénico con precipitación de Basaluminita y $\text{Fe}(\text{OH})_3$	106
Tabla 14. Continuación condiciones óptimas, considerando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y Basaluminita.....	107
Tabla 15. Concentraciones finales para Al, Fe y As a distintos valores de pH.....	115
Tabla 16. Principales resultados asociado a la modelación de la formación de 4 mini confluencias.	131
Tabla 17. Principales resultados asociados a la modelación con 5 reencauces.....	133

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El incremento de la población mundial conlleva que las necesidades humanas como comida, agua, productos manufacturados y energía aumenten proporcionalmente (Chatwin, 2015). La producción de cada uno de ellos implica requerimientos específicos con respecto al uso y tratamiento del agua. El rápido crecimiento y la continua competencia por el uso del agua, además de las inesperadas sequías que afrontan ciertas regiones del mundo, han aumentado el costo y su disponibilidad, lo cual obliga tanto a usuarios como autoridades a centrarse en el verdadero valor del agua con el fin de conseguir un desarrollo sustentable. El incremento de la demanda junto con la inadecuada gestión asociada a ciertas industrias como la minería, la cual es una reconocida fuente de generación de drenaje ácido, ha afectado en gran medida la calidad y disponibilidad de agua, por lo que cualquier proyecto minero sufre una mala percepción desde el punto de vista de la población.

Chile como uno de los mayores productores de cobre a nivel mundial, cuenta con múltiples desafíos en esta materia, considerando que, en su mayoría, las mayores minas de cobre se ubican en la zona norte del país, la cual presenta alto riesgo de sequía, disminuyendo de este modo la disponibilidad de éste recurso para las comunidades y otras actividades aguas abajo de las faenas mineras.

Junto con entender las fuentes de generación y los problemas de contaminación asociados a altas concentraciones de metales pesados, es necesario centrarse en la mitigación de este problema al menor costo posible. Los sistemas afectados por drenaje ácido como lo puede ser una confluencia de ríos, son importantes desde un punto de vista ingenieril ya que éstos se comportan como rectores químicos naturales, considerando los cambios en las condiciones de pH y los fenómenos hidrogeoquímicos que allí tienen lugar. Además, es importante considerar que el drenaje ácido se caracteriza por altas concentraciones de fierro, aluminio, sulfato y posiblemente arsénico y otros contaminantes, por lo que realizar un tratamiento in situ para el abatimiento natural de contaminantes en las partes altas de los ríos y sin la necesidad de adicionar reactivos implica una mejor calidad de agua en las

zonas pobladas aguas abajo de las cuencas afectadas, lo cual implica un mayor desarrollo socioeconómico y asegura la calidad de agua para sus habitantes.

En términos generales, en esta investigación se realiza un análisis de la formación de fases minerales reactivas en una confluencia afectada por drenaje ácido, con el objetivo de abatir de forma natural arsénico. Se utiliza como sitio de estudio una confluencia ubicada en la XV región de Arica y Parinacota, cuya importancia es que es un sitio de contaminación que impide el desarrollo socioeconómico apropiado de los habitantes del valle del río Lluta debido a la alta concentración de contaminantes. Esta confluencia se encuentra afectada por una corriente ácida la cual sobrepasa por casi 200 veces la concentración permitida para norma de riego vigente ($>2000 \text{ ug/L}$ en comparación con la norma de 100 ug/L), de allí la necesidad de abatir este contaminante. Tal como lo muestra la Figura 1, se considera el sistema de estudio como un reactor natural en el cual se puede fomentar la formación de fases minerales al promover distintas razones de mezcla que permitan generar condiciones óptimas y aumentar la remoción de arsénico.

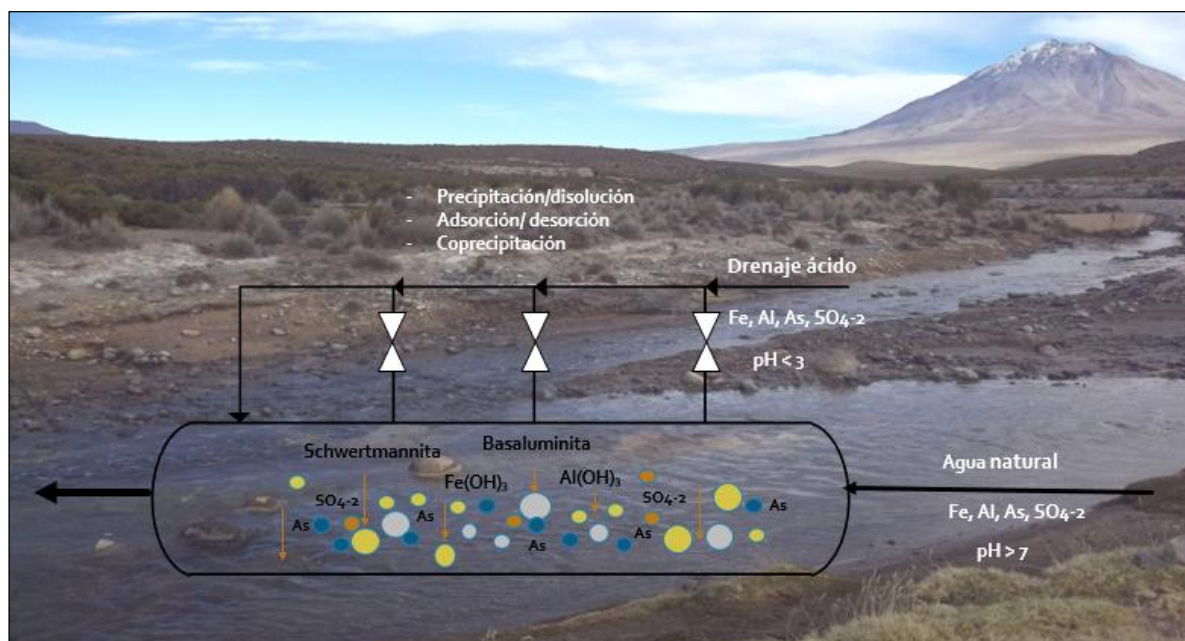


Figura 1. Modelo conceptual de sistemas afectados por drenaje ácido al considerarlo como reactores químicos naturales.

Dependiendo de las razones de mezcla alcanzadas en la confluencia, se potencian ciertos fenómenos físicos y químicos como los de precipitación/disolución, adsorción/desorción y coprecipitación, los cuales son importantes en este tipo de sistemas. la Figura 1 muestra

además que, entendiendo el sistema como un reactor químico natural, puede ser viable realizar un reencauce de los ríos con el fin de lograr las condiciones que mejoren la remoción de arsénico. Con el fin de un mejor entendimiento del sistema resulta fundamental realizar una fase de modelación con las condiciones de la confluencia de estudio con el fin de comprender que es lo que ocurre con la remoción de contaminantes y la formación de fases minerales a cada razón de mezcla. Por otro lado, un análisis experimental permite complementar la información del modelo y ayuda a comprender de mejor forma lo que ocurre en los sistemas afectados por drenaje ácido.

1.2 DRENAJE ÁCIDO: UN PROBLEMA ASOCIADO A LA MINERÍA CON MÚLTIPLES EFECTOS SOBRE EL MEDIOAMBIENTE

El drenaje ácido representa uno de los más significativos desafíos que enfrenta la minería a nivel mundial. La infiltración de agua a través de minerales sulfurados, efluentes de las plantas de tratamiento de minerales y filtraciones desde los tranques de relaves, se vuelven ácidas a través de procesos de oxidación permitiendo a los metales contenidos en ella, ser transportados en su forma más soluble. Lo anterior causa graves problemas tanto para el ambiente como por sus peligros en la población debido a la elevada cantidad de metales pesados. Los tratamientos convencionales de drenaje ácido resultan caros en términos de operación como de costos de capital, debido a la alta carga de contaminantes y el largo tiempo durante el cual se genera éste tipo de procesos de oxidación (López Pamo, 2002), por lo que el tratamiento pasivo resulta ser una buena alternativa para solucionar este problema.

Cabe destacar que una vez iniciado el drenaje ácido, en caso de no tomar medidas, continuará el proceso de oxidación hasta que uno de los reactantes (minerales sulfurados, agua, oxígeno) se agote o se elimine de la reacción, pudiendo continuar el proceso luego de años, décadas e incluso siglos después que la mina haya dejado de ser explotada (The International Network for Acid Prevention (INAP), 2009), por lo que es necesario estudiar formas pasivas de tratamiento considerando la gran cantidad de minas actuales que generan drenaje ácido y los futuros planes de cierre de faenas mineras.

1.2.1 Producción de Drenaje ácido

El drenaje ácido de roca se forma por la oxidación natural de minerales sulfurosos cuando son expuestos al aire y al agua. Las actividades que involucran la excavación de rocas con minerales sulfurosos, tales como la minería de metal y carbón, aceleran el proceso. El drenaje resultante del proceso de oxidación puede ser de neutro a ácido, con o sin metales pesados disueltos, aunque siempre con presencia de sulfatos. (The International Network for Acid Prevention (INAP), 2009)

El proceso de producción de drenaje ácido resulta complejo e involucra a una multitud de procesos químicos y biológicos que pueden variar significativamente dependiendo de las condiciones ambientales, geológicas y climáticas, por lo que el drenaje producido en distintos puntos geográficos puede variar considerablemente.

Bajo condiciones reductoras y en ausencia de oxígeno, los minerales sulfurosos se encuentran estables en los depósitos de mineral. Al ser expuestos al oxígeno atmosférico o a aguas oxigenadas producto de la minería, el procesamiento del mineral, excavación u otros procesos de movimiento de tierras, los minerales sulfurosos pueden volverse inestables y oxidarse desencadenando una serie de reacciones que dan paso a la producción de drenaje ácido.

El mineral más relevante en la formación de drenaje minero corresponde a la pirita (FeS_2), la cual es el sulfuro más abundante y el que produce la mayor cantidad de acidez (Dold, 2003). Aparte de pirita, existen otros sulfuros que pueden participar en el proceso de generación de drenaje minero, como la calcopirita (CuFeS_2), arsenopirita (FeAsS) y galena (PbS), entre otros. La Figura 2, presenta un mecanismo simplificado del proceso en base a pirita, por su importancia en la generación de drenaje ácido:

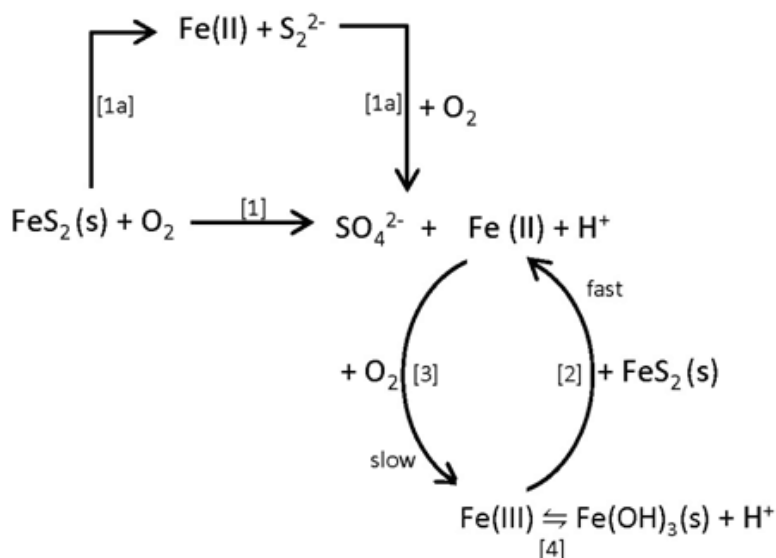


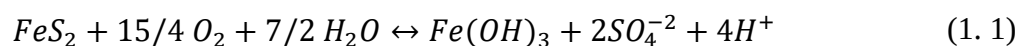
Figura 2. Mecanismo de producción de ARD a partir de pirita. Imagen obtenida desde Stumm & Morgan, 1981.

La reacción química que representa la oxidación de la pirita (reacción [1] en Figura 2) requiere tres reactantes básicos: pirita, oxígeno y agua. Esta reacción puede ocurrir tanto abióticamente como bióticamente. En este caso, bacterias como la *Acidithiobacillus ferrooxidans*, una especie Gram negativa y quimiolitotrofa que deriva su energía metabólica de la oxidación del ion ferroso al ion férrico, puede acelerar la velocidad de reacción por muchos órdenes de magnitud (Nordstrom D. K., 2003). Además de la oxidación directa, la pirita puede ser disuelta y luego oxidada (reacción [1a] en Figura 2).

En la mayoría de las circunstancias, el oxígeno atmosférico actúa como oxidante. Sin embargo, el ion férrico acuoso puede oxidar pirita de acuerdo a la reacción [2] en Figura 2. Esta reacción es considerablemente más rápida (2 a 3 órdenes de magnitud) que la reacción con oxígeno y genera substancialmente más acidez por mol de pirita oxidada. Sin embargo, esta reacción está limitada a condiciones en las que se encuentren cantidades significativas del ion férrico disuelto.

La oxidación del ion ferroso por oxígeno (reacción [3] en Figura 2) se requiere para generar y reponer al ion férrico y se requieren condiciones ácidas para que ésta permanezca en la solución y participe en el proceso de producción del drenaje ácido de roca¹. Como se muestra en esta reacción, es necesaria la presencia de oxígeno.

Un proceso de importancia ambiental relacionado con la generación del ARD, está relacionado con el destino del ion ferroso resultante de la reacción [1]. Este ion puede ser removido de la solución en condiciones de ligeramente ácidas a alcalinas mediante oxidación y subsiguiente hidrólisis y formación de un relativamente insoluble hidróxido de hierro (reacción [4] en Figura 2). Cuando las reacciones [1] y [4] se combinan, como generalmente es el caso cuando las condiciones no son ácidas (ej: pH > 4.5), la oxidación de la pirita produce el doble de la cantidad de acidez en comparación con la reacción [1] de la siguiente manera, como es más comúnmente conocida:



¹ De ahora en adelante ARD, por sus siglas en inglés Acid Rock Drainage.

Aparte de la pirita, el cual es el sulfuro dominante responsable de la generación de acidez, diferentes depósitos de mineral contienen diferentes tipos de minerales de sulfuro. Según la GARDGuide² (The International Network for Acid Prevention (INAP), 2009) los sulfuros de hierro (pirita, marcasita, pirrotita), sulfuros con proporción molar metal/sulfuro < 1, y sulfosales (ej: enargita) son potenciales generadores de ácido cuando reaccionan con oxígeno y agua.

Por otro lado, es importante considerar las reacciones de neutralización, juegan un papel importante en la determinación de las características de composición del drenaje originado de la oxidación de sulfuros. La mayoría de los minerales de carbonato son capaces de disolverse rápidamente, haciéndolos efectivos consumidores de ácido. Sin embargo, la hidrólisis del Fe o Mn disueltos tras la disolución de sus respectivos carbonatos y posterior precipitación de un mineral secundario, puede generar acidez. La Figura 3, muestra que la combinación de las reacciones de generación y neutralización de ácido típicamente conduce a un desarrollo en etapas del ARD:

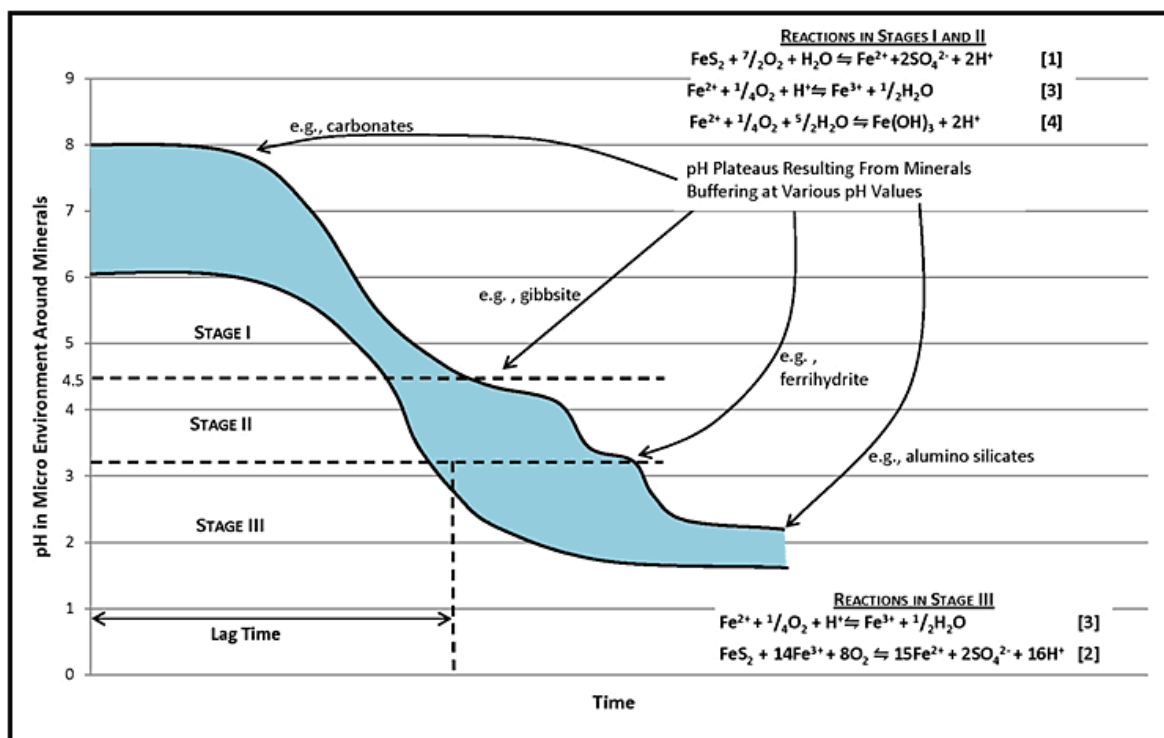


Figura 3. Etapas típicas en el desarrollo de drenaje ácido, incluyendo las reacciones de neutralización. Imagen obtenida desde GARDGuide.

² Global Acid Rock Drainage Guide (GARDGuide).

A medida que transcurre el tiempo, el pH disminuye regido por la estabilización de una serie de formación de fases minerales. El lapso de tiempo para la generación de ácido es una consideración muy importante para la prevención del ARD. Es más efectivo y económico en el largo plazo, el control en la generación del ARD durante sus etapas tempranas. Debido a que la primera etapa de generación de ARD puede durar un largo tiempo, aún para minerales que eventualmente serán altamente generadores de ácido, es importante reconocer la etapa de oxidación cuando se predice el potencial de ARD. Los primeros resultados de las pruebas geoquímicas, por lo tanto, no pueden ser representativos de la estabilidad ambiental a largo plazo y la correspondiente calidad de descarga (The International Network for Acid Prevention (INAP), 2009).

1.2.2 Posibles impactos y efectos asociados

Existen múltiples implicancias en la calidad del agua al producirse un drenaje de carácter ácido y con altas concentraciones de metales, dentro de las cuales se pueden mencionar:

- Afectar ecosistemas acuáticos, como resultado de la acidez y metales disueltos en las aguas. Estos organismos son más sensibles que los seres humanos a los niveles elevados de la mayoría de metales. En caso que el drenaje forme parte de un curso de agua, los metales disueltos son asimilados por los organismos vivos, se acumulan en los sedimentos y pueden ingresar en la cadena alimenticia.
- Inhibir el crecimiento de vegetación cercana a los canales de drenaje, debido a que la acumulación de hierro y de sulfuros en la superficie de los suelos dificulta la penetración de las raíces. Además, el ácido sulfúrico afecta la tasa de crecimiento de las plantas.
- Afectar la calidad de las aguas superficiales y subterráneas (acuíferos poco profundos), lo cual podría afectar a la comunidad por limitar o impedir utilizar las aguas para algunos usos como riego o recreación.

Por otro lado, desde el punto de vista operacional, el agua de carácter ácido tiene efectos sobre la operación minera, ya que deteriora la calidad del agua de mina, limitando su uso en el proceso; y creando problemas de corrosión en las instalaciones y equipos de faenas mineras (Fundación Chile, 2010).

Por su parte, el drenaje neutro también puede causar grandes impactos, ya que el drenaje que proviene de la oxidación de minerales sulfurados de una roca que además contiene carbonatos puede ser casi neutra, pero a su vez, puede contener niveles elevados de metales solubles en pH neutro o alcalino, pudiendo generar condiciones tales que precipiten los iones solubles de hierro en solución, produciendo hidróxido férrico ($Fe(OH)_3$), el cual también es llamado “yellow boy” y corresponde a un sólido fangoso, de color amarillo o naranja, que puede cubrir el lecho de un río formando flóculos que a su vez aumentan la turbidez. Es considerado un impacto negativo sobre los organismos vivos en el río y también desde el punto de vista estético (Fundación Chile, 2010).



Figura 4. Agua afectada por drenaje ácido con precipitados de $Fe(OH)_3$. Imagen obtenida desde Fundación Chile, 2010.

1.3 ARSÉNICO: UN ELEMENTO UBICUO EN LA NATURALEZA NECESARIO DE CONTROLAR

El arsénico constituye un elemento muy común en la atmósfera, en rocas y suelos, en la hidrosfera y la biosfera. De hecho, se encuentra dentro de los 20 elementos más abundantes en la corteza terrestre asociado a rocas ígneas y sedimentarias, particularmente a minerales sulfurados (Cullen & Reimer, 1989) y su contenido promedio en la corteza terrestre varía entre 1 y 2 [mg/kg] (Smith E. et al, 2003).

El arsénico se presenta en ambientes naturales con estados de oxidación -3, 0, +3 y +5 y se encuentra en alrededor de 200 minerales diferentes incluyendo arseniuros, arsenatos, sulfuros, óxidos y arsenitos (Baur & Onishi, 1969). En los minerales sulfurados, el arsénico se encuentra en mayor abundancia, siendo la arsenopirita FeAsS , el mineral más abundante y explotado por estar asociado a la minería del oro (Wang & Deng, 2009).

Este elemento es considerado como una de las 10 sustancias químicas que la OMS³ considera más preocupantes para la salud pública debido a su toxicidad (World Health Organization). La exposición a altos niveles de arsénico inorgánico puede deberse a diversas causas, como el consumo de agua contaminada o su uso para la preparación de comidas, para el riego de cultivos alimentarios y para procesos industriales, así como al consumo de tabaco y de alimentos contaminados. Los efectos más característicos son la aparición de lesiones cutáneas y cáncer de piel. Por este motivo, el arsénico en las aguas superficiales (ríos, lagos, embalses) y subterráneas (acuíferos) susceptibles de ser utilizadas para consumo, constituye una gran amenaza para la salud. (World Health Organization)

Respondiendo a estos problemas, diversas organizaciones a nivel mundial han establecido una reducción del límite de arsénico en agua utilizada para consumo de 50 a 10 [$\mu\text{g/L}$], como lo ha realizado la EPA⁴ (U.S. Environmental Protection Agency, 2002), aunque este valor de referencia se considera provisional dadas las dificultades de medición y las dificultades prácticas relacionadas con la eliminación del arsénico del agua potable. Cuando hay problemas para respetar el valor guía, se pueden establecer límites más elevados

³ Organización Mundial de la Salud

⁴ Environmental Protection Agency

teniendo en cuenta las circunstancias locales, los recursos disponibles y los riesgos asociados a fuentes con bajos niveles de arsénico contaminadas microbiológicamente (World Health Organization).

1.3.1 Ciclo del arsénico en el ambiente

El arsénico es movilizado en el ambiente por procesos tanto naturales como antropogénicos, encontrándose en la naturaleza en aguas, aire, plantas, suelos, rocas y animales. Ciertos procesos naturales como las erupciones volcánicas, erosión de rocas, actividad geotermal e incendios forestales, pueden liberar el arsénico permitiendo su transporte hacia otros ecosistemas (Smedley & Kinniburgh, 2002).

Con respecto a las concentraciones atmosféricas de arsénico, éstas dependen del lugar geográfico de interés, variando en lugares remotos y rurales típicamente en un rango desde 0,02 a 4 [ng/m³], mientras que en áreas urbanas varía desde 3[ng/m³] hasta 200[ng/m³] donde también se han medido altos valores (> a 1000[ng/m³]) en lugares cercanos a fuentes industriales (IPCS, 2001).

Considerando las concentraciones de arsénico en aguas, las asociadas al mar contienen típicamente 1-2 [ug/L]. Este elemento se encuentra ampliamente distribuido en aguas superficiales y las concentraciones en ríos y lagos son generalmente bajo 10 [ug/L], aunque numerosas muestras individuales pueden sobrepasar los 5 [mg/L] cerca de fuentes antropogénicas. En aguas subterráneas en promedio se aprecian concentraciones de 1-2 [ug/L] excepto en áreas con rocas volcánicas y depósitos de minerales sulfurados donde los niveles pueden aumentar por sobre 3 [mg/L]. La Tabla 1 muestra las concentraciones típicas de fondo para diversos cuerpos de agua (Navarro et. al, 1993;Smedley & Kinniburgh, 2002; Welch et. al, 2000).

El drenaje ácido suele ser una conocida fuente de arsénico (Lièvremon et al., 2009), en la cual este contaminante se encuentra en la forma de arsenato (As⁺³), el cual es más fácilmente movilizado y puede ser metilado por ciertos microorganismos siendo acumulado en plantas y animales mediante la incorporación en la cadena alimenticia (Suhendrayatna et al., 2001). Es importante destacar el rol de los microorganismos en el ciclo biogeoquímico

del arsénico, participando activamente en la especiación de este elemento en el ambiente. Éstos microorganismos pueden oxidar As(III), reducir As(V) o metilar arsénico, a través de sus procesos metabólicos o mecanismos de resistencia (Leiva E. et al., 2011).

En base a las actividades antropogénicas de ingreso de arsénico en el ambiente, se incluyen la minería y operaciones de fundiciones, aplicaciones de la agricultura como uso en pesticidas y herbicidas, combustión de combustibles fósiles, en la industria del papel y la manufactura del cemento. Otros usos de arsénico y sus compuestos se encuentran en preservantes de la madera, manufactura de vidrios, aleaciones, productos electrónicos, uso como catalizadores, aditivos en la comida y químicos utilizados en veterinaria (U.S. Environmental Protection Agency, 2000).

Tabla 1. Concentraciones típicas para el fondo de distintas fuentes de agua naturales.

Fuente de agua	Concentración en el fondo típica[ug/L]
Ríos	0,8
Agua de mar	1,5
Aguas subterráneas	< 10

En la Figura 5 se muestra un esquema general asociado a las fuentes tanto naturales como antropogénicas y algunos procesos que intervienen en el ciclo del arsénico en el ambiente.

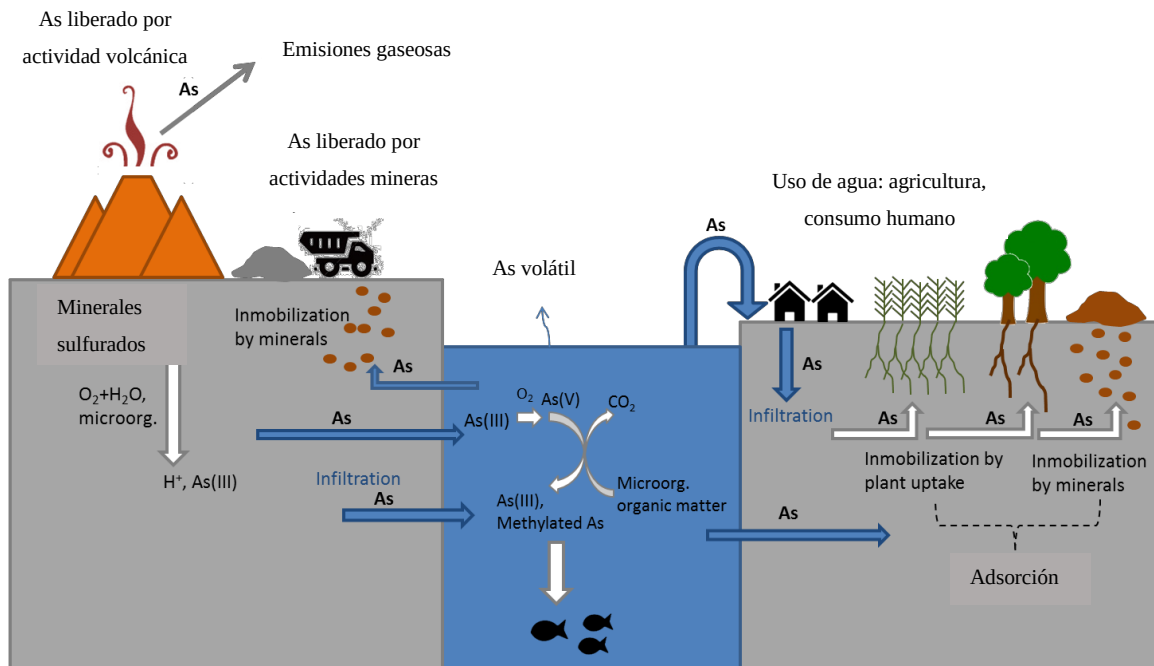


Figura 5. Ciclo biogeoquímico del arsénico en el ambiente. Adaptado de Tsai et. al, 2009 y Guerra et al., 2016

1.3.2 Especiación de arsénico en las aguas

La fuente más común de arsénico en aguas naturales son los minerales que contienen arsénico y los pesticidas, además, el drenaje ácido se considera como una de las principales fuentes de liberación de arsénico antropogénico (Lièvremonet et al., 2009), donde en general y en condiciones reductoras, la especiación de arsénico se encuentra en la forma de As(III) como H_3AsO_3 , su forma más tóxica y en la cual el arsénico es más soluble (Oremland & Stolz, 2003).

En aguas, este elemento es encontrado en dos estados de oxidación, +3 y +5, en la cual, su toxicidad depende del estado en que se encuentre. Por lo general, la forma trivalente As(III) es entre 25-60 veces más tóxico que la forma oxidada As(V), ya que se une a las enzimas de las células humanas (Lièvremonet et al., 2009). El As(III), también llamado arsenito, se encuentra hidrolizado como ácido arsenioso H_3AsO_3 y está presente tanto como ácido libre como por las especies que resultan de su disociación. La forma pentavalente As(V) o arsenato está hidrolizado como ácido arsénico o también conocido como arsenato de hidrógeno H_3AsO_4 y se encuentra como ácido no disociado o como sus especies disociadas.

Sin embargo, ambos ácidos muestran diferentes patrones de disociación completamente diferentes (ver Figuras 6 y 7). Mientras el ácido arsénico está casi completamente disociado a valores de pH mayores a 4, el ácido arsenioso muestra disolución sustancial solamente a valores de pH mayores a 8 (Lillo, 2007).

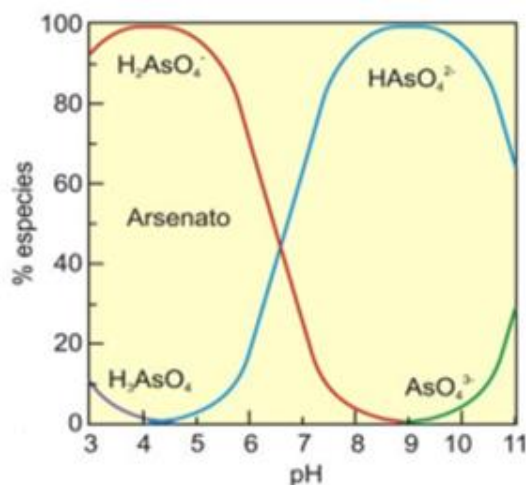


Figura 6. Especiación Arsenato. Obtenido desde (Lillo, 2007).

En el caso del arsenato, a valores de pH entre 3-5 se muestra la disociación casi completa del ácido arsénico, la cual experimenta la primera disociación alcanzando equilibrio con la forma de $H_2AsO_4^-$. En valores de pH superiores a 5, el ácido arsénico se disocia entre una mezcla de las especies $HAsO_4^{2-}$ y $H_2AsO_4^-$ y AsO_4^{3-} , con respecto a este último, sólo alcanza un % de especies apreciables a valores de pH superiores a 10.

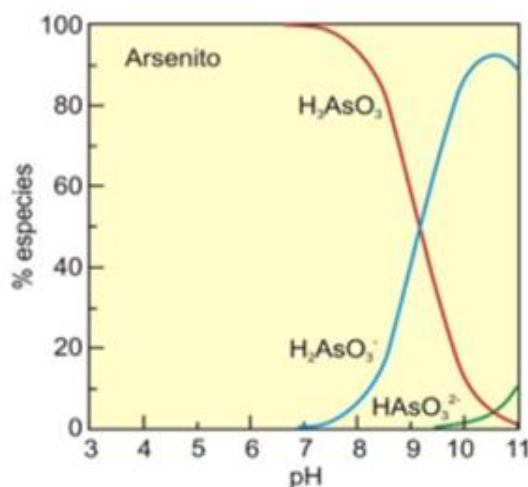


Figura 7. Especiación Arsenito. Obtenido desde (Lillo, 2007).

Con respecto a la especiación del arsenito, éste se encuentra principalmente como ácido arsenioso sobre todo el rango de pH. Solamente sobre valores superiores a 9, es posible encontrar el ácido arsenioso como sus especies disociadas H_2AsO_3^- y HAsO_3^{2-} .

El estado de oxidación del arsénico, y por tanto su movilidad, están controlados fundamentalmente por el potencial redox (Eh) y el pH (Smedley & Kinniburgh, 2002), tal como se muestra en la Figura 8. De hecho, el arsénico es un elemento singular entre los metaloides pesados y elementos formadores de oxianiones por su sensibilidad a moverse en los valores de pH típicos de las aguas subterráneas (pH 6,5-8,5). Como aproximación, y sin tener en cuenta otros factores como contenido en materia orgánica, en condiciones oxidantes, el estado As(V) predomina sobre As(III). Los valores de pKa asociados a la disociación del ácido arsénico H_3AsO_4 son $\text{pK}_{a,1} = 2,19$, $\text{pK}_{a,2} = 6,94$ y $\text{pK}_{a,3} = 11,5$ (Lièvreumont et al., 2009), por lo que el arsenato se encuentra fundamentalmente como H_2AsO_4^- a valores de pH bajos (inferiores a 6,9), mientras que, a pH más alto, la especie dominante es HAsO_4^{2-} (en condiciones de extrema acidez, la especie dominante será H_3AsO_4 , mientras que en condiciones de extrema basicidad, la especie dominante será AsO_4^{3-}). En condiciones reductoras a pH inferior a 9,2, predominará la especie neutra H_3AsO_3 .

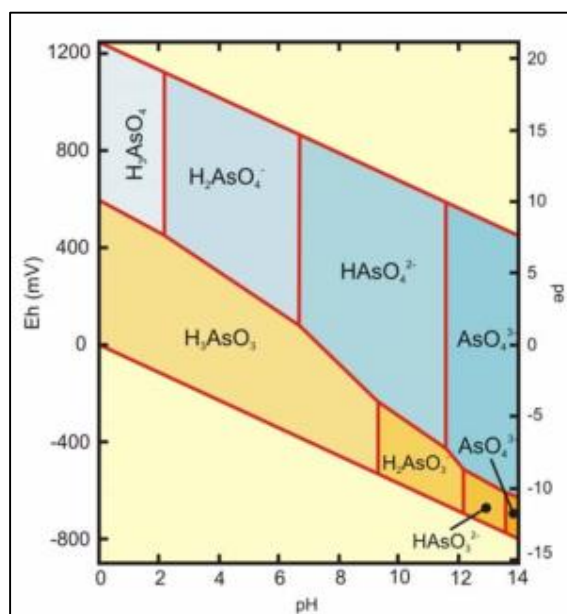


Figura 8. Diagrama Eh-pH para el sistema As, O_2 , H_2O a 25°C y 1 bar. Obtenido desde (Lillo, 2007).

1.3.3 Interacción agua-fase sólida y su importancia en la remoción de arsénico

Principalmente existen dos procesos de interacción sólido-líquido por los cuales la concentración de arsénico en aguas se encuentra posiblemente controlada. Estos son los procesos de adsorción-desorción y los procesos de coprecipitación, los que a su vez se deben a reacciones de precipitación-disolución de la fase sólida.

Con respecto a la adsorción, la unión de arsénico a una superficie de un óxido o hidróxido de hierro es un fenómeno de interacción físico química sobre la superficie del mineral. El fenómeno inverso a esta reacción, arsénico desuniéndose de esa superficie, sería un ejemplo de reacción de desorción.

La precipitación – disolución consiste en la formación o erosión de una estructura mineral de una fase sólida a partir de componentes presentes en la solución acuosa y por lo tanto sólo involucra iones estructurales, vale decir, los elementos incluidos en la fórmula química del mineral.

La co-precipitación es un proceso natural donde ciertos compuestos se incorporan a la estructura mineral que está en formación, como es el caso de arsénico que co-precipita con la pirita. Además, fósforo y arsénico co-precipitan con los óxidos de hierro, por lo que éstos resultan especialmente efectivos para removerlos en cursos de agua. Cabe destacar que la co-precipitación no implica ningún mecanismo en particular, y en la práctica, la adsorción y la co-precipitación tienen lugar al mismo tiempo siendo procesos simultáneos (IPCS, 2001)⁵.

1.3.3.1 Adsorción/ Desorción de arsénico en fase sólida

La fuerza con que las especies de arsénico se adsorben en superficies de la fase sólida, depende de las diferencias de carga entre las especies acuosas y la fase sólida, ya que éstas determinan el carácter de las interacciones electrostáticas entre las especies y la fase sólida. Generalmente debido a su naturaleza electrostática negativa, el arsénico es adsorbido por

⁵ International Programme on Chemical Safety

muchas fases minerales como óxidos de hierro o aluminio que presentan naturaleza superficial positiva (Deng & Stumm, 1994).

Para una mejor comprensión de las reacciones de adsorción-desorción, éstas son descritas mediante isotermas. Una isoterma de adsorción o intercambio relaciona la concentración de un determinado componente en solución con su concentración en la superficie de la partícula. Esa concentración en la superficie no solo depende del componente implicado y de la carga de superficie, también depende de otros iones en solución y de su concentración, ya que competirán a su vez para ocupar lugares (sedes de intercambio) en la superficie.

Las isotermas de adsorción pueden ser clasificadas como lineales o no lineales. Aquella isoterma lineal significa que la cantidad adsorbida de una especie es directamente proporcional a su concentración en la solución. Las isotermas para los dos estados de oxidación del arsénico son muy diferentes, incluyendo su dependencia del pH, tal como lo muestra la Figura 9 sobre óxidos de hierro. En general, aunque dependiendo de las fases minerales presentes, la máxima adsorción de As(III) se produce a $\text{pH} < 8$, mientras que la máxima adsorción de As(V) se da $\text{pH} < 7$.

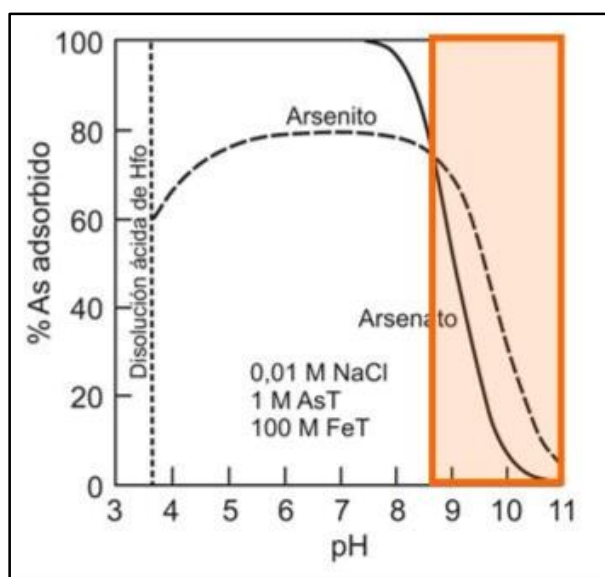


Figura 9. Isotherma de adsorción de arsénico en función del pH. Obtenido desde Smedley & Kinniburgh, 2002.

Con respecto a los compuestos que son susceptibles de adsorber tanto arsenito como arsenato, estos son adsorbidos en la superficie de compuestos como óxidos de metales,

sobre todo de hierro, manganeso y aluminio, materia orgánica y arcillas. (Sullivan & Aller, 1996)

Las reacciones de adsorción y desorción de arsénico sobre superficies de óxidos de hierro son particularmente importantes ya que éste se adsorbe fuertemente en condiciones ácidas o con pH próximos a los valores neutros. La desorción de arsenato de dichas superficies ocurrirá en el caso de pH con valores alcalinos. El arsénico en sus dos estados de oxidación más comunes, As(III) o As(V) son adsorbidos en oxihidróxidos férricos como complejos de esfera interna (Farquhar et al., 2002), en la cual el enlace químico se da entre el sorbente y el sorbato, por lo tanto, sin molécula interpuesta con la superficie del sólido (Manning et al., 1998).

Resulta importante mencionar que la adsorción del arsénico también puede estar condicionada por la presencia de iones competitivos. En particular, el fosfato tiene un comportamiento geoquímico similar al del arsenato, y ambos competirán por los lugares de sorción o de intercambio. Otros oxianiones (molibdeno, sulfato, selenio, vanadio, etc) también pueden competir con el arsenato, permitiendo la movilidad de arsénico en el ambiente (Jain & Loeppert, 2000; Manning & Goldberg, 1996). Con respecto a la desorción del arsénico adsorbido en la fase sólida, ésta se encuentra condicionada por los cambios en pH, la ocurrencia de reacciones redox (reducción/oxidación), la presencia de iones competitivos y los cambios en la estructura cristalina de la fase sólida.

1.3.3.2 *Precipitación / disolución de la fase sólida*

Las reacciones de precipitación implican la formación y crecimiento de una fase mineral y la erosión de la misma, en la cual únicamente estarán involucrados aquellos elementos incluidos en la fórmula química del mineral (Wang & Deng, 2009). La solubilidad de un mineral puede ser descrita por su producto de solubilidad, aunque este valor puede variar en función del tamaño de la partícula y la cristalinidad del mineral. Además, es necesario considerar que normalmente la velocidad de precipitación o disolución puede ser lenta, por lo que el equilibrio termodinámico es, a menudo, difícil de alcanzar en periodos cortos de tiempo debido a la movilidad del agua (Falkenmark & Allard, 1991).

Las reacciones de precipitación-disolución están controladas por la fisicoquímica de la solución, fundamentalmente pH, temperatura, estado redox y concentración de especies acuosas, siendo relevantes en procesos que involucran la formación de óxidos de hierro y aluminio, las cuales son capaces de precipitar y de ésta manera pueden co-precipitar ciertos compuestos como los de arsénico, reduciendo su movilidad en el ambiente (Wang & Deng, 2009).

1.3.4 Tratamientos convencionales para la remoción de arsénico en aguas

En base a los principios físico-químicos descritos en la sección anterior y la necesidad de remover este metaloide que resulta tóxico para la salud, se han diseñado múltiples formas de abatimiento de arsénico, las cuales utilizan principalmente las reacciones de adsorción y co-precipitación. Las formas más comunes de eliminación son las siguientes:

1.3.4.1 Coagulación-precipitación

Corresponde a uno de los métodos más utilizados debido a su efectividad en la remoción de arsénico, por lo cual es muy común en tratamiento para agua potable. Con el fin de fomentar la ocurrencia de estos procesos, las cargas eléctricas de las sustancias coloidales disueltas o suspendidas son neutralizadas con la adición de sustancias insolubles en el agua, lo que permite la formación de partículas mayores o aglomerados que pueden ser eliminadas por sedimentación o filtración. El tipo y la dosis del coagulante y el pH influyen en la eficiencia del proceso utilizándose principalmente sales de hierro y aluminio (Benefield & Morgan, 1990).

El proceso completo mediante este sistema consiste en una **oxidación** previa, utilizando cloro, hipoclorito de sodio, permanganato de potasio o cualquier otro tipo de oxidante, para transformar el As(III) a su forma más insoluble, menos tóxica y fácil de remover que corresponde a As(V). Luego, se agrega el agente coagulante gracias al cual ocurre la formación y crecimiento de flóculos en un proceso denominado floculación, la cual promueve procesos de adsorción debido a la hidrolización de Fe o Al que se logra al reaccionar con la alcalinidad del agua, formando precipitados de hidróxidos de hierro o aluminio de naturaleza insoluble, que son capaces de adsorber el arsénico en solución.

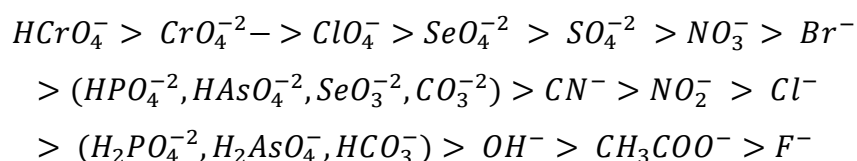
Posterior a esta fase se realiza la sedimentación y luego el filtrado de los flóculos formados en etapas anteriores (Ghurye et al., 2004; Chwirka et al., 2000).

1.3.4.2 Intercambio iónico

Este tipo de tratamiento corresponde a un proceso físico- químico, en el cual los iones de una especie dada son desplazados de un material insoluble de intercambio (resina) por otros iones que se encuentran en solución.

La efectividad de este método para la remoción de arsénico es óptima en el rango de pH entre 8 y 9. Sin embargo, el selenio, fluoruro, nitrato y sólidos disueltos totales compiten con el arsénico y afectan la duración del proceso. Las consideraciones que se tiene en este proceso comprenden el pH, iones competitivos, tipo de resina, alcalinidad, concentración de arsénico en el afluente, disposición de la resina y los regenerantes usados, entre otras (U.S. Environmental Protection Agency, 1997).

La resina básica de intercambio iónico adsorbe los iones con la siguiente preferencia:



Debido a este motivo, este proceso no resulta muy conveniente en aguas cuya cantidad de otras especies en solución sea alta.

1.3.4.3 Alúmina activada

La alúmina activada es un alótropo del óxido de aluminio en forma granular y por tanto, altamente poroso. El proceso consiste en hacer pasar la solución acuosa a través de una columna rellena con éste material, siendo la remoción de arsénico una combinación entre los mecanismos de adsorción e intercambio iónico. Este método resulta efectivo para el tratamiento de agua con alto contenido de sólidos disueltos, sin embargo, selenio, flúor, cloro y sulfato, a niveles altos, pueden competir por los sitios de adsorción con el arsénico. La eficacia de remoción del arsénico es mayor del 95%, ocurriendo bajo condiciones moderadamente ácidas (**pH 5,5-6**), donde las superficies de la alúmina están protonadas. La desventaja del proceso es que requiere periodos de regeneración de la membrana al

momento de saturarse, por lo que se utiliza hidróxido de sodio a través del material (Arellano & Guzmán, 2011).

1.3.4.4 *Hidróxido férrico granular*

El hidróxido férrico granular FeOOH es un compuesto ligeramente cristalino, usado principalmente en filtros de adsorción de arsénico, el cual está acondicionando con una suspensión de hidróxido de hierro, de forma irregular, cuyos granos alcanzan hasta un tamaño próximo a los 2 [mm]. Las superficies de las partículas del hidróxido de hierro granular adsorben As(V) , a condiciones de pH generalmente ligeramente ácidos, aunque se han obtenido buenos resultados también sobre valores de pH superiores. Este tipo de filtro es muy usado en tratamiento de arsénico en plantas embotelladoras de agua debido a su simplicidad y buenos resultados. Generalmente este filtro se ubica entre un filtro de arenas y uno de retención de partículas, como es el caso de Vital Aguas S.A. (Servicio de Evaluación Ambiental, 2015).

Comparando con la alúmina activada, esta técnica es mucho más eficaz en la remoción de arsénico, debido a que en promedio la cantidad de hidróxido añadido es 10 veces inferior al utilizado con el proceso de alúmina (carga alrededor de 2 g As/kg de peso seco) (Castro, 2004). Además de remover arsénico, este proceso es capaz también de adsorber otros compuestos como carbonato, silicato, fluoruro y fosfato.

1.3.4.5 *Ablandamiento con cal*

Este proceso es similar a la coagulación con sales metálicas. En este caso se adiciona cal Ca(OH)_2 , la que, al hidrolizarse y reaccionar con el ácido carbónico, forma carbonato de calcio, actuando como agente adsorbente en la remoción de arsénico. Este proceso es típicamente usado solo con aguas muy duras y con tratamiento a pH en el rango de 10 a 12 (Johnston et al., 2001). Este método tiene un alto rendimiento para remover concentraciones de arsénico de 50 $\mu\text{g/L}$; sin embargo, para reducir a 1 $\mu\text{g/l}$ se necesita de un tratamiento secundario. La remoción de As(V) es mayor al 90 % a un pH de 10,5 o más, siendo el pH óptimo de operación mayor que 10,5. Por debajo del rango del pH óptimo la

remoción disminuye a menos del 20%. En el sistema de ablandamiento con cal se produce una considerable cantidad de lodo (Castro, 2004).

1.3.4.6 Osmosis inversa

Es un proceso para eliminar las sustancias disueltas presentes en el agua, forzando la circulación del agua por una membrana semipermeable bajo una presión superior a la osmótica.

Tiene una eficiencia de más de 95 % de remoción de arsénico disuelto. Este método es efectivo para remover arsénico de aguas subterráneas. La remoción del arsénico es en general independiente del pH y de la presencia de otros solutos, aunque puede verse afectado por la turbiedad, hierro, manganeso y sílice. La membrana requiere que el agua a tratar no contenga cantidades excesivas de material coloidal, en especial materia orgánica

Las principales desventajas son: las bajas tasas de recuperación de agua (10-20%), la necesidad de operar a presiones bastante altas, costos de operación altos, el agua tratada tiene muy bajos niveles de sólidos disueltos, lo que le confiere características corrosivas y bajos niveles de micronutrientes importantes para la salud humana (Johnston et al., 2001).

1.3.4.7 Nanofiltración

Es un proceso de separación líquida mediante membranas operadas bajo presión que permite el paso de solventes y sales monovalentes, iones metálicos y pequeñas moléculas orgánicas de peso molecular en el rango de 200 a 1000.

Se puede remover el As(V) y el As(III) disueltos en el agua. Con este método se alcanza hasta una remoción de 90% de arsénico disuelto en aguas subterráneas. Sin embargo, este proceso no resulta tan apropiado para tratar aguas superficiales debido al extensivo pretratamiento que se requiere para remover partículas sólidas o coloidales del agua. La remoción depende de los parámetros de operación, propiedades de la membrana y el estado de oxidación del arsénico.

1.3.4.8 *Importancia de tratamientos pasivos para mejorar la calidad de aguas*

Si bien las tecnologías anteriormente descritas han resultado ser efectivas para la remoción de arsénico, resulta imprescindible remover este contaminante en las cuencas hidrológicas lo más cercano a sus fuentes de generación y a los menores costos de tratamiento posibles. Por otro lado, utilizar estas formas de tratamiento convencional resulta en muchas ocasiones de difícil implementación en términos de operación para tratamiento in-situ, tanto por costos operativos o dificultad para mantención, entre otras dificultades.

Por tales motivos, resulta una buena alternativa la evaluación de tratamientos pasivos para remoción de contaminantes permitiendo asegurar disponibilidad del recurso hídrico a bajos costos y que la calidad del agua que ingrese a las plantas de potabilización de agua sea lo más alta posible, permitiendo de esta forma asegurar el suministro hacia las comunidades con menores riesgos para las personas y ayudando a la sustentabilidad de las cuencas hidrológicas del país.

Pese a que es recomendable el uso de tratamientos pasivos en términos de costos y sustentabilidad de los sistemas fluviales, resulta imprescindible entender los procesos y las posibles reacciones que ocurren en estos sistemas para implementar un efectivo sistema tratamiento pasivo en base a las condiciones de entrada del sistema. Con este fin, la modelación de los sistemas hídricos es fundamental para la aplicación de un sistema de tratamiento y analizar la viabilidad en términos conceptuales para remover contaminantes.

1.4 MODELACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y SU IMPORTANCIA EN LA PREDICCIÓN DE CALIDAD DEL AGUA

1.4.1 Desarrollo e importancia de la modelación hidrogeoquímica

La importancia de contar con modelos hidrogeoquímicos se justifica al considerar que en los medios subterráneos y superficiales existe interacción entre las fases sólida, líquida y gaseosa, desde allí que la composición química de la solución es el resultado de las interacciones asociadas a procesos físicos y químicos que tienen lugar a lo largo del flujo. Principalmente, estas corresponden a la interacción química de la fase acuosa con minerales, gases y materia orgánica, y la mezcla con otras aguas debido a la dispersión y la difusión. (Gidahatari, 2015)

Con el fin de conseguir predecir las composiciones y condiciones del agua resultante, a partir de 1970 se comenzaron a difundir múltiples bases de datos que permitían conceptualizar de mejor manera éstos procesos, como ejemplo de ellas surgieron:

- WATEQ (Truesdell & Jones, 1974)
- MINEQL (Westall et al., 1976)
- PHREEQE (Parkhurst et al., 1980)
- BALANCE (Parkhurst et al., 1982)
- MINTEQ (Felmy et al., 1984)
- NETPATH 2.0 (Plummer et al., 1991)
- PHREEQC 2.0 (Parkhurst & Appelo, 1999)

La mayoría de estas bases de datos permiten describir de buena manera el equilibrio en el sistema y se aplican en su mayoría a flujo subterráneo, ya que, al ser relativamente lento, los conceptos de equilibrio se pueden usar de forma válida.

El modelo hidrogeoquímico puede ser definido como la construcción teórica o conceptual que engloba el conjunto de reacciones químicas (física y termodinámicamente coherentes) y que son responsables de la composición del agua de salida. Mientras que la modelación hidrogeoquímica corresponde al proceso por el cual los principios físico-químicos se

aplican a la interpretación del origen y funcionamiento de sistemas hidrogeoquímicos (Gidahatari, 2015).

La evolución de las transformaciones químicas y físicas que ocurren en sistemas acuosos mediante la utilización de modelos, nos permiten comprender:

- Riesgos por contaminación sobre los recursos hídricos y su efecto en los sistemas asociados.
- Alteraciones en la calidad del agua.
- Efectos de la liberación de sustancias en el sistema hidrogeológico.
- Fuentes, rutas y destinos de los contaminantes.
- Viabilidad de alternativas para el tratamiento de fuentes hídricas contaminadas.
- Transformaciones químicas de las sustancias en el tiempo.

Por estos motivos, resulta conveniente trabajar en un modelo hidrogeoquímico, pese a que estos cuentan algunas dificultades como las siguientes:

- Complejidad conceptual de los fenómenos hidrogeoquímicos.
- Baja efectividad de los métodos para evaluar algunos fenómenos como la adsorción y cinética.
- Alta cantidad de datos de entrada al modelo para lograr alta representatividad.
- Justificación de procesos químicos mediante la modelación de otros fenómenos como transporte advectivo y dispersión hidrodinámica.

A pesar de estos inconvenientes, el uso de los modelos hidrogeoquímicos son una buena herramienta para comprender los procesos presentes y explicar la calidad de agua resultante de interacciones sólido, líquido y gas.

1.4.2 Teoría Termodinámica y Equilibrio Químico como herramientas fundamentales para la modelación

La modelación hidrogeoquímica utiliza fundamentalmente la termodinámica para considerar composiciones y fases minerales presentes. Un importante concepto es el de equilibrio químico, el cual, basado en las leyes de la termodinámica, permite predecir dadas

unas condiciones, si una reacción química es factible de llevarse a cabo, en qué sentido tendrá lugar y también en que magnitud se producirá este desplazamiento, aunque sin tomar en cuenta el tiempo que requerirán esos procesos.

En principio, cualquier equilibrio químico puede ser descrito por la ley de acción de masas (Merkel & Planer-Friedrich, 2008), la cual dice que dada una reacción:



La constante de equilibrio de forma general de esta reacción es:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (1.3)$$

En particular esta constante de equilibrio se encuentra definida en relación a los siguientes tipos de reacción:

- **Disolución/Precipitación:** en la cual se denomina K_{ps} o constante de producto de solubilidad.
- **Sorción:** K_d que es el coeficiente de distribución y K_x el coeficiente de selectividad.
- **Formación/disolución de complejos:** K corresponde a la constante de complexación o constante de estabilidad.
- **Reacciones Redox:** K es la constante de estabilidad.

Dentro del enfoque termodinámico, la energía libre de Gibbs es uno de los conceptos más importantes para entender el equilibrio. Un sistema a temperatura y presión constante, se encuentra en desequilibrio hasta que toda la energía libre de Gibbs (G) sea igual a cero. Este concepto es una medida de la probabilidad que una reacción ocurra y se define por la entalpía(H), la entropía(S) y la temperatura (T). A su vez la entalpía se define en base a la energía interna(U), la presión(P) y el volumen(V). La entropía por su parte es una medida del grado de orden molecular de un sistema termodinámico y la irreversibilidad de un proceso.

$$H = U + P \cdot V \quad (1.4)$$

$$G = H - S \cdot T \quad (1.5)$$

Un valor positivo de G, indica que energía adicional es necesaria para que la reacción tome lugar, en cambio un valor negativo indica que la reacción ocurre espontáneamente, liberando el exceso de energía.

El cambio de energía libre de una reacción está directamente relacionada al cambio en la energía de las actividades de todos los reactantes y productos bajo condiciones estándar.

$$G = G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (1.6)$$

Donde R representa la constante universal de los gases.

En particular la ecuación anterior se puede simplificar, al considerar que, en condiciones de equilibrio termodinámico, G es igual a cero, por lo que:

$$G^0 = -RT \ln K \quad (1.7)$$

Formación fases minerales y equilibrio

Reviste vital importancia en sistemas hidrogeoquímicos la cantidad de cada mineral que puede disolverse en el agua, la cual viene establecida por la relación termodinámica entre el producto de las concentraciones en la solución de los iones que forman cada mineral y el producto de las concentraciones de esos iones en el propio mineral. Cuando ambos productos de concentración iónica se igualan, el agua está en equilibrio con respecto al mineral, este no se disuelve ni precipita. En esta situación, las concentraciones en solución son constantes y se puede calcular el producto de solubilidad conocido como Kps, por lo tanto, para el equilibrio:

$$K_{ps} = \frac{[anión\ en\ solución][catión\ en\ solución]}{[fase\ sólida\ mineral]} \quad (1.8)$$

Los términos entre corchetes representan las respectivas actividades. Además, se considera que la actividad de la fase sólida corresponde a la unidad, por lo que la constante de equilibrio (K_{ps}) se reduce a:

$$K_{ps} = [\text{anión en solución en equilibrio}][\text{catión en solución en equilibrio}] \quad (1.9)$$

Cabe destacar que la constante de producto de solubilidad corresponde a la máxima solubilidad posible, a la respectiva temperatura del sistema. Con el fin de determinar si existe o no equilibrio, se utiliza el índice de saturación (SI)⁶, el cual es la relación que existe entre las actividades en solución de los iones que forman un determinado mineral y la constante de equilibrio de la reacción de disolución de ese mineral, determinados ambos a la misma temperatura, que debe ser la del agua objeto de estudio. Para ejemplificar, se utilizará el yeso como mineral:

$$SI_{CaSO_4} = \log \left(\frac{[Ca^{+2}][SO_4^{-2}]}{K_{CaSO_4}} \right) \quad (1.10)$$

Como criterio para decidir si un mineral está o no en saturado en la solución, se dice que:

Si $SI > 0,05$, la solución está sobresaturada (precipitación)

Si $-0,05 < SI < 0,05$, la solución está saturada

Si $SI < -0,05$, la solución está subsaturada (disolución)

1.4.3 Enfoque termodinámico vs Enfoque cinético

Con respecto al enfoque a utilizar, la velocidad con la cual transcurren las reacciones y la velocidad de flujo de los sistemas son de vital importancia para la aplicación del concepto de equilibrio los procesos naturales. A modo general, se aplica enfoque de equilibrio a un acuífero con flujo lento y un enfoque cinético a un acuífero con flujo rápido. La mayoría de reacciones que ocurren en un acuífero son más rápidas que las velocidades de flujo del

⁶ Saturation index, por sus siglas en inglés.

agua, razón por la cual la mayoría de sistemas se pueden estudiar según el enfoque del equilibrio.

A continuación, se mencionan los principales procesos de interacción y el tiempo que generalmente lleva asociado (Martínez et al., 2000):

- Procesos sobre superficies, interacción soluto-soluto, interacción soluto - agua transcurren del orden de segundos, minutos.
- Disolución – precipitación:
 - Carbonatos, sulfatos: pocos días.
 - Silicatos: millones de años.
- Procesos redox: horas, años.
- Transformación compuestos orgánicos: meses, miles años.
- Biodegradación: días, meses.

1.5 FASES MINERALES DE HIERRO Y ALUMINIO: ALTERNATIVA PARA EL TRATAMIENTO PASIVO DE AGUAS

1.5.1 Potencial rol en la remoción de contaminantes de los hidróxidos de hierro y aluminio como posibles fases presentes a partir drenaje ácido

Hierro y aluminio pueden formar múltiples compuestos insolubles a través de la hidrólisis y/o oxidación que ocurre en ambientes naturales, los cuales pueden formar una variedad de oxi-hidróxidos, hidróxidos y óxidos (Chen, 2012). La remoción de hierro, depende del pH, el potencial redox y la presencia de otros iones en solución. Fe(III) puede ser removido simplemente aumentando el pH a un valor 3,5 con el suficiente tiempo de retención, mientras que Fe(II) es altamente soluble en aguas con baja presencia de oxígeno y puede ser removido a pH sobre 8. Por lo tanto, primero es necesario considerar la oxidación de Fe(II) a Fe(III) a un pH bajo 4 o 5 para aprovechar la acción bacteriana que catalizan la oxidación de hierro ferroso a férrico. Por su parte, el aluminio se encuentra principalmente gobernado por el pH, pudiendo precipitar como hidróxidos de aluminio a valores de pH cercanos a 5.

Uno de los elementos más estudiados en aguas es el hierro, debido a su abundancia dentro de la corteza terrestre, siendo elemento ubicuo en todos los ambientes de aguas naturales y a menudo alcanza mayores concentraciones que cualquier otro elemento traza (United States Geological Survey, 1973). La variabilidad espacio-temporal de la concentración y especiación del hierro en ambientes naturales resulta particularmente alta y es afectada por procesos a micro y macro escala (Schwertmann & Cornell, 1991). Esta variabilidad es consecuencia de las condiciones redox, luz, el pH y la cantidad y tipo de materia orgánica presente. Por otro lado, la variación en las condiciones de flujo afecta en gran medida las fases minerales de hierro posibles de observar.

En ríos, Fe^{+2} es rápidamente oxidado transformándose en oxihidróxidos de Fe^{+3} , los cuales resultan ser insolubles, sin embargo, material orgánico coloidal o disuelto puede estabilizar el Fe^{+2} , retardando su oxidación. Adicionalmente, los complejos de Fe^{+3} con compuestos orgánicos pueden ser fácilmente foto-reducidos mediante luz UV al estado ferroso, por lo

cual pueden existir grandes fluctuaciones diurnas en la especiación y concentración del hierro en ambientes naturales.

La formación de precipitados insolubles corresponde a una de los muchos factores limitantes de la biodisponibilidad de los metales pesados en muchos ecosistemas acuáticos. La precipitación depende de la K_{ps} del mineral en cuestión, pH de la solución y la concentración de cada especie de los metales iónicos y aniones involucrados. Cuando la concentración de los cationes y aniones involucrados son tales que exceden su producto de solubilidad K_{ps} , ocurre la precipitación.

Junto con la precipitación, la co-precipitación es muy relevante en la remoción de metales pesados (Sheoran & Sheoran, 2006), ya que los metales se adhieren a la superficie de los minerales secundarios precipitando. Cobre, zinc, arsénico, manganeso, entre otros, son co-precipitados en óxidos de hierro y aluminio.

Las superficies minerales presentan carga superficial positivamente cargada cuando el pH de la solución se encuentra por debajo de su punto cero de carga, el cual corresponde al pH en el cual la carga neta superficial es cero (Cheng et al., 2008). Las superficies de los óxidos e hidróxidos de hierro muestran carga superficial cero a un pH próximo a 8,6 (Kinniburgh et al., 1976), además óxidos de aluminio también muestran valores de punto cero de carga próximos a 8,5. Lo anterior muestra que las superficies de óxidos de hierro y aluminio se encuentran positivamente cargadas bajo condiciones de pH ácidas y negativamente cargadas bajo condiciones de pH básicas, por lo que para facilitar la co-precipitación de oxianiones como arsénico, antimonio y selenio, se deben considerar condiciones de pH ácidas.

1.5.2 Óxidos e hidróxidos de hierro y su rol para remover arsénico en aguas

Gran cantidad de óxidos e hidróxidos de hierro se conocen en la actualidad, los cuales varían en su estructura cristalina y el estado de valencia del hierro en su composición (Fe(II) o Fe(III)). Los óxidos e hidróxidos de hierro más conocidos son Goethita, Akaganeíta, Lepidocrita, Feroxhyte, Ferrihidrita, Hematita, Maghemita y Magnetita. La unidad estructural de todos ellos que están asociados a Fe (III) corresponde a un octaedro

en el cual los átomos de Fe están rodeados por seis átomos de oxígeno o por una mezcla de átomos de oxígeno e iones OH (Schwertmann & Cornell, 1991).

Comúnmente, la forma amorfa de estos minerales son aquellos compuestos recién precipitados, los cuales se conocen nominalmente como Ferrihidrita, la cual se caracteriza por ser amorfos y con una estructura poco cristalizada. Estas fases meta estables se transforman con el tiempo a minerales como goethita o Hematita (Navrotsky et al., 2008).

En términos de solubilidad, por lo general, los óxidos e hidróxidos de hierro tienen baja solubilidad, siendo precipitados a valores de pH superior a 3 (Schwertmann & Cornell, 1991). La Figura 10 muestra el comportamiento del hierro con respecto al pH, en la cual se observa que la menor solubilidad se alcanza a valores cercanos a 8.

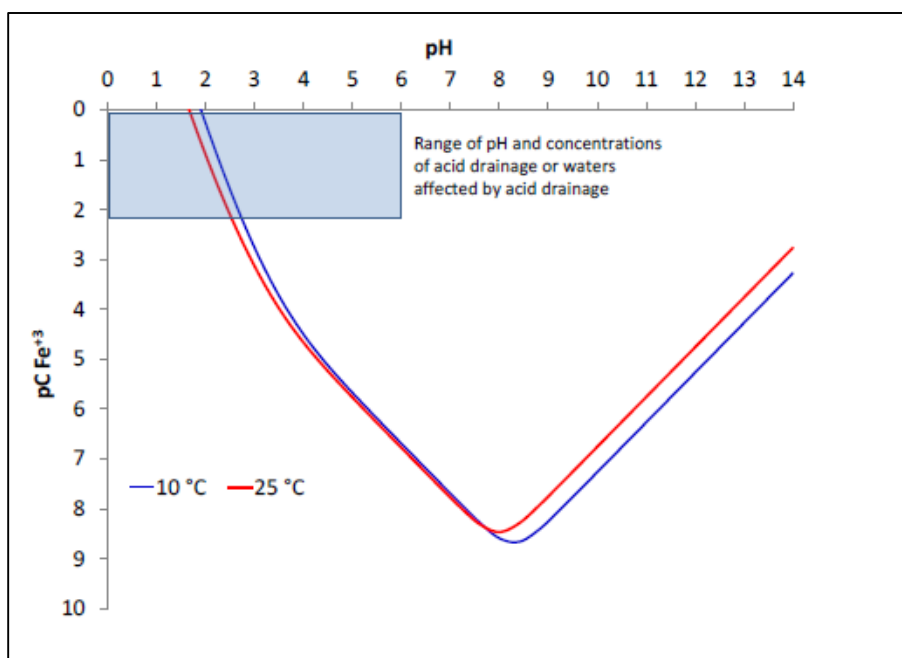


Figura 10. Solubilidad del hierro en estado acuoso a temperatura de 10 y 25°C. Imagen obtenida desde Guerra et al., 2016.

Debido a su gran área superficial y su pobre cristalinidad al precipitar, los oxi-hidróxidos de hierro son efectivos para remover metales tóxicos y metaloides a través de procesos de adsorción y coprecipitación (Schwertmann & Cornell, 1991; Sheoran & Sheoran, 2006). Estos fenómenos se encuentran asociados a la interfase sólido-líquido, en la cual los metales y metaloides se unen a la superficie de los óxidos e hidróxidos de hierro principalmente mediante fuerzas electrostáticas (Raven et al., 1998). La capacidad de

adsorción de arsénico en fases de hierro depende principalmente de la especiación del arsénico y el pH de la solución. A modo de ejemplo, la adsorción de arsenato sobre Ferrihidrita ocurre a valores de pH entre 3 y 11 con un valor óptimo de 4. Por lo general, el arsenato As(V) se adsorbe en menor cantidad a medida que el pH aumenta. Por otro lado, esta forma oxidada es adsorbida mas fuertemente que As(III) (Wilkie & Hering, 1996; Hering et al., 1997).

Schwertmannita: Posible fase mineral de hierro asociada a sistemas afectados por drenaje ácido

Schwertmannita corresponde a una fase mineral de oxi- hidroxi- sulfato proveniente de aguas ácidas ricas en sulfato y hierro (Carrero et al., 2015), la cual precipita espontáneamente presentando color ocre. Este mineral posee baja cristalinidad y cuenta con una morfología fibrosa bajo la microscopia electrónica. Fue por primera vez encontrada durante la caracterización de precipitados color ocre recogidos desde drenaje ácido de una mina de carbón en Ohio, USA (Bigham et al., 1994). Análisis químicos indican que dentro de su estructura existe Fe_2O_3 , SO_3 , CO_2 y H_2O , lo cual produce la formula empírica de la celda unitaria como $Fe_{16}O_{16}(OH)_y(SO_4)_z \cdot nH_2O$, donde $16 - y = 2z$ y $2,0 \leq z \leq 3,5$.

Schwertmannita presenta una estructura parecida a la de Akaganeíta (nominalmente $\beta - FeOOH$). Su patrón de difracción consiste de 8 amplios peaks. Posee una posible celda unitaria tetragonal. Tras calentamiento, Schwertmannita se transforma a Hematita, con $Fe_2(SO_4)_3$ ocurriendo como fase intermedia.

Este mineral reviste importancia en esta tesis ya que tiene una alta capacidad para remover elementos traza, particularmente arsénico y cromo desde corrientes ácidas (Acero et al., 2006). La precipitación de éste mineral se encuentra inducido con el progresivo aumento del pH debido tanto a la mezcla de drenaje ácido con aguas de mejor calidad, como puede ser una confluencia de ríos o al aumento de pH por la adición de un agente alcalino (Carrero et al., 2015). Posterior a esta formación, la nucleación espontánea y crecimiento de la Schwertmannita puede guiar a la atenuación natural de la contaminación y de ésta forma adsorber en su estructura preferentemente arsénico en su estado de oxidación As(V)

(Schwertmann et al.,1995), siendo efectivo como una forma de tratamiento pasivo en confluencias de ríos y otros sistemas naturales.

Ocurrencia en el ambiente

Este mineral usualmente se forma como un resultado de la rápida oxidación de Fe^{+2} en un ambiente ácido, efluentes ricos en sulfato producido por la descomposición de sulfuros primarios y es a menudo el mayor componente de los precipitados de hidróxidos férricos “amorfos” desde drenaje ácido de minas. Un rango de pH de 2 a 4,5 y concentraciones de sulfato de 1000 a 3500 mg/L son óptimos para la formación de Schwertmannita (Bigham et al., 1994; Schwertmann & Cornell, 1991; Acero et al., 2006).

A bajos pH, Jarosita o Natrojarosita pueden formarse si la concentración de sulfatos en la suficientemente alta. Goethita es además comúnmente una fase asociada y puede ser un producto de alteración de Schwertmannita, especialmente a pH excediendo 4,5.

Propiedades físicas

Schwertmannita es un mineral pobremente cristalino con una alta área superficial específica, usualmente entre 100 a 200 $[\text{m}^2/\text{g}]$, lo que lo hace una muy buena opción como adsorbente. Muchas muestras encontradas, consisten en partículas (agregados) de forma de esféricas a elipsoidales, los cuales tienen entre 200 a 500 nm de diámetro. Estructuras como agujas con ancho y espesor promedio de 2 a 4 nm y longitudes de 60 a 90 nm emergen desde la superficie de la partícula, tal como se muestra en la Figura 11 (Bigham et al., 1994).

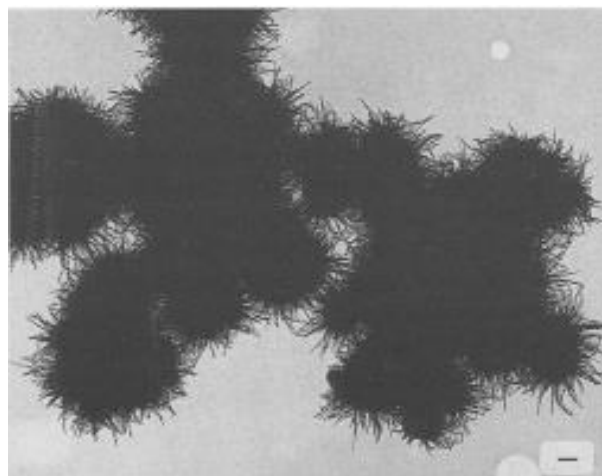


Figura 11. Schwertmannita utilizando técnica de barrido electrónico. Imagen obtenida desde Bigham et al.,1994.

La densidad aproximada es entre 3,77 a 3,99 g/cm³ en base a la dimensión de una celda unitaria simplificada.

1.5.3 Óxidos de aluminio: posible formación en confluencias y efectivo para eliminar arsénico remanente

Al igual que los óxidos e hidróxidos de fierro, los óxidos de aluminio son ubicuos en la naturaleza, encontrándose en suelos, sedimentos y cursos de agua (Karamalidis & Dzombak, 2011). Dependiendo de la estructura cristalina de los minerales, se pueden reconocer múltiples fases en la naturaleza, siendo los más comunes Gibbsita ($\gamma - Al(OH)_3(s)$), Boehmita ($AlOOH(s)$) y Corindón (Al_2O_3) (Karamalidis & Dzombak, 2011). Estructuralmente, los hidróxidos de aluminio consisten de capas de aluminio octaedro con grupos hidroxilos sobre cada lado de los puentes de hidrógeno.

Tal como las formas amorfas de hidróxidos de fierro, las fases de aluminio amorfas son meta estables y envejecen hasta convertirse principalmente en Gibbsita, lo cual dependerá del pH y la temperatura. Con respecto a aguas afectadas por drenaje ácido, la concentración de aluminio puede resultar ser varios ordenes de magnitud mayor que en aguas no afectadas por este proceso (Karamalidis & Dzombak, 2011), por lo cual la formación de precipitados de aluminio puede resultar útil para remover este elemento y asimismo adsorber otros metaloides en su estructura.

En términos de su solubilidad en aguas, ésta se encuentra controlada por la formación del hidróxido de aluminio amorfo $Al(OH)_3(a)$ o por la forma micro cristalina de la Gibbsita, la cual es menos soluble que la Gibbsita (Karamalidis & Dzombak, 2011). Los complejos de aluminio reaccionan en forma acuosa para formar hidróxidos de aluminio, los cuales actúan como un buffer de pH debido al hidrólisis dentro de un rango de pH desde 4,5 a 5,5 (Sánchez et al., 2011). Tal como lo muestra la Figura 12, la mínima solubilidad se encuentra en un rango de pH entre 6 y 7.

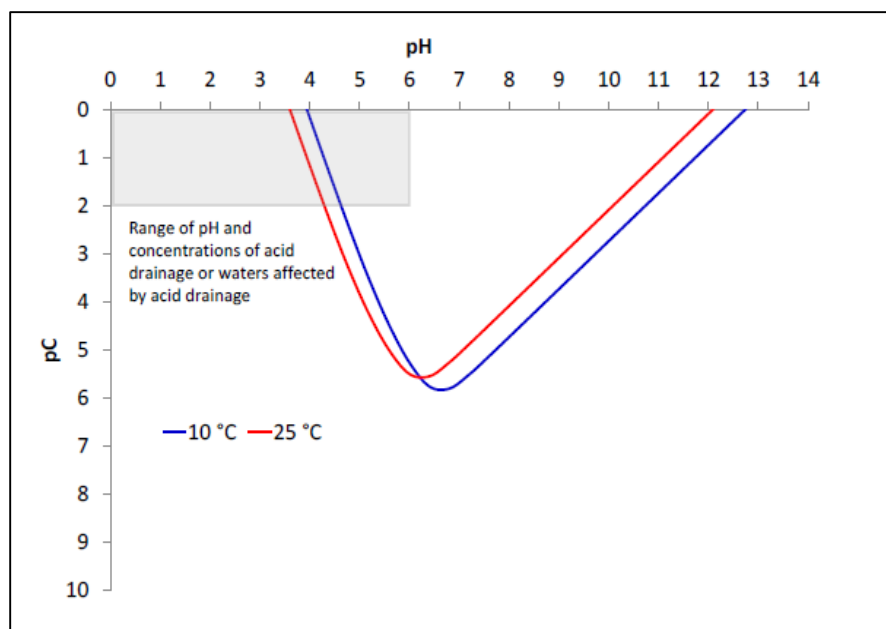


Figura 12. Diagrama de solubilidad del aluminio a 10 y 25°C. Imagen obtenida desde Guerra et al.,2016

Con respecto a su capacidad como adsorbente, los oxi-hidróxidos de aluminio pueden adsorber metales, metaloides, fosfato y ligandos orgánicos en su estructura (Nordstrom, 2011; McKnight, 1992). Dentro de los metaloides factibles de ser adsorbidos en su estructura, se encuentran arsénico, boro, cadmio, cobalto, cobre, plomo, mercurio, entre otros (Smedley & Kinniburgh, 2002). Además, aniones como sulfato y fosfato pueden ser capturado por estas superficies (Karamalidis & Dzombak, 2011).

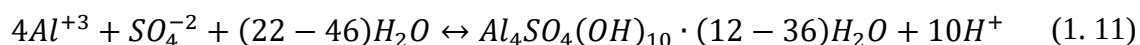
Uno de los elementos de mayor interés por ser removido, el arsénico, es efectivamente removido mediante adsorción sobre superficies de hidróxidos de aluminio, tanto en forma amorfa como Gibbsita como de alúmina activada (Al_2O_3). La adsorción de As(V) ocurre en un rango de pH entre 3 y 7, alcanzando un valor óptimo en pH 5. Sobre valores de pH 6,

la capacidad adsorbente por el arsénico tiende a disminuir (Silva et al., 2010; Smedley & Kinniburgh, 2002). Cabe destacar que el arsenato no es tan bien adsorbido sobre fases de aluminio como lo es en fases de fierro, aunque los hidroxidos de aluminio son mas estables en ambientes de redox variables (Giles et al., 2011) que los hidroxidos de fierro. Con respecto a As(III), este no se adsorbe en gran cantidad como el As(V), siendo el valor de pH óptimo para su remoción de 8 (Ghosh & Yuan, 1987).

Hidrobasaluminita y Basaluminita: Posibles fases minerales de aluminio asociadas a confluencias afectadas por drenaje ácido

En aguas afectadas por drenaje ácido, se ha encontrado la fase meta estable denominada Hidrobasaluminita debido a la alta concentración de sulfato y aluminio presente (Sánchez et al., 2011). En condiciones de baja humedad, la Hidrobasaluminita puede presentarse como Basaluminita. Estas fases meta estables, son minerales de aluminio sulfatados e hidratados que se cree provienen de la neutralización de soluciones acidas con altas concentraciones de sulfato y aluminio provenientes de la oxidación de minerales sulfurados como la pirita (Clayton, 1980). Con respecto a su composición química, la Hidrobasaluminita correspondería a $2Al_2O_3 \cdot 9SO_3 \cdot 20H_2O$, aunque ciertamente esta incluye cantidades sustanciales de agua adsorbida. Por su parte, análisis químico de la Basaluminita presenta la composición $2Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 9H_2O$, lo cual es equivalente a $Al_4SO_4(OH)_{10} \cdot 4H_2O$. Basaluminita corresponde a un producto deshidratado de la Hidrobasaluminita, lo cual a menudo ocurre de forma irreversible bajo condiciones normales de laboratorio, aunque bajo condiciones de alta humedad, la Hidrobasaluminita puede ser preservada (Clayton, 1980). Con respecto al envejecimiento de la Basaluminita, esta tiende a ser transformada a Alunita durante maduración o por calentamiento.

La hidrólisis de Al(III) para formar Hidrobasaluminita se muestra a continuación (Letcher, 2007):



1.6 TRATAMIENTO DE AGUA Y EL ROL DE LAS FASES MINERALES: PROCESOS DE COAGULACIÓN, FLOCULACIÓN Y ADSORCIÓN

En sistemas de tratamientos de agua, en especial para consumo humano, resulta muy común el uso de sales de fierro y aluminio para remover principalmente coloides, sólidos finos y contaminantes (Karamalidis & Dzombak, 2011). En particular, óxidos e hidróxidos de fierro y aluminio resultan muy eficaces para promover los procesos de coagulación, floculación y adsorción en aguas tanto superficiales como subterráneas. (Carrero et al. 2015). Estos compuestos de fierro y aluminio, se disocian en hidro-complejos, los cuales son capaces de desestabilizar la carga que presentan los coloides y partículas finas, promoviendo con ello el proceso de coagulación, el cual produce que las partículas puedan aglomerarse aumentando así el tamaño de las mismas a través de fuerzas de “Van der Waals” en un proceso denominado fisisorción y que impulsa la formación de partículas más grandes a través del proceso de floculación, en la cual se forman flóculos de un tamaño considerable para poder sedimentar por sí mismos y de esta manera se produce una disminución de la fracción particulada en solución.

Por otro lado, dentro de valores de pH característicos para cada uno de estos elementos, se forman tanto hidróxidos de fierro (pH 3-9) como hidróxidos de aluminio (pH 4-8) (Hering et al., 1997), los cuales son eficaces agentes adsorbentes de contaminantes, especialmente arsénico. Este proceso de adsorción permite la formación y el crecimiento de partículas minerales de mayor tamaño, las cuales sumado a los procesos anteriores de coagulación y floculación resultan en un tratamiento eficaz en la remoción de tanto coloides y partículas finas como de metaloides en solución. La remoción de contaminantes a través de estos procesos de precipitación de oxi-hidróxidos de fierro y aluminio se denomina floculación de barrido, la cual consiste en la formación de un precipitado voluminoso que atrapa otras partículas y puede rápidamente sedimentar, disminuyendo así la turbidez de la solución.

Con el fin de fomentar estos procesos y así obtener mejores resultados de remoción, se necesita una intensa agitación para que la coagulación ocurra en el sistema tal que promueva un buen mezclado y así los hidro-complejos de fierro como de aluminio se

encuentren bien mezclados con la fase acuosa (Kan et al.,2002). Por otro lado, el proceso de floculación, requiere un lento mezclado, con el fin de permitir la aglomeración de las partículas y minimizar el quiebre de las mismas (Jarvis et al., 2005). Lo anterior da cuenta del carácter hidrodinámico de estos procesos y cómo pueden cambiar bajo distintas condiciones dependiendo del sistema fluvial a estudiar.

En relación al carácter dinámico en sistemas abiertos como lo son las aguas superficiales contaminadas, constituye un constante y desafiante reto el hecho de poseer condiciones variables de velocidad de flujo, temperatura, pH, concentraciones químicas de las especies de interés, morfología de los ríos, lluvias, material orgánico, turbidez, entre otras muchas otras, las cuales no pueden ser controladas. Por estas razones es fundamental considerar el mejor entendimiento posible de los ríos y la hidrodinámica presente con el fin de proponer una solución adecuada como sistema de tratamiento. Pese a que no existen sistemas de tratamiento iguales por los motivos mencionados anteriormente, se consideran algunos conceptos comunes en ríos afectados con la recepción de drenaje ácido, como que en presencia de altas concentraciones de fierro, aluminio y generalmente sulfato del drenaje ácido, se producen en la confluencia resultante (bajo condiciones de pH 3-6) ciertas fases minerales de oxi-hidróxidos de aluminio y fierro con alta capacidad de adsorber arsénico y sedimentar continuamente en su curso (Sánchez et al.,2005; Sánchez et al., 2011; Carrero et al. 2015) , ofreciendo de este modo, la inmovilización de este peligroso elemento.

CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES

Abatir arsénico desde fuentes de drenaje ácido representa un problema de preocupación a nivel global, ya que, entre otras cosas, puede contaminar cursos de aguas que afectan a las poblaciones y ser muy perjudicial para el ecosistema (Lillo, 2007). Por este motivo, algunos autores han planteado la necesidad de tratar este contaminante mediante, por ejemplo, la neutralización de éstas aguas con agentes alcalinos para promover la formación de fases minerales que sedimenten y permitan remover arsénico (Sánchez et al., 2005,2011 ; Dictuc S.A., 2008). Por otro lado, se ha evidenciado en múltiples cursos de aguas la formación espontánea de precipitados de hierro de color marrón, los cuales algunos autores han identificado como fases de Schwertmannita (Bigham et al., 1994 ; Sánchez et al.,2011). Si bien estas observaciones han mostrado una disminución del arsénico remanente en la solución, el desafío es maximizar la remoción del mismo para cumplir con la normativa vigente y dejar de representar un riesgo para la población.

Según un estudio realizado para la Dirección General de Aguas (DGA), se deja en evidencia que la zona norte del país limita su desarrollo socioeconómico por la disponibilidad del recurso hídrico, a partir de periodos con bajas precipitaciones y muy secos, con descenso en los niveles de los acuíferos y escasez general de agua además de sectores con alta cantidad de contaminantes, y otros periodos húmedos asociados al invierno boliviano con grandes crecidas y sus consecuentes problemas (Dictuc S.A., 2008).

En base al estudio anteriormente mencionado, se plantea la necesidad de descontaminar la cuenca del río Lluta, la cual cuenta con altas concentraciones de boro, arsénico y alta salinidad y acidez debido a la geología de la cuenca. En ese estudio, se plantean algunas alternativas interesantes como la neutralización del río ácido que es el principal contaminante de arsénico, aunque no se profundiza en la necesidad de modelar el sistema desde un punto de vista químico para un análisis más detallado de los procesos presentes y la posibilidad de formación de fases minerales sulfatadas debido a la gran cantidad de sulfato en solución, además, tampoco se evalúan las condiciones de razón de mezcla entre el río Azufre y el río Caracarani que permitan maximizar la cantidad de arsénico removido, por lo que esta investigación resulta fundamental para una mejor comprensión del sistema.

2.1 SITIO DE ESTUDIO

Con la necesidad de abatir arsénico mediante tratamientos in-situ, se trabajó en base a datos recogidos según estudios anteriores (Guerra et al., 2016; Dictuc S.A., 2008) que se enfocan en la confluencia entre el río Azufre y el río Caracarani, localizada en el origen del río Lluta, en la zona norte de Chile ($17^{\circ}50'21''$ Sur, $69^{\circ}42'26''$ Oeste, ver Figuras 13 y 14) a una altitud de 3986 msnm.

La cuenca del río **Lluta** tiene su origen en el río **Azufre**, el cual nace próximo al volcán Tacora cercano a un sitio de relaves de una mina de sulfuros abandonada, la cual operó entre los años 1925 hasta 1966 (Instituto Ferroviario de Chile, 2013), dejando atrás desechos sulfurados los que representan un impacto ambiental bastante negativo. La oxidación de los sulfuros asociados a la mina abandonada y las fuentes geotérmicas volcánicas producen una corriente ácida de $\text{pH} < 2$, alta conductividad eléctrica ($> 9 [\text{mS cm}^{-1}]$) y alta cantidad de elementos traza, entre las cuales destaca la alta concentración de arsénico, aluminio y hierro (Leiva et al., 2014). Con respecto al flujo de este río, varía entre 20 y 1000 L/s y depende en gran medida de la época del año (alcanzando los mayores flujos a causa de las precipitaciones asociadas al denominado “Invierno Boliviano”). Por otro lado, el río **Caracarani** nace en la Quebrada del Caracarani y presenta valores de pH entre 8,2 a 8,6, valores de alcalinidad fluctuantes entre 20-232 $[\text{mg/L de CaCO}_3]$ y valores de conductividad eléctrica entre 1,2 a 2,2 $[\text{mS cm}^{-1}]$. En términos de caudal, la razón de flujo varía entre 132 y 13.000 L/s dependiendo nuevamente de la época del año. El flujo de éste río puede ser entre 2 a 12 veces más alto que el flujo del río Azufre (Dictuc S.A., 2008).

En la confluencia mencionada, el pH del río Caracarani disminuye fuertemente, mientras que en la cuenca del río Lluta aumenta la concentración de sales, metales y metaloides debido a la presencia del río Azufre. Por otro lado, la confluencia que forman estos ríos constituye un punto crítico de la cuenca del río Lluta en términos de calidad del agua, alcanzando valores críticos de ciertos contaminantes como el arsénico, el cual supera ampliamente la norma de agua potable vigente ($< 10 [\text{ug/L}]$), alcanzando valores extremos en el río Azufre, en el cual se supera en casi 200 veces la normativa de agua potable mencionada con valores cercanos a $2 [\text{mg/L}]$. Lo anterior repercute en la percepción de la

población y la necesidad urgente de tratar cuencas hidrológicas contaminadas, ya que estas son usadas tanto para consumo de agua potable como para agua de regadío.

A continuación, en la Tabla 2, se muestran los principales parámetros del sistema en la confluencia de estudio con respecto a la calidad del agua de ambos ríos (Guerra et al., 2016).

Tabla 2. Calidad del agua de ambos ríos. Fuente: Guerra et al., 2016.

Parámetro	Unidades	Río Azufre	Río Caracarani
Flujo	L/s	89 (21-1180)	344 (132-12950)
pH	-	1,9 (1,0-2,2)	8,56 (8,26-8,84)
Conductividad eléctrica (E.C.)	mS/cm	10,8 (8,8-15,1)	1,6 (1,2-2,2)
Temperatura	°C	13,9 (1,0-24,8)	11,7 (3,3-21,7)
Alcalinidad	mg CaCO ₃ /L	<0,5	127 (20-232)
Turbidez	NTU	5 (1,9-11,6)	7 (1,9-13,7)
SO ₄ ⁻²	mg/L	3104 (1556-4014)	407 (217-571)
Cl ⁻	mg/L	1320 (530-1927)	159 (85,8-367)
Na ⁺	mg/L	360 (142-1205)	167 (79-277)
K ⁺	mg/L	92 (40-421)	20,3 (0,6-27,5)
Ca ⁺²	mg/L	293 (207-1500)	110 (51,9-209)
Mg ⁺²	mg/L	174 (54,6-337)	46,6 (25-68)
Total Fe	mg/L	59 (8,0-124)	0,42 (0,06-3,6)
Fe disuelto (<0,45 um)	mg/L	59	0,49

		(8,0-119)	(0,05-1,3)
Total Al	mg/L	145 (97,1-157)	0,5 (0,03-1,62)
Al disuelto (<0,45 um)	mg/L	140 (70,1-157)	0,08 (0,01-1,6)
Total As	mg/L	2,0 (1,0-2,6)	0,10 (0,03-0,13)
As disuelto (<0,45 um)	mg/L	1,9 (0,94-2,7)	0,09 (0,08-0,16)
B	mg/L	18,2 (12,8-19,4)	2,8 (1,9-3,4)
Zn	mg/L	9,8 (6,2-13,9)	0,21 (0,01-0,97)
Tamaño partícula promedio	um	265 (159-357)	32 (24-52)

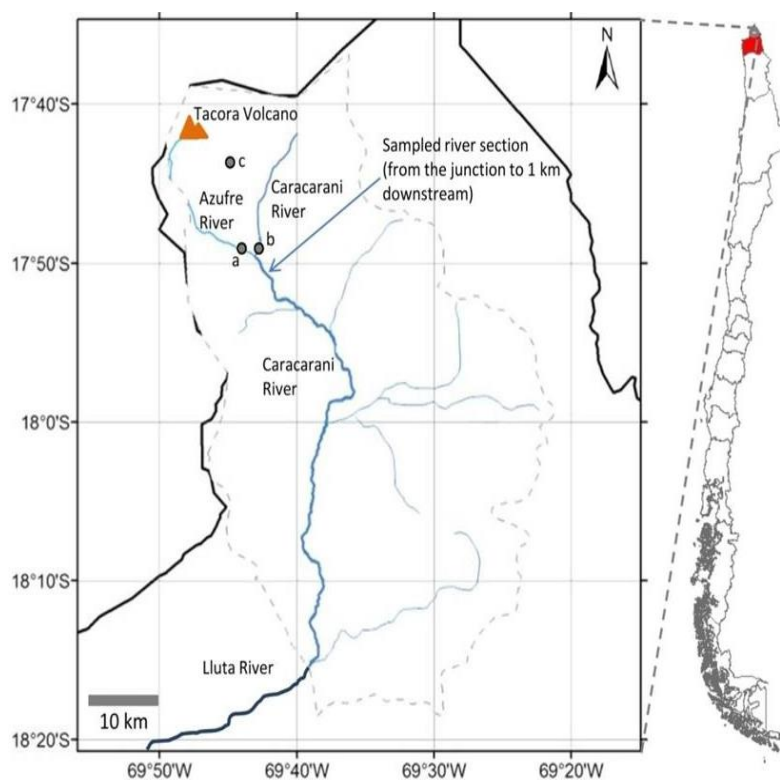


Figura 13. Sitio de estudio. Ambos ríos de estudio se unen en la parte alta del río Lluta. Los puntos a y b indican donde los flujos, conductividad eléctrica, turbidez y pH fueron medidos. El punto c indica donde se ubica la estación meteorológica. Imagen obtenida desde Guerra et al.,2016

La Figura 14 muestra de forma más clara las fuentes de agua en la cuenca del Lluta, evidenciando además la calidad de sus aguas, se observa que, si bien existen múltiples confluencias en el sistema, la más crítica en términos de concentración de arsénico es la que implica el río Azufre y Caracarani, por lo cual es necesario resolver el problema lo más cercano a su fuente de origen y así evitar riesgos a las comunidades.

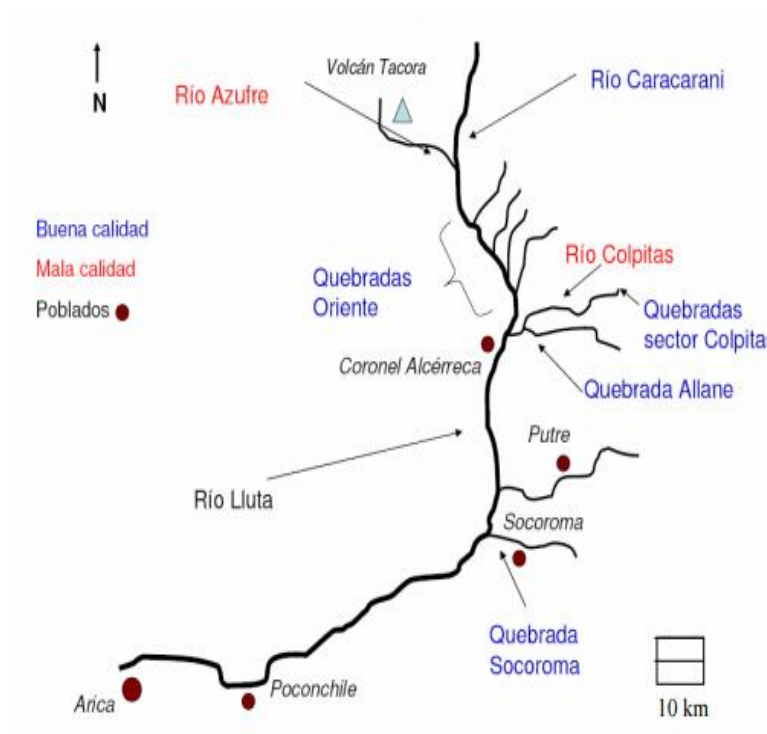


Figura 14. Sitio de estudio representativo de la cuenca del río Lluta con sus principales afluentes y estaciones de monitoreo de la DGA. Imagen obtenida desde estudio DGA realizado por Dictuc S.A., 2008.

2.2 CONFLUENCIA DE RÍOS: POTENCIAL SOLUCIÓN NATURAL PARA ABATIR CONTAMINANTES

Los sistemas afectados por drenaje ácido presentan la particularidad de comportarse como reactores químicos naturales, al considerar los procesos hidrogeoquímicos que allí tienen lugar. En particular, cambios importantes en el pH a través de la mezcla entre ríos con diferencias marcadas en este parámetro y diferentes concentraciones de componentes como hierro, aluminio y arsénico permiten analizar una confluencia como un reactor natural con diferentes flujos de alimentación, pH y concentraciones. En base a lo anterior, es importante modelar este sistema complejo natural como si fuese un reactor natural que se comporta como un sistema de tratamiento in situ para la remoción de contaminantes a través del análisis de los procesos químicos y físicos que allí tengan lugar. La Figura 15 muestra cómo puede conceptualmente entenderse los procesos que participan en estos sistemas.

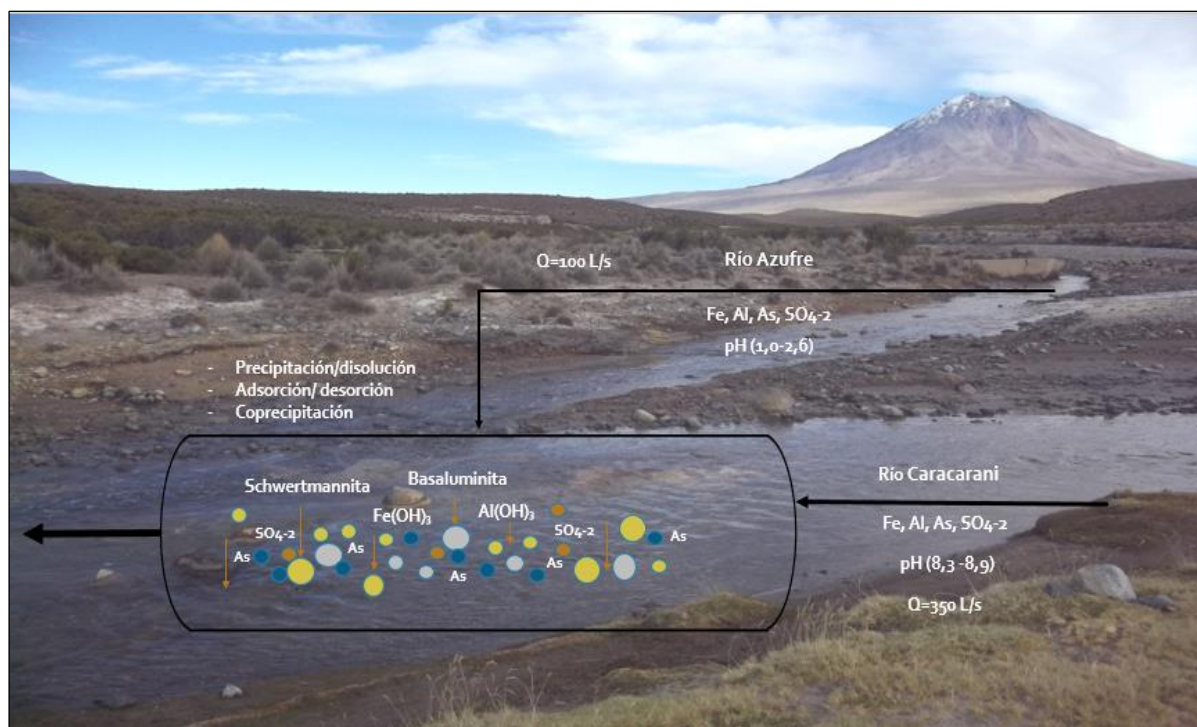


Figura 15. Modelo conceptual del sistema afectado por drenaje ácido en la confluencia entre el río Azufre y Caracarani. Imagen adaptada desde Guerra et al., 2016.

La Figura 15 presenta la situación en la confluencia y su entendimiento como un reactor químico natural. Los procesos implicados y relevantes en este sistema corresponden a precipitación/disolución, adsorción/desorción y la coprecipitación. Además, se presentan las posibles fases minerales a encontrar en base a las distintas razones de mezcla en la confluencia. Es importante mencionar que mediante el estudio de la confluencia y en base a las características propias de cada río, es posible la formación de gran cantidad de fases minerales, las cuales se definirán de acuerdo a las condiciones finales alcanzadas, dependiendo de su razón de mezcla, características hidrológicas, calidad del agua inicial y condiciones ambientales como temperatura, presión, entre otras. La importancia de analizar la formación de estas fases minerales precipitadas y la posterior remoción de metales y metaloides desde los ríos afluentes radica en la necesidad de utilizar la confluencia como una forma de abatimiento natural de contaminantes en las partes altas de los ríos sin necesidad de adicionar reactivos y aprovechando las altas concentraciones de fierro y aluminio en solución y las razones de mezcla para alcanzar condiciones de pH que favorezcan la formación de precipitados. Lo anterior implica una mejor calidad de agua en las zonas pobladas que implicará un mayor desarrollo socioeconómico de sus habitantes.

Es importante mencionar que, si bien cada cuenca hidrológica merece el propio estudio para determinar cómo afectan las interacciones hidrogeoquímicas en la calidad de sus aguas, se pueden establecer algunos patrones comunes desde el punto de vista termodinámico para la formación de fases minerales de interés.

Por otro lado, existen estudios que muestran la confluencia mencionada como un reactor natural que permite remover contaminantes del sistema (Guerra et al., 2016). Además se han establecido modelos hidrogeoquímicos conceptuales en los cuales se establece como primera aproximación la formación de $Fe(OH)_3(a)$ y $Al(OH)_3(a)$ en el sistema que esta afectado por drenaje ácido (Guerra et al., 2016). Por otro lado, según un estudio presentado por la DGA⁷ (Dictuc S.A., 2008), se muestran los efectos de los precipitados (ver Figuras 16 y 17) en la zona de estudio, aunque los asocian genéricamente como óxidos de fierro.

⁷ Dirección General de Aguas



Figura 16. Óxidos de hierro en sector azufrera Tacora. Imagen obtenida desde informe realizado por Dictuc S.A., 2008



Figura 17. Recubrimientos de óxidos de hierro sobre piedras en el río Caracarani. Imagen obtenida desde informe realizado por Dictuc S.A., 2008

La presente tesis busca realizar una modelación más representativa del sistema en base a las composiciones asociadas a cada porcentaje de mezcla en la confluencia, lo cual es fundamental ya que en estas zonas el flujo asociado a cada río es muy variable. Se considera la alta concentración de sulfato en el sistema para establecer además de las formas amorfas consideradas en estudios anteriores, la aparición de fases sulfatadas. Por otro lado, en base a experimentos realizados a distintos valores de pH se busca conseguir las condiciones óptimas de remoción de arsénico en el sistema, analizando el contenido de Fe, Al, As y sulfato en el sistema, con el fin de realizar un reencauce de ambos ríos que

permita establecer una remoción máxima de arsénico. Lo anterior se realiza en base a la modelación conceptual y el uso de información experimental.

CAPÍTULO 3: HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 HIPÓTESIS

La remoción de arsénico en confluencias afectadas por drenaje ácido se puede potenciar al considerar los fenómenos hidrogeoquímicos que allí tienen lugar a través de la formación de fases minerales reactivas promovidas por distintas razones de mezcla.

3.2 OBJETIVOS

Objetivo General

Proponer un sistema de tratamiento natural basado en la modelación de una confluencia afectada por drenaje para abatir arsénico y cumplir la normativa de riego vigente a través de promover razones de mezcla que maximicen la formación de fases minerales y potencien los fenómenos hidrogeoquímicos que allí ocurren.

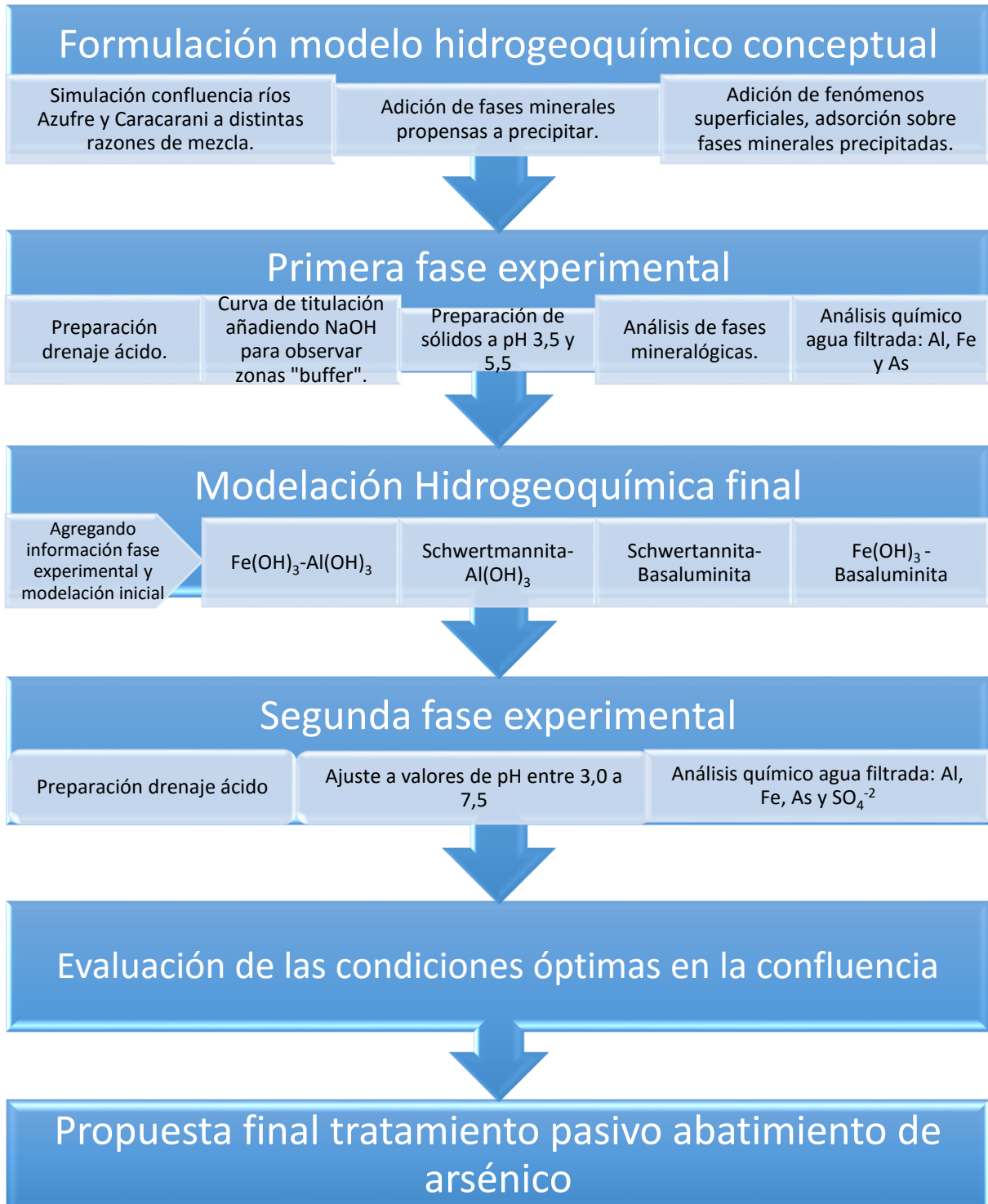
Objetivos específicos

- Modelar un sistema natural asociado a una confluencia de ríos como un reactor químico, analizando las posibles fases minerales presentes en base a las distintas razones de mezcla en la confluencia de estudio.
- Determinar a través de la modelación las condiciones que maximizan la remoción de arsénico y la cantidad de fases minerales precipitadas.
- Analizar la presencia de sulfato en solución con el fin de comprender cómo afecta en la remoción de arsénico.
- Validar el modelo de la confluencia asociada a drenaje ácido a través de una fase experimental.

- Caracterizar experimentalmente los sólidos que precipitan en sistemas asociados a drenaje ácido y analizar cómo el pH afecta a la remoción de arsénico y a la formación de fases minerales.
- Modelar un reencauce en el sistema con el fin de conocer cómo afecta en la remoción de arsénico.

CAPÍTULO 4: METODOLOGÍA

A continuación, se presenta la metodología de trabajo empleada en la tesis, la cual cuenta con una fase de modelación hidrogeoquímica y una fase experimental dividida en 2 etapas:



Con respecto a la metodología planteada en la tesis, se establece en primer lugar la **formulación de un modelo geoquímico inicial** utilizando para ello el software PHREEQC, en la cual se ingresan los datos asociados a cada uno de los ríos y se mezclan en razones desde 0,5% hasta 30% considerando el río Azufre sobre el caudal total de los ríos. El objetivo de la modelación es conocer cuáles son las variaciones en la remoción de arsénico y la formación de fases minerales que precipitan al considerar las diversas razones de mezclas que pueden existir en la confluencia.

Se utilizan las razones de mezcla antes descritas debido a que, según múltiples mediciones a lo largo del año en el sitio de estudio, determinan que la máxima razón de mezcla que existiría en la confluencia es de 30%. Además, se presenta todo el rango entre 0,5% hasta 30% debido a la variabilidad natural de los flujos asociados a ambos ríos y a la posibilidad de realizar reencauces sobre distintas razones de mezcla. En la fase de modelación se agregan todas las fases de hierro y aluminio propensas a precipitar, siendo la última etapa la adición de los fenómenos de precipitación y adsorción.

Con respecto a la **fase experimental**, ésta tiene por objetivo conocer cómo se comporta el sistema al modificar el pH, el cual se considera la variable clave en la formación de fases minerales y la consecuente remoción de arsénico. Además, tiene por fin validar el modelo y conocer con mayor exactitud las fases minerales precipitadas. Para esta etapa se considera el caso extremo que se daría en la confluencia, el cual corresponde a que sólo existe el río Azufre. Además, esta primera fase experimental considera condiciones tendientes al equilibrio al realizar el filtrado de las muestras luego de 24 horas de agitación, con el objetivo de estudiar los fenómenos en la confluencia al largo plazo. Junto con lo anterior, se realiza un análisis mineralógico con el fin de que el modelo sea más certero en las fases en equilibrio a considerar. Posterior a esta etapa, se mejora el modelo inicial con los resultados obtenidos en la fase experimental. En esta etapa se considera y ayudado por las anteriores, se considera que las fases minerales en equilibrio que posiblemente estén presentes en la confluencia son $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, Schwertmannita y Basaluminita. Además, sólo una fase de hierro y una de aluminio son las que el modelo permite estar en equilibrio conjuntamente, por lo cual se consideró para la modelación la evaluación de 4 casos, como se presenta en la metodología en términos gráficos. Con el fin de explicar de mejor forma

los resultados del modelo y que el tratamiento pasivo final a recomendar sea más representativo, se realiza una segunda etapa experimental, la cual considera el ajuste de valores de pH en un rango superior al de la primera etapa experimental y un análisis químico al filtrado para sulfato y entender cómo puede afectar a la remoción de arsénico. Esta etapa considera el filtrado de las muestras inmediatamente luego de ajustar a los valores de pH deseados, para el análisis de la confluencia al corto plazo. Posteriormente se utiliza la modelación hidrogeoquímica final ayudado por los resultados de la fase experimental y se propone un sistema de tratamiento pasivo de tratamiento de arsénico, considerando un reencauce del río Azufre para lograr mayores remociones. Para lo anterior, se consideran los flujos promedios de ambos ríos en condiciones secas, correspondientes a 100 L/s para el río Azufre y 350 L/s para el río Caracarani y se proponen dos casos de estudio, utilizando 4 y 5 reencauces respectivamente.

4.1 MODELACIÓN HIDROGEOQUÍMICA

Modelar un sistema complejo como lo es una cuenca fluvial, debe considerar múltiples etapas, desde aspectos hidrológicos, químicos, geológicos, estacionalidades, eventos como el invierno boliviano, entre otros. El objetivo de esta etapa consiste en conocer las condiciones teóricas que pueden entregar un mayor % de remoción de arsénico en la confluencia analizando las diferentes razones de mezcla que se darían en la confluencia. Además, se pretende conocer las condiciones que maximicen la formación de fases minerales y de este modo, se busca proponer cómo mejorar la calidad aguas abajo de la confluencia entre el río Azufre y el Caracarani, la cual es el punto de origen del río Lluta. Lo anterior se realiza a través del reencauce del río Azufre sobre el Caracarani con el fin de generar pequeñas confluencias bajo condiciones que favorezcan la formación de fases minerales y de este modo aumentar la remoción de arsénico en la zona.

Desde el punto de vista del sistema, la confluencia se comporta como un reactor químico natural en el cual existen múltiples fenómenos asociados, los cuales interactúan y entregan condiciones finales en la calidad del agua resultante.

Con el fin de realizar la modelación geoquímica sobre el sitio de estudio determinado, se utilizó el software de modelación PHREEQC, el cual pertenece a la USGS (United States Geological Survey) que corresponde al servicio geológico de los Estados Unidos y se ofrece de forma gratuita a través de la página web del mismo⁸. PHREEQC corresponde a un programa computacional para simular reacciones químicas y procesos de transporte en aguas naturales o aguas contaminadas. El programa se basa en la química de equilibrio de la solución acuosa interactuando con minerales, gases, soluciones sólidas, intercambiadores y superficies de sorción. Además, incluye la capacidad de modelar reacciones cinéticas cuyos parámetros son completamente ingresadas por el usuario.

Debido a la variabilidad de las condiciones en la confluencia, como lo son flujos, concentraciones, pH, entre otros, en la presente investigación se considera la mezcla de los ríos Azufre y Caracarani, simulando la confluencia de estudio y considerando mezclas de ambos desde 0,5% de caudal del río azufre hasta un 30% del mismo río⁹, analizando las principales variables de interés como pH, formación de fases, fenómenos de adsorción, especiación de la mezcla resultante y las concentraciones de cada una de las especies de interés.

4.1.1 Especiación de ambos ríos y el efecto en la confluencia

Con el fin de emular las condiciones de ambos ríos y conocer la especiación de ambos y posteriormente los de la confluencia a distintos valores de razones de mezcla, se utilizaron los valores de referencia en unidades de mg/L, los cuales son mostrados en la Tabla 3. El programa realiza la transformación de estos valores a unidades de molalidad, los que utiliza para efectos de cálculo.

El Keyword utilizado es SOLUTION_SPREAD y permite ingresar datos de ambos ríos.

⁸ http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/.

⁹ Considerando como $Q_{\text{azufre}}/(Q_{\text{azufre}} + Q_{\text{caracarani}})$.

Tabla 3. Parámetros iniciales utilizados para realizar la modelación

SOLUTION_SPREAD													
-units mg/l													
Description	pH	pe	Al	B	Br	Ca	Cl	Fe(3)	Fe(2)	K	Mg	Mn(3)	Mn(2)
Azufre	2.24	9	156	19.7	3.3	233	920	46.9	2.1	87.7	159.2	9	1
Caracarani	8.7	9	0.7	3.3	0.5	120	190	0.57	0.3	20.0	55.0	0.1	0

SOLUTION_SPREAD									
-units mg/l									
Description	N(5)	Na	Pb	S(6)	Zn	Si	As(5)	Temperature	
Azufre	0.1	333	0.6	2450	9.8	200	2.1	10	
Caracarani	0.4	170	0	477	0.1	15	0.05	10	

Con las condiciones de entrada en PHREEQC, el programa calcula cual es la especiación de cada elemento en la solución bajo las condiciones de entradas impuestas. Estos resultados son importantes debido a que dependiendo del pH y el potencial redox alcanzado en la solución final asociada a la mezcla de ambos ríos, es posible conocer la especiación del arsénico y fierro principalmente, lo cual permite conocer la facilidad de remoción y formación de óxidos insolubles de fierro.

4.1.2 Razones de mezcla de los ríos: análisis de los cambios en composiciones y formación de fases posibles

Luego de conocer la especiación, se procede a simular la confluencia de los ríos a través del Keyword “MIX”, que permite mezclar ambas aguas a razones de mezcla determinadas por el usuario. En el caso de esta investigación, se calculan las concentraciones y especiación de la mezcla desde 0,5% para el río Azufre, hasta un 30% que, según datos de caudales, sería la máxima razón de mezcla que se daría en la confluencia. El objetivo de realizar sólo la mezcla y no considerar fenómenos superficiales ni formación de fases minerales, consiste en analizar lo que ocurre con la concentración elementos como As, Al y Fe y si ésta dilución permite que el arsénico en solución cumpla la normativa vigente. En base a lo anterior, se determinó que ninguna razón de mezcla analizada permite que la concentración se encuentre bajo la norma actual, por lo que se procede a considerar los efectos de la formación de las fases minerales y su efecto en la concentración de los elementos.

4.1.3 Calidad del agua luego de la precipitación

En esta etapa se analizaron las posibles fases minerales que pueden formar parte del sistema y se les permitió entrar en equilibrio con el sistema a través del Keyword “EQUILIBRIUM PHASES”, lo anterior se realizó para cada una de las razones de mezcla que se utilizó en la etapa anterior. Según estudios realizados por la DGA (Dictuc S.A., 2008), se conoce que existe precipitación de fases oxidadas de hierro (ver Figuras 18 y 19), por lo que resulta vital para entender el funcionamiento del sistema, considerar el equilibrio que aquellas fases alcanzarán en agua.

Las posibles fases a precipitar fueron consideradas en base al valor del índice de saturación (SI) para los cuales tuvo un mayor a cero, lo cual indicaba que estaban sobresaturadas y eran propensas de precipitar. Las posibles fases a considerar fueron: $\text{Al}(\text{OH})_3$, Albita, Alunita, Basaluminita, Beidelita, Birnesita, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Gibbsita, Goethita, Hematita, Jarosita y Kaolinita, entre otras. Cabe destacar eso sí que Gibbsita, Goethita, Hematita, entre otras, representan fases cristalinas envejecidas durante mucho tiempo a partir de las fases amorfas o metaestables. Como criterio para determinar cuáles fases minerales son las posiblemente encontradas en el sitio de estudio, se utiliza información bibliográfica y la fase experimental.



Figura 18. Capa de sedimentos en el río Caracarani. Imagen obtenida desde Dictuc S.A., 2008



Figura 19. Formación de precipitados en río Lluta. Imagen obtenida desde Dictuc S.A.,2008

Según revisión bibliográfica (Letcher, 2007), **Schwertmannita** es un sólido formado por la precipitación de Fe(III) en condiciones de pH desde 2, lo cual ocurre por lo general durante el mezclado con otras fuentes naturales de aguas o por neutralización en corrientes afectadas por drenaje ácido. Se menciona además que sobre pH 5, Ferrihidrita es comúnmente precipitada en ambientes fluviales como una confluencia entre agua poco contaminada y drenaje ácido. Con respecto a fases minerales de aluminio, se considera **Basaluminita** como un precipitado más comúnmente encontrado en ambientes afectados por drenaje ácido, ya que, aunque Alunita es un mineral termodinámicamente factible de precipitar, ha sido raramente encontrado como un precipitado bajo estas condiciones (Letcher, 2007). En base a la información anterior, se añade la reacción asociada a Schwertmannita utilizando el Keyword “PHASES” y la constante de equilibrio se ingresó en base a revisión bibliográfica. Con respecto a la constante de equilibrio existe incerteza por el valor real de la misma, de hecho (Bigham et al., 1996) establecen un valor de $\log K = 18 \pm 2,5$, mientras que otros autores como (Yu et al., 1999) entregan valores de $\log K = 10,5 \pm 2,5$ y (Kawano & Tomita, 2001) informan un valor de $\log K = 7,06 \pm 0,09$. En base a estos valores tan dispares, en esta tesis se utiliza un valor de $\log K = 9$,

además es importante mencionar que al simular otros valores para la constante de equilibrio no se obtuvieron grandes diferencias con respecto a la composición de salida del agua en la confluencia, por lo que no afecta en mayor medida la modelación a realizar.

En base a tanto información del modelo como revisión bibliográfica, se considera que las fases minerales a estudiar y consideradas en este sistema son Schwertmannita, Basaluminita como fases metaestables de hierro y aluminio respectivamente y también las fases amorfas de hierro y aluminio $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Por otro lado, en la definición de las fases de equilibrio, se consideró el equilibrio del sistema natural con CO_2 y O_2 , ya que, al ser un sistema abierto, el equilibrio que ellos presentan es importante afectando al pH de la solución. Lo anterior se muestra esquemáticamente a continuación en la Tabla 4 para las fases amorfas de hierro y aluminio, las cuales tienen valores de 0 y 0 con el fin de permitirles precipitar en caso que éstas se encuentren saturadas en la solución.

Tabla 4. Forma de agregar equilibrio en el programa PHREEQC.

EQUILIBRIUM_PHASES 1		
$\text{CO}_2(\text{g})$	-3.6373	10
$\text{O}_2(\text{g})$	-0.8833	10
$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{a})$	0	0
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$	0	0

4.1.4 Efecto de los fenómenos de adsorción sobre los contaminantes

La última etapa de la modelación consiste en utilizar la información anterior agregando los efectos de los procesos de adsorción para analizar la disminución en las concentraciones de contaminantes para cada razón de mezcla. Para lo anterior se utilizó el Keyword “SURFACE” en el cual se consideraban las especies precipitando a través del comando “EQUILIBRIUM PHASES” tanto para las fases de fierro como de aluminio.

En esta fase se cuantifican los fenómenos de adsorción a través de la cantidad de arsénico asociado a los sitios de sorción de fases minerales de fierro y aluminio bajo el modelo de una doble capa difusa. En términos generales y considerando que en el modelo sólo se considera que el arsénico es eliminado a través de procesos de adsorción sobre las fases minerales que se encuentran saturadas de fierro y aluminio, se considera para cada razón de mezcla la diferencia entre el arsénico inicial y el arsénico disuelto en solución final.

Con respecto al ingreso de los fenómenos de adsorción al modelo, algunas bases de datos instaladas en el programa PHREEQC contienen definiciones basadas en un modelo de doble capa difusa y datos para hidróxidos de fierro (Dzombak & Morel, 1990), en el caso que no las tengan, es necesario ser ingresadas por el usuario. La superficie llamada “Hfo”, por sus siglas en inglés Hydrous ferric oxide, contiene 2 sitios, el primero de ellos un sitio de unión fuerte (Hfo_s) y un sitio de unión débil (Hfo_w). Dzombak & Morel (1990) usaron 0,2 mol para los sitios debiles y 0,005 para los sitios fuertes por mol de Fe, los cuales fueron utilizados para efectos de la tesis. Por otro lado, se considera que para las fases amormas de fierro $\text{Fe}(\text{OH})_3$, el valor del área superficial varía entre 200 m^2/g hasta 840 m^2/g (Birkle & Torres, 2010). Para efectos de esta investigación se utiliza el valor mínimo reportado correspondiente a 200 m^2/g , ya que el modelo pretende generar las condiciones mínimas de remoción de arsénico que existirá en la confluencia. Lo mismo se realiza cuando se considera el area superficial para las fases amorfas de aluminio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, en el cual se considera un valor de 32 m^2/g (Karamalidis & Dzombak, 2011). La forma en la cual se encuentra ingresada esta superficie en la base de datos WATEQ4F.dat, es la siguiente:

SURFACE_MASTER_SPECIES

Hfo_s Hfo_sOH # strong binding site Hfo_s

Hfo_w Hfo_wOH # weak binding site Hfo_w

SURFACE_SPECIES

Hfo_sOH = Hfo_sOH # **strong binding site Hfo_s**

log_k 0.0 # dummy

Hfo_wOH = Hfo_wOH # **weak binding site Hfo_w**

log_k 0.0 # dummy

Hfo_sOH + H⁺ = Hfo_sOH₂⁺ # **additional surface complexes**

log_k 7.29 # pKa1

Hfo_sOH = Hfo_sO⁻ + H⁺

log_k -8.93 # -pKa2

Hfo_wOH + H⁺ = Hfo_wOH₂⁺

log_k 7.29 # = pKa1

Hfo_wOH = Hfo_wO⁻ + H⁺

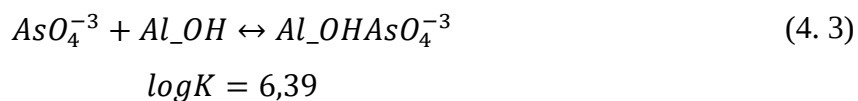
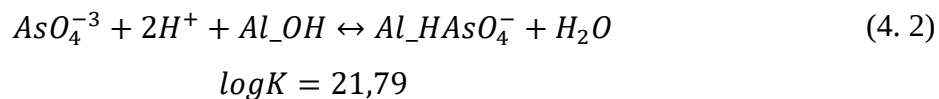
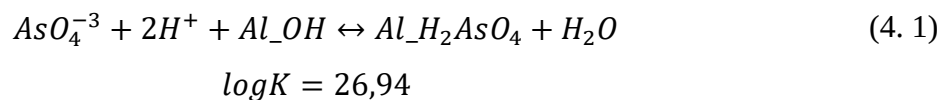
log_k -8.93 # = -pKa2

....

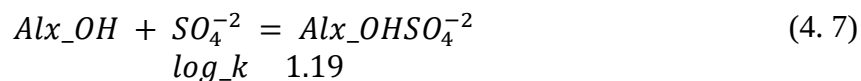
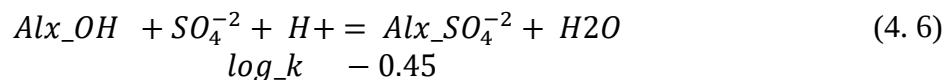
En la base de datos WATEQ4F.dat se pueden obtener toda la definición para las fases de fierro.

Para las fases minerales de aluminio, fue necesario incluir las reacciones con sus respectivas constantes de equilibrio a la base de datos mediante el Keyword “SURFACE_SPECIES”, ya que el programa no las considera. Las reacciones asociadas a la adsorción de arsénico con sus respectivas constantes de equilibrio son mostradas a continuación. Los datos utilizados fueron obtenidos desde (Karamalidis & Dzombak, 2011).

Las reacciones con las respectivas constantes de equilibrio incluidas a la base de datos fueron las siguientes:



Por otro lado, fue necesario agregar los fenómenos de adsorción de aluminio sobre sulfato, por lo que se agregaron las siguientes reacciones con sus respectivas constantes (Karamalidis & Dzombak, 2011):



A continuación, se muestra esquemáticamente en la Tabla 5 cómo se agregó el Keyword SURFACE y la asociación al comando EQUILIBRIUM_PHASES con los respectivos valores de sitios de sorción y área superficial en unidades de m²/mol para los óxidos de aluminio y fierro amorfos.

Tabla 5. Adición de los fenómenos de adsorción, asociados a las especies en equilibrio.

SURFACE 1				
Alx_OH	Al(OH)3(a)	equilibrium_phase	0.0115	2495
Hfo_sOH	Fe(OH)3(a)	equilibrium_phase	0.005	21369
Hfo_wOH	Fe(OH)3(a)	equilibrium_phase	0.2	

4.1.5 Efecto de la concentración de sulfato sobre la remoción de arsénico

Drenaje ácido generalmente contiene altas concentraciones de sulfato en solución (Carrero et al., 2015; Asta et al., 2009). Con el fin de analizar el efecto de esta alta cantidad de sulfato sobre la remoción de arsénico, se modela el sistema con distintos porcentajes de sulfato para el río Azufre con respecto a la concentración inicial establecida (2450 mg/L). Se consideraron concentraciones de 10, 40, 70 y 100% de sulfato para el río Azufre correspondiente a 245, 980, 1715 y 2450 [mg/L] respectivamente, y posteriormente se modela la confluencia con porcentajes de mezcla desde un 0,5 hasta 30% para el río Azufre con respecto al río Caracarani.

Lo anterior se realiza para evaluar el porcentaje de remoción de arsénico bajo las mismas condiciones para el resto de los elementos al variar la cantidad de sulfato en solución. Estudios han mostrado que tanto en Jarosita como en Goethita, al aumentar la concentración de sulfato en solución, disminuye la capacidad de estos oxihidróxidos de hierro de adsorber arsénico (Asta et al., 2009; Wilkie & Hering, 1996), por lo que resulta de interés analizar el efecto competitivo del arsénico con el sulfato.

Con este fin, se utilizó las condiciones del sistema considerando equilibrio con CO₂, O₂, Schwertmannita y Basaluminita y los procesos de adsorción sobre estas fases minerales.

4.1.6 Efectos de reencauce del río para maximizar la remoción de arsénico

En esta etapa y luego de analizados los resultados anteriores asociados a la modelación y utilizando información de los resultados experimentales, se genera un modelo final asociado a la confluencia de estudio. Posterior a ello, se busca reencauzar el río Azufre con el fin que el pH de la confluencia sea cercano a los valores óptimos según la modelación final, lo que permitirá conseguir una mayor remoción de arsénico. Con este fin, se realiza el reencauce del río Azufre tomando el caso de estudio de las condiciones secas asociado a la confluencia, las cuales corresponden a 100 L/s del río Azufre y 350 L/s para el caso del río Caracarani. Se considera este caso ya que son las condiciones en que el río no presenta problemas de crecidas y el consecuente arrastre de material asociado al invierno boliviano.

Para lo anterior se utilizan todas las herramientas anteriores del modelo en PHREEQC atendiendo a que en cada mini-confluencia debe utilizarse el comando “MIX”. Posterior a esta etapa, es posible sacar conclusiones acerca del mejor sistema de tratamiento pasivo y las tasas de remoción logradas.

A modo esquemático, a continuación, se presenta parte del código utilizado en PHREEQC, para la formación de la primera y segunda confluencia. En Anexo 7, se puede observar el código completo asociado al tratamiento pasivo utilizando 4 reencauces. En este caso la primera confluencia utiliza 22 L/s de la solución 1 asociada al río Azufre y 350 L/s de la solución 2 asociada al río Caracarani. La segunda confluencia utiliza 24 L/s del río Azufre y la solución 3 asociada a la salida de la primera confluencia, la cual presenta un caudal de 372 L/s.

- **Primera confluencia** mezclando río Azufre (SOLUTION 1) y río Caracarani (SOLUTION 2)

```
#USE SOLUTION 1
#USE SOLUTION 2

      MIX
      1    0.22
      2    3.5

USE equilibrium_phases 1
USE surface 1
```

```
SAVE SOLUTION 3
```

```
END
```

- **Segunda confluencia** mezclando río Azufre (SOLUTION 1) y solución resultante de la primera confluencia (SOLUTION 3)

```
#USE SOLUTION 1  
#USE SOLUTION 3
```

```
MIX  
1    0.24  
3    3.72
```

```
USE equilibrium_phases 1  
USE surface 1
```

```
SAVE SOLUTION 4
```

El Keyword SAVE, permite guardar la solución resultante y posteriormente utilizarla para realizar otra mezcla con la solución 1, la cual fue asociada al río Azufre.

4.2 FASE EXPERIMENTAL

La fase experimental se divide en dos y guarda estrecha relación con el modelo hidrogeoquímico considerado. La primera de ellas, consiste en la preparación de un drenaje ácido sintético con las condiciones del río Azufre. Se realiza una curva de titulación para conocer el valor de pH en el cual tiene lugar la hidrólisis de fierro y la de aluminio, además se realiza el ajuste de valores de pH entre 3,0 y 5,5 para conocer cómo la variable considerada como clave, el pH, afecta a la remoción de arsénico, fierro y aluminio. Cabe destacar que, en ésta fase, se realiza la filtración de las muestras luego de agitar constantemente durante 24 horas para favorecer alcanzar el estado de equilibrio y posteriormente medir sólidos precipitados, realizar análisis mineralógico y realizar análisis de arsénico, fierro y aluminio de la solución resultante. Lo anterior tiene por fin conocer el efecto del pH en la remoción de arsénico y la formación de sólidos, además se busca comprender a través del análisis mineralógico cuáles son las fases de fierro y aluminio presentes, todo sobre una base que se alcanzan condiciones de equilibrio en el sistema.

Por otro lado, en la segunda fase experimental, se prepara un drenaje ácido sintético con las condiciones del río Azufre con el objetivo de explicar los resultados del modelo una vez agregada la primera fase experimental. En particular, se busca conocer el efecto del sulfato presente y se ajustan valores de pH sobre un rango más amplio que la primera fase experimental para conocer lo que ocurre a valores de pH cercanos al neutro. Luego de ajustar los valores de pH entre 3,0 y 7,5, la filtración se realiza inmediatamente, con el fin de analizar cómo ocurre el proceso en periodos cortos de tiempo. Este efecto tiene gran importancia ya que, si la formación de sólidos y las reacciones de adsorción asociadas suceden en cortos periodos de tiempo, el modelo puede utilizar un enfoque de equilibrio para evaluar el sistema, aunque dependerá de las velocidades de flujo medidas en el sitio de estudio. Posterior al filtrado, se miden sólidos precipitados y se realizan análisis químicos para fierro, aluminio, arsénico y sulfato.

4.2.1 Primera fase experimental

En base a revisión bibliográfica y observaciones experimentales, se conoce que el pH es una de las variables claves en la formación de fases minerales de fierro y aluminio y la consecuente remoción de arsénico. En esta etapa, se espera conocer cómo se comportan estos valores a distintos valores de pH cuando se utilizan las mayores concentraciones de arsénico, fierro y aluminio en la confluencia, vale decir, cuando se tiene sólo el río Azufre.

4.2.1.1 Preparación de drenaje ácido sintético

Con el fin de emular las condiciones del río Azufre y analizar el comportamiento en la formación de fases minerales, se prepararon 10 litros de solución, en las cuales se adicionaron los siguientes reactivos para alcanzar las concentraciones deseadas:

- **Aluminio Sulfato 18 Hidratado para análisis**

Fórmula : $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$

Concentración requerida de Al^{+3} de 200[mg/L].

- **Hierro III Cloruro 6 Hidratado para análisis**

Fórmula : $FeCl_3 \cdot 6H_2O$

Concentración requerida de Fe^{+3} de 100[mg/L].

- **Ácido Sulfúrico 98% p/p**

Fórmula : H_2SO_4

Concentración de 3500[mg/L] de SO^{-4} .

- **Arsenito de Sodio en Solución 0,1 N**

Fórmula : $NaAsO_2$

Densidad : 1,005 [kg/L]

Concentración requerida de As de 1 [mg/L].

- **Sodio Cloruro para análisis**

Fórmula : $NaCl$

Número CAS : 7647-14-5

Concentración de Na^+ requerida de 1900[mg/L] y concentración de Cl^- requerida de 1500[mg/L].

La solución preparada alcanza un valor de pH cercano a 1,5. Con el fin de ajustar la solución a valor de pH 2,0 se adicionó NaOH concentración 1M. La Figura 20, muestra la balanza de precisión utilizada.



Figura 20. Balanza de precisión marca RedWag modelo PS 5010/C/1.

4.2.1.2 Curva de titulación

Con el fin de conocer el pH en el cual se formarán las fases mineralógicas de interés, se realizó en base al drenaje sintético preparado en laboratorio, una curva de titulación utilizando NaOH para aumentar el pH de la solución.

El experimento consistió en tomar una muestra de 400 ml de solución con un pH inicial de 2, el cual fue transferido a un vaso precipitado de 1 [L]. Posteriormente se preparó una solución de NaOH 0,1M, la cual fue agregada al vaso precipitado con ayuda de una bureta

ubicada en un soporte universal. Con el objetivo de lograr agitación constante, se utilizó una placa agitadora la cual funcionó a 300 rpm durante el procedimiento. Además, se utilizó un instrumento para medir pH marca HANNA, el cual además mide temperatura y conductividad. La experiencia fue realizada en las dependencias del Departamento de Ingeniería Química, campus Santiago de la Universidad Técnica Federico Santa María.

La temperatura se mantuvo constante en 25°C. NaOH 0,1M fue continuamente añadido cada 1 [ml], agitación constante se logró con ayuda de la barra magnética y el agitador magnético. El registro de pH se realizó una vez que éste se mantuvo constante. Se consideró la experiencia hasta un valor de pH cercano a 9.

En la Figura 21 se muestra cómo se desarrolló el ajuste de pH incluyendo la bureta, el agitador y el pH-metro utilizado.

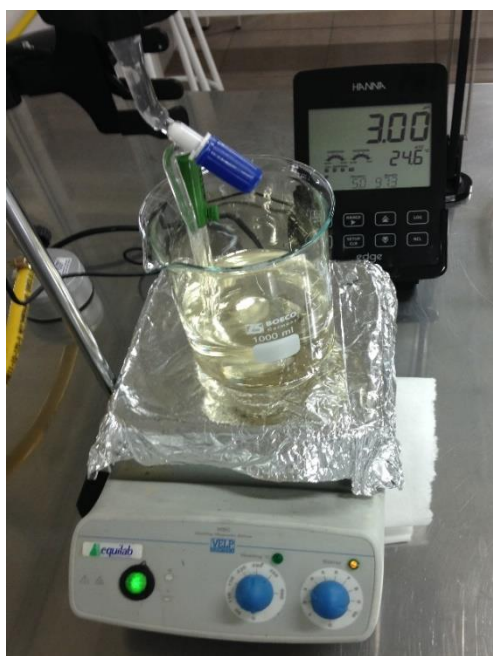


Figura 21. Experimento para elaboración de la curva de titulación

En la Figura 22, se puede observar cómo varía la coloración de la muestra luego de la formación de nuevas fases minerales asociada a distintos valores de pH:

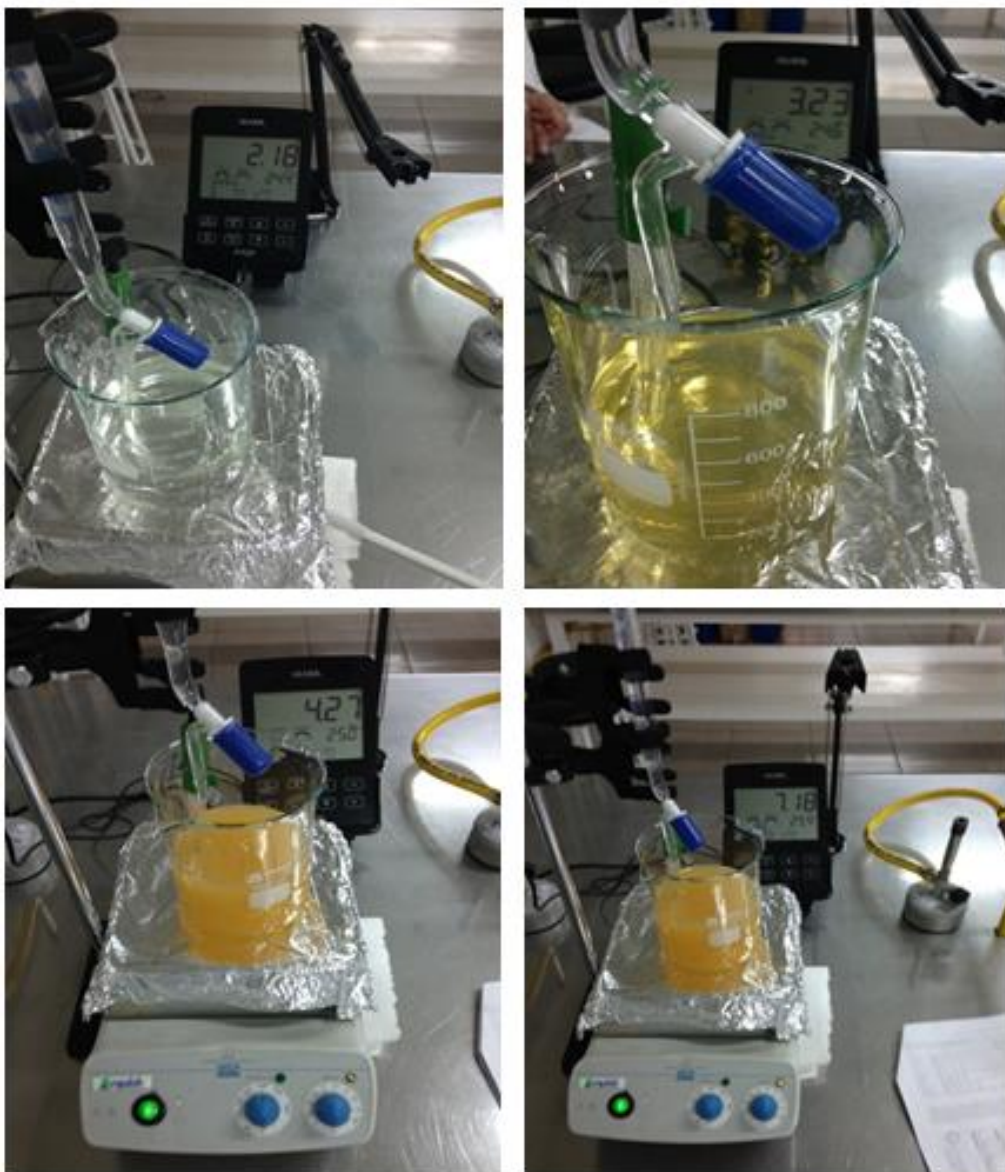


Figura 22. Cambio de coloración de la muestra según los distintos valores de pH alcanzados.

La primera imagen no muestra coloración a pH 2,18, mientras que el resto de las imágenes muestra cómo cambia la coloración a medida que se incrementa el pH siendo cada vez color más anaranjado.

4.2.1.3 Análisis químico de solución filtrada y cuantificación de sólidos

Con el fin de conocer cómo varían las concentraciones de los elementos de interés con respecto al pH, se prepararon 500 ml de la solución inicial a pH 2,0 y se ajustaron a distintos pH con el fin de analizar el efecto de las nuevas fases formadas y al pH que se forman. Se consideraron 7 soluciones con pH desde 3 hasta 5,5 con intervalos de 0,5.

Cada una de las soluciones preparadas fueron agitadas durante 24 horas con el fin de lograr condiciones de equilibrio y luego fueron filtradas utilizando papel filtro de 0,45 [um] y una unidad de filtrado compuesta por una bomba de vacío. Posteriormente la muestra filtrada se mantuvo refrigerada hasta realizar análisis químicos mediante Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP) luego de realizar una dilución de las mismas.



Figura 23. Unidad de filtración utilizada para el análisis químico de agua.

Además, los sólidos retenidos en el papel filtro, se dejaron secar y posteriormente se pesaron en la balanza analítica para conocer cómo varía la cantidad de sólidos dependiendo el pH.

4.2.1.4 Preparación fases minerales

Para la preparación de las fases minerales formadas, se utilizaron 500 ml de solución original, se ajustaron los pH las soluciones a 3,5 y 5,5 utilizando para ello NaOH 0,1 [M]. Posteriormente las soluciones fueron filtradas utilizando un papel filtro de 0,45 [um] y luego liofilizadas a -80[°C] con el fin de remover el exceso de agua para ser utilizadas

realizar la inspección de las fases mineralógicas mediante técnicas de absorción de radiación infrarroja (FTIR) y difracción de rayos X (XRD). Lo anterior fue realizado en dependencias de la Pontificia Universidad Católica de Chile.

La Figura 24 muestra las muestras sólidas luego de realizar la filtración, mientras que la Figura 25 muestra los sólidos obtenidos luego del proceso de liofilización.



Figura 24. Sólidos precipitados luego de filtrar

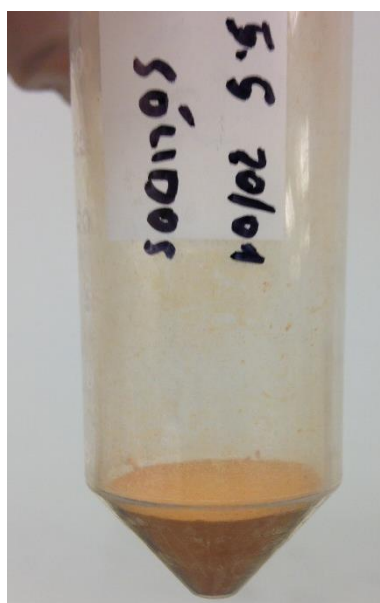


Figura 25. Sólidos secos luego de liofilización

4.2.1.5 Análisis mineralógico de fases

Posterior a la preparación de los sólidos y luego de estar completamente secos, se procedió a realizar el análisis mineralógico de las mismas utilizando técnicas de absorción de radiación infrarroja (FTIR) y difracción de rayos X (XRD), las cuales fueron realizadas en dependencias de la Pontificia Universidad Católica de Chile.

- **Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)**

- **Preparación de la muestra**

Con el fin de utilizar el equipo de IR, se debe preparar una pastilla con la muestra a analizar. Para ello se utilizó una prensa hidráulica, morteros, balanza analítica, pinzas y KBr completamente seco y almacenado en la desecadora.

Para realizar lo anterior, se molieron 25 mg de muestra en el mortero, obteniendo una muestra de color brillante. En el otro mortero, se molió 1 g de KBr. Una vez preparados, se mezclaron 10 mg de muestra con 300 mg de KBr, cargando 110 mg de la mezcla en la prensa hidráulica comprimiendo hasta alcanzar aproximadamente 7 u 8 toneladas de presión. Lo anterior resultó en una pastilla de 1mm de grosor aproximado, la cual fue llevada al espectrofotómetro IR con mucho cuidado para su análisis. El rango de inspección corresponde entre 500 y 4500[cm⁻¹].

La prensa hidráulica utilizada es de marca Pike Technologies, modelo CrushIR.



Figura 26. Prensa hidráulica utilizada.

- Equipo IR

El equipo espectrofotómetro IR utilizado es marca Shimadzu, modelo IRprestige21.



Figura 27. Equipo IR utilizado.

• X-Ray Diffraction (XRD)

Con el fin de analizar la muestra sólida, se utiliza un portamuestra para poner los sólidos liofilizados y se ajusta el equipo para el rango deseado de inspección. En este caso se considera un tiempo de escaneo por paso de 2 segundos con un tamaño de pasos de $0,02^\circ$. El equipo difractómetro de rayos X es marca Bruker AXS modelo A26-XI-A2B0B1C.



Figura 28. Equipo de difracción de rayos X utilizado.

4.2.2 Segunda fase experimental

Esta segunda fase experimental principalmente pretende realizar un análisis sobre valores de pH superiores que los evaluados en la primera fase y además analizar el posible efecto del sulfato en la remoción de arsénico. Por otro lado, intenta entregar un enfoque de no equilibrio, al considerar el filtrado inmediatamente luego de realizar el ajuste de pH. En esta etapa se prepara el drenaje ácido de igual forma que en la fase anterior, la única diferencia es que se considera la preparación de 2 mg/L de arsénico.

4.2.2.1 Análisis químico de solución filtrada y cuantificación de sólidos

Para observar la remoción de los distintos elementos de interés, fierro, aluminio arsénico y sulfato con respecto al pH, se prepararon 10 muestras de 400 ml partiendo con la solución inicial preparada y se realizó el ajuste de pH desde 3,0 hasta 7,5, con intervalos de 0,5.

Cada una de las soluciones fueron filtradas utilizando papel filtro de 0,45 y la unidad de filtrado compuesta por una bomba de vacío al igual que en la primera parte experimental. Inmediatamente luego de la filtración, se separaron 250 ml para el caso de los análisis de las muestras de aluminio, sulfato y arsénico y 50 ml para el caso de las muestras de fierro, las cuales fueron refrigeradas inmediatamente. Posteriormente las muestras se enviaron a análisis a laboratorios externos. Para el caso de fierro, se enviaron al Laboratorio de Análisis Instrumental de la Universidad Técnica Federico Santa María en Valparaíso y en el caso de aluminio, sulfato y arsénico fueron enviadas a la empresa Análisis Ambientales ANAM ubicados en la comuna de Quilicura, Santiago.

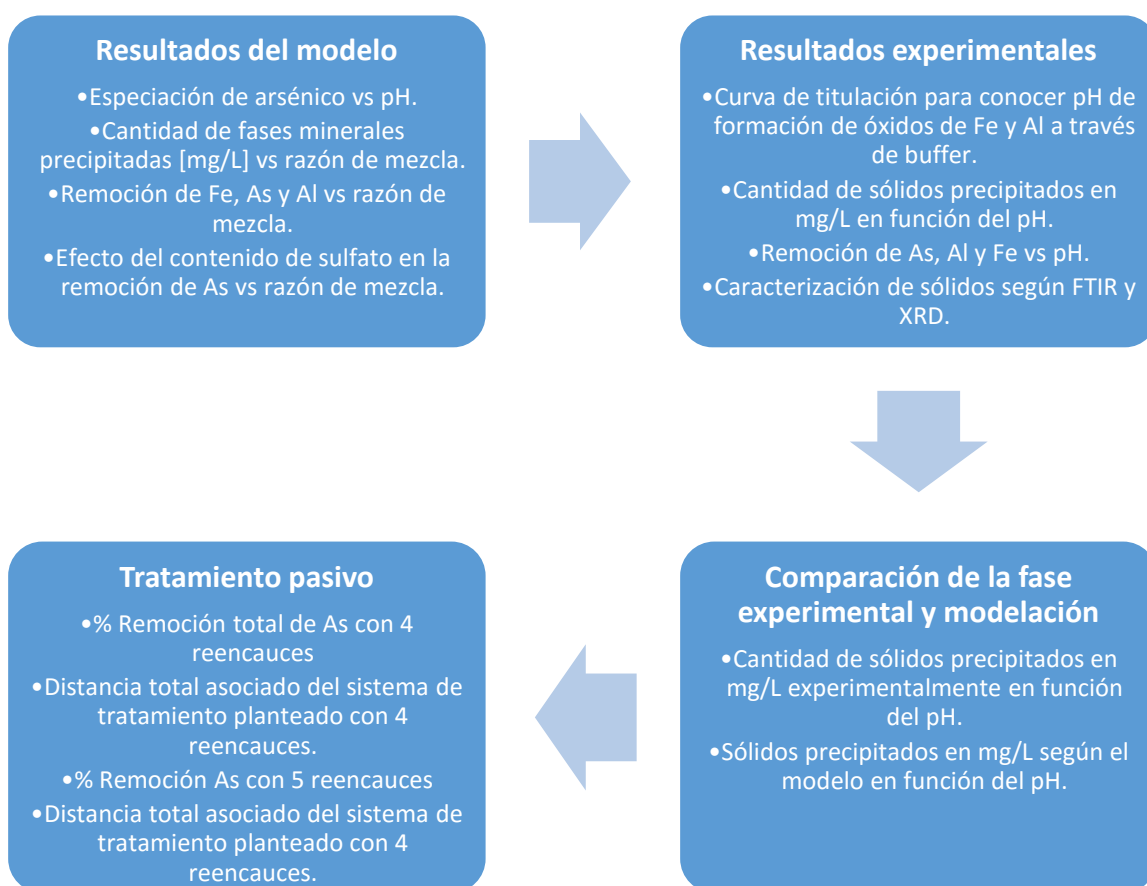
Con respecto a los sólidos, el papel filtro de cada una de las muestras con los sólidos precipitados fueron secadas en estufas del Laboratorio de Microbiología de la Universidad Técnica Federico Santa María y posteriormente se pesó cada una de las muestras para así cuantificar los sólidos suspendidos totales $> 0,45 \text{ [um]}$. Para lo anterior se consideraron los 400 ml de muestra inicial preparada a cada valor de pH.

CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la presente sección se muestran y discuten los principales resultados obtenidos tanto del trabajo experimental como de la modelación realizada mediante el uso del software PHREEQC. En este capítulo, en algunos casos, los resultados de las secciones se complementan entre sí para una mejor comprensión global de los resultados obtenidos.

Cabe destacar que los resultados asociados a cada fase tienen por objetivo conocer las condiciones óptimas para remover arsénico y proponer un sistema de tratamiento pasivo en base a esos resultados.

A continuación, se muestra esquemáticamente los resultados analizados y discutidos en esta sección.



En primer lugar, se presentan los **resultados de la modelación**, desde la especiación del arsénico en función del pH, luego se analiza la cantidad de fases minerales precipitadas en función de la razón de mezcla entre el río Azufre y el Caracarani para razones entre 0,5% hasta 30% del río Azufre. Posteriormente se analiza la remoción de los elementos de interés (Fe, Al, As) en función de los valores de razones de mezcla como el caso anterior y además con respecto al pH de la solución para finalizar el análisis con el efecto del contenido de arsénico al modificar la cantidad de sulfato inicial en solución.

En segundo lugar, se presentan los **resultados experimentales**, los cuales contemplan la discusión de la curva de titulación realizada, lo cual permite analizar los valores de pH en los cuales comienza la precipitación de fases minerales y comparar estos valores con la bibliografía bajo condiciones similares. Posteriormente se analiza la cantidad de sólidos precipitados luego de realizar el filtrado de los mismos sobre un papel filtro de 0,45 [ug] como función del pH. Lo anterior permite conocer las condiciones asociadas a la variable clave como lo es el pH que promueve la mayor cantidad de sólidos y por tanto ayuda a la remoción de arsénico. Luego se discuten los resultados de la remoción de los elementos de interés (Fe, Al y As) como función del pH y se finaliza con los resultados y discusión de la caracterización mineralógica de sólidos.

En tercer lugar, se presentan y discuten los resultados asociados a la **comparación entre la fase experimental y la modelación** en base a la cantidad de sólidos precipitados considerando para ambos la misma base correspondiente a tener sólo el río Azufre en solución.

Para finalizar y en base a los resultados obtenidos en etapas anteriores **se discuten los resultados del sistema de tratamiento pasivo propuesto** utilizando 4 y 5 reencauces, en éste sistema se discuten los resultados asociados a la remoción de arsénico y se comparan con el caso inicial en el que no existe reencauces. Además, se analiza la distancia mínima entre cada confluencia para llevar a cabo los posibles reencauces.

5.1 RESULTADOS MODELACIÓN HIDROGEOQUÍMICA

La fase de modelación, se encuentra dividida según cada uno de los pasos realizados para establecer el modelo final, por lo que se utilizó la información entregada en los pasos previos para considerar procesos más complejos. Los resultados parten desde la especiación de ambos ríos por separado, hasta considerar la remoción de las especies de interés considerando los procesos de adsorción sobre las fases minerales determinadas en el proceso.

5.1.1 Especiación de ambos ríos y fases minerales de interés

La especiación de fierro y arsénico determina en gran medida la formación de óxidos e hidróxidos de fierro y la capacidad del arsénico de ser retenido en aquellas superficies. La Figura 29 muestra la especiación química del arsénico(V) con respecto al pH en solución, en la cual se muestran preferentemente que las especies de interés corresponden a H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} .

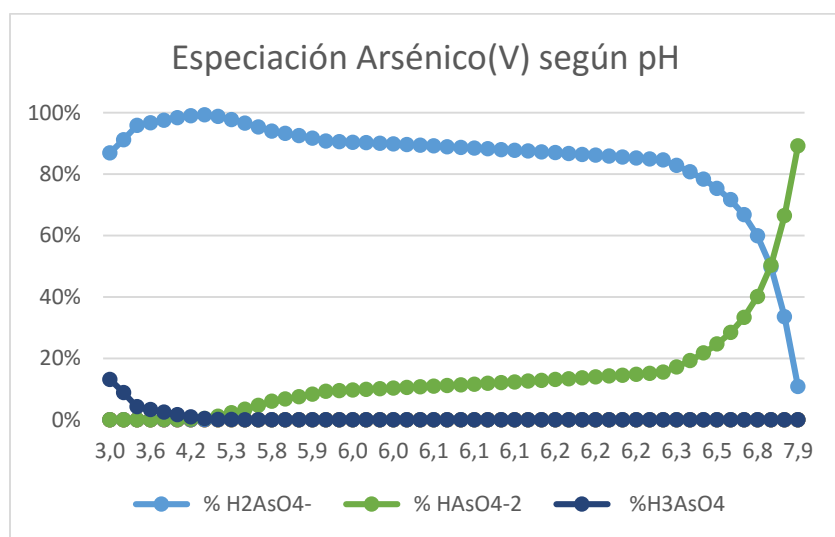


Figura 29. Especiación del arsénico disuelto en función del pH.

Resulta de interés notar que sobre pH 6,3 el porcentaje de HAsO_4^{2-} aumenta constantemente, alcanzando un valor próximo a 90% en un valor de pH 7,3. Lo anterior tiene especial interés por el potencial impacto en los fenómenos de adsorción sobre compuestos de fierro y aluminio.

Lo anterior tiene concordancia con la información mostrada en la sección 1.3.2 referente a presencia de arsénico en las aguas, lo cual muestra la especiación de este elemento como una variable de interés que debe ser evaluada con el fin de generar el modelo final y explicar los resultados obtenidos.

5.1.2 Especies mineralógicas termodinámicamente factibles que precipitan

En este punto se consideran las fases minerales termodinámicamente factibles, considerando porcentajes de mezcla en la confluencia para el río Azufre desde un 5% hasta un 45% y para el río Caracarani desde 95% hasta un 55%. Lo anterior tiene por objetivo conocer la cantidad de fases minerales diferentes que pueden precipitar en el sistema desde un punto de vista termodinámico. Además de considerar este enfoque, esta etapa debe necesariamente ser complementada con evidencia experimental ya que cinéticamente existen muchas de las fases que según el modelo preliminar pueden precipitar, aunque en la realidad no se formarán.

En Anexo 1 se muestran todas las fases mineralógicas factibles termodinámicamente de existir en las cercanías de la confluencia. En esa tabla se encuentran destacadas en color aquellas razones de mezcla y el consecuente valor de pH en las cuales son factibles termodinámicamente. Las fases minerales de interés resultan ser, en resumidas cuentas: $\text{Al}(\text{OH})_{3(a)}$, Albite, Alunite, Basaluminite, Beidellite, Birnessite, Chalcedony, Cristobalite, Diaspore, $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{2.7}\text{ClO}_3$, Gibbsite, Goethite, Hematite, Jarosite(ss), Jarosite-K, Jarosite-Na, Jurbanite, Kaolinite, Kmica, Leonhardite, Maghemite, Magnetite, Manganite, Nsutite, Pyrolusite, Pyrophyllite y Quartz. Además, de acuerdo a revisión bibliográfica, posiblemente se encuentre la fase Schwertmannita, la cual no se encuentra en la base de datos, por lo que es necesario agregar.

Lo anterior nos muestra la gran cantidad de fases termodinámicamente posibles en la solución dependiendo del porcentaje de mezcla en la confluencia. Algunos aspectos de interés es que las fases de aluminio son en su mayoría solo estables a pH superior a 4,5 mientras que las fases de hierro son estables a valores de pH más bajo, generalmente sobre valores de pH 3,0.

Estos resultados fueron utilizados para comprender como una primera aproximación los posibles precipitados en la confluencia, aunque en ningún caso fueron utilizados todos ellos para realizar los siguientes pasos, además es necesario considerar que al agregar ciertas fases y permitirles que precipiten, existen algunas fases minerales que termodinámicamente lo harán, mientras que el resto no se encontrarán saturadas debido a que las especies en solución que las componen ya se encuentran asociadas a otras fases minerales. Para más detalle, se consultó a referencias bibliográficas (Letcher, 2007 ; Bigham et al., 1996 ; Clayton, 1980, entre otras) y casos de estudio con caracterización mineralógica (Sánchez et al., 2005 ; Nordstrom D. , 2011 ; Carrero et al., 2015, entre otros), información que fue utilizada para los pasos siguientes.

5.1.3 Análisis de la cantidad de fases minerales precipitadas

En base a la información anterior y considerando bibliografía (Letcher, 2007), se concluye que posiblemente las fases de interés en este sistema son $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$, $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{a})$, Basaluminita y Schwertmannita. Estas se consideraron en base al estudio de sistemas que involucran drenaje ácido, con altas concentraciones de sulfato, fierro y aluminio. Las posibles fases minerales se ingresaron simultáneamente, añadiendo el Keyword “EQUILIBRIUM PHASES” encontrando que **sólo dos de ellas**, una fase mineral asociada a aluminio y otra a fierro, son las que efectivamente precipitan. Los resultados de cada una de las razones de mezcla muestran que, en caso de considerar el equilibrio con las cuatro fases minerales esperadas, el índice de saturación es negativo generalmente para $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ cuando se considera Schwertmannita presente y para $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{a})$ cuando se tiene Basaluminita presente. Lo anterior indica que es necesario considerar el análisis de las fases minerales permitiendo precipitar sólo a un par de ellas a cada razón de mezcla. Si bien se podría pensar en dejar sólo las fases de Schwertmannita y Basaluminita en la modelación final, no se tiene claridad si éstas se formarán efectivamente en la confluencia bajo las condiciones de estudio. Además, es muy probable que, según cinéticas de formación, se formen las fases amorfas de fierro y aluminio antes que las fases meta estables consideradas, ni tampoco se tiene certeza que se forme una fase metaestable de fierro y una fase amorfa de aluminio o viceversa.

Para entender cómo se comporta la remoción de arsénico dependiendo las diferentes fases minerales a precipitar, **se consideraron 4 escenarios posibles**, con $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ - $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{a})$, $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ -Basaluminita, Schwertmanita- Basaluminita y Schwertmannita- $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{a})$ en equilibrio con la solución. Además, se identificó la cantidad en mg/L de fases minerales precipitando y las condiciones en las cuales esto ocurre, ya que posiblemente una mayor cantidad de especies mineralógicas permite mayor cantidad de arsénico removido debido a procesos como la coprecipitación.

Es necesario además de considerar el equilibrio de las fases minerales con la solución, el equilibrio que forman el CO_2 y O_2 en el sistema, ya que las condiciones de salida del agua resultante muestran cambios importantes al ingresar el equilibrio de ambos gases. Especialmente se ve muy afectado el pH de la misma, indicando que efectivamente las reacciones presentes en el sistema de estudio son muy importantes para analizar y comprender lo que allí sucede.

Los resultados asociados a cada uno de los escenarios de pares de hierro y aluminio en equilibrio, se muestran por separado a continuación:

5.1.3.1 Fases en equilibrio: $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ - $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{a})$

Los óxidos de hierro como de aluminio amorfos probablemente estén presente en estos sistemas bajo las condiciones consideradas, cabe destacar que, con el tiempo suficiente, estas fases amorfas son envejecidas transformándose a fases cristalinas como Goethita para el caso del hierro y Gibbsita para el caso del aluminio (Navrotsky et al., 2008; Karamalidis & Dzombak, 2011).

La Figura 30 muestra la suma de la cantidad de fases precipitadas según el porcentaje de mezcla en la confluencia, en condiciones de equilibrio:

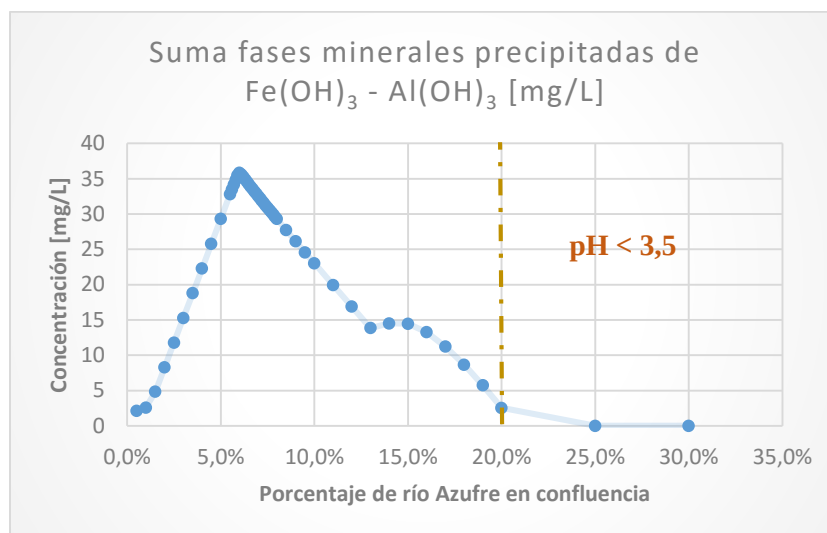


Figura 30. Concentración fases minerales de óxidos de hierro y aluminio amorfos en mg/L.

En base a esta gráfica, destacan los siguientes aspectos:

- En confluencias formadas con un porcentaje de mezcla sobre un 20% para el río Azufre, se muestra una baja cantidad (cercana a cero) de fases minerales precipitadas, pese al hecho que, existe mayor cantidad de hierro y aluminio en solución, por su considerablemente más alta concentración en el río Azufre. Por lo tanto, sobre un 20% de mezcla no existirá una remoción eficiente de arsénico debido a que este responde a los fenómenos superficiales que ocurran con estas fases minerales. Tal como se muestra en la figura, la zona con baja concentración de fases minerales está asociada a valores de $\text{pH} < 3,5$.
- Existe un valor peak entre 5,9% y 6,1% de río Azufre en la confluencia, en el cual se maximiza la cantidad de fases minerales precipitadas, lo cual se encuentra asociado a valores de pH entre 6,0-6,7 que permiten considerar como primera aproximación que corresponde al punto en el que se maximizaría la remoción de arsénico.
- El pH en el punto de mayor formación de fases precipitadas corresponde a 6,3, lo cual posiblemente se encuentre cercano al punto donde se maximiza la remoción de arsénico. Este pH se encuentra asociado a un porcentaje de mezcla de 6,0% para el río Azufre.

5.1.3.2 Fases en equilibrio: Schwertmannita – Basaluminita

Estas fases minerales revisten especial interés en el estudio de confluencias afectadas por drenaje ácido debido a que éstas contienen sulfato en su estructura y se ha encontrado evidencia que están asociadas cuando existe neutralización de drenaje ácido o mezcla de este con aguas de mejor calidad (Letcher, 2007; Sánchez et al., 2005 ; Nordstrom D., 2011 ; Carrero et al., 2015; Bigham et al., 1994), por lo que posiblemente estén presentes en la confluencia de estudio, la cual posee alta cantidad de sulfato, fierro y aluminio.

La Figura 31, entrega información de la suma de la cantidad de fases precipitadas en [mg/L] según el porcentaje de mezcla en la confluencia asociada al río Azufre, en condiciones de equilibrio con Schwertmannita y Basaluminita:

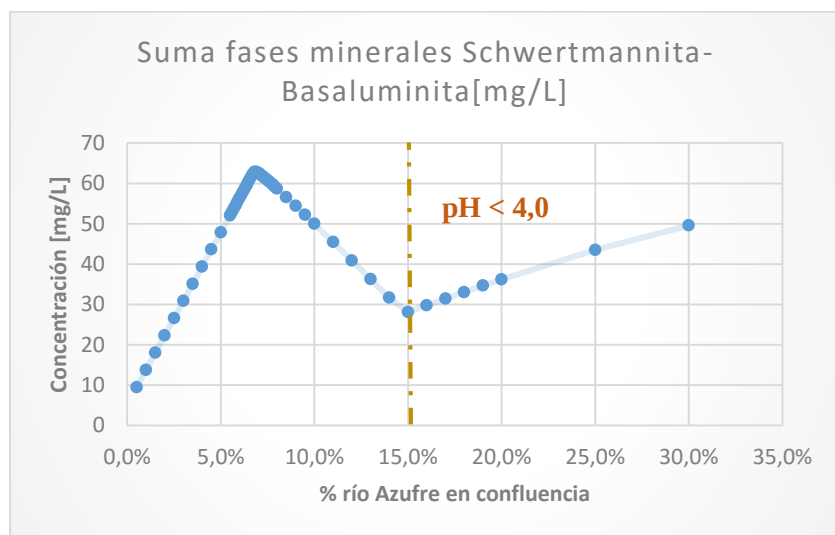


Figura 31. Concentración fases minerales de Schwertmannita y Basaluminita.

Con respecto a esta gráfica y al igual que el gráfico asociado a las fases de equilibrio anteriores (Figura 30), existe un valor peak en el cual se maximiza la formación de fases minerales. El pH en el punto de mayor formación de fases precipitadas corresponde a un valor entre 5,30 y 6,29 asociado a un porcentaje de mezcla de 6,7 y 6,8% respectivamente para el río Azufre.

Además, es importante mencionar que la Figura 31 presenta ciertas diferencias con la asociada a las fases de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ - $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{a})$ (Figura 30), debido a que altos porcentajes del río Azufre existe precipitación de Schwertmannita, asociada a valores de pH menores a 3,5 que impiden la precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$, ya que esta comienza recién a precipitar

sobre estos valores de pH. Por otro lado, y al igual que en el caso anterior, no existe precipitación de Basaluminita bajo valores de pH 4,2. (% río Azufre en confluencia 14%). Con respecto al valor mínimo presentado luego del valor máximo y correspondiente a un valor de 15%, esto se debe a que ahí comienza la formación de Basaluminita, vale decir, bajo valores de 15% del río Azufre, se comienza a formar este mineral (asociado a valores de pH más altos que en el caso de Schwertmannita y cercanos a 4,1). Por lo tanto, sobre valores de 15% existe la precipitación progresiva de Schwertmannita y bajo este valor existe Basaluminita precipitando en solución. Además, es útil resaltar con respecto al caso anterior de las fases amorfas que al considerar estas fases metaestables existe considerablemente mayor concentración de fases minerales, alcanzando un máximo sobre 60 mg/L, mientras que el caso anterior el máximo es cercano a los 35 mg/L.

5.1.3.3 Fases en equilibrio: Schwertmannita- $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{a})$

Dependiendo de múltiples factores hidrogeoquímicos presentes en el sitio de estudio, además de ciertos factores cinéticos, pueden gatillar que fases amorfas de aluminio y hierro se presenten o que se presente Schwertmannita y una fase amorfa de aluminio. Por este motivo, se realizó el análisis en caso que se alcance equilibrio con estas fases de interés.

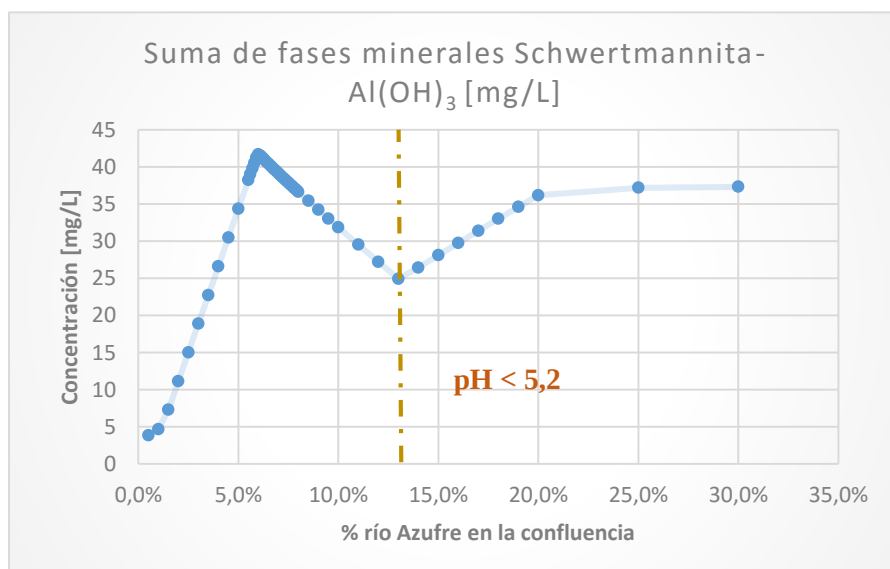


Figura 32. Concentración fases minerales de Schwertmannita y $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Tal como ocurre en casos anteriores, el pH en el punto de mayor formación de fases precipitadas corresponde a un valor entre 6,0 y 6,5 asociado a un porcentaje de mezcla de 6,0 hasta 6,2% respectivamente para el río Azufre, tal como lo muestra la Figura 32.

La forma de ésta gráfica es muy similar a la asociada a la Figura 31 asociada a las fases sulfatadas de fierro y aluminio, lo anterior se puede explicar debido a que al tener Schwertmannita, éste se encuentra presente a valores altos de proporción del río Azufre (valores bajos de pH), por lo que no tiende a cero la precipitación de las mismas. Por otro lado, el valor mínimo asociado a un 13% del río Azufre en la confluencia se encuentra asociado al punto en el cual comienza la formación de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (pH cercano a 4,9), por lo cual sobre valores de 13%, comienza a crecer la concentración de las fases minerales asociadas a la Schwertmannita y bajo 13%, comienza a crecer la concentración debido a la formación de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Además, hay que considerar que en este caso el valor máximo se encuentra en torno a los 40 mg/L a diferencia del caso que existían las fases sulfatadas de aluminio y fierro (Figura 31).

5.1.3.4 Fases en equilibrio: $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ – Basaluminita

El último par de interés y al igual que el caso anterior, se analiza la posibilidad que se forme una fase amorfa de fierro y la fase mineral Basaluminita. Por este motivo, se estudia el caso que se alcance equilibrio con estas fases de interés.

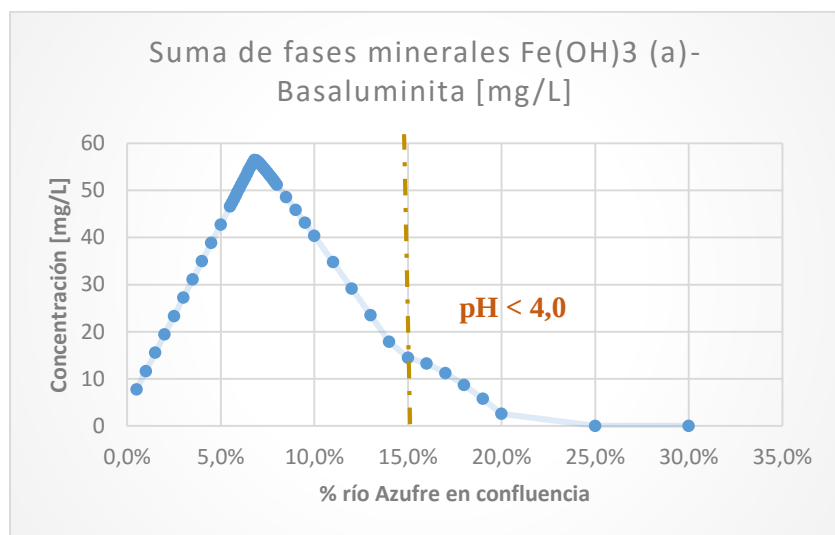


Figura 33. Concentración fases minerales de óxidos de hierro amorfo y Basaluminita.

Considerando las fases minerales en equilibrio de $\text{Fe}(\text{OH})_3(a)$ y Basaluminita, existe un valor peak de maximización de la formación de fases minerales en un rango de pH entre 5,4 a 6,3 asociado a un porcentaje de mezcla entre 6,8 y 6,7% respectivamente para el río Azufre, tal como lo muestra la Figura 33.

La forma de esta gráfica es similar a la Figura 30 y responde a la no existencia de Schwertmannita formándose en el sistema, que, según los resultados, precipita a valores más bajos de pH y por tanto a mayores valores de porcentaje del río Azufre en confluencia. Lo anterior deja en evidencia que, a valores de pH bajos, la cantidad de fases minerales precipitadas es nula.

5.1.3.5 Discusión final fases minerales precipitadas

Tal como se representa en cada uno de los pares en equilibrio, independiente de la fase mineral que se encuentre precipitando, existen valores peaks de cantidad de fases minerales precipitadas. Lo anterior deja en evidencia que las interacciones hidrogeoquímicas son fundamentales en estos procesos y deben ser apropiadamente estudiadas. Las condiciones de máxima formación de fases minerales se encuentran en valores de porcentaje de mezcla para el río Azufre entre un 5,9 hasta un 6,8, los cuales corresponden a valores de pH entre 5,3 y 6,7.

La Tabla 6 muestra un resumen del rango en el cual se encuentra la cantidad máxima de fases minerales precipitadas con sus respectivos valores de pH.

Tabla 6. Resumen condiciones que maximizan la formación de óxidos de aluminio y hierro en solución.

Fases minerales equilibrio		pH	% río Azufre
Fe(OH) ₃	Basaluminita	5,4-6,3	6,7-6,8
Fe(OH) ₃	Al(OH) ₃	6,0-6,7	5,9-6,1
Schwertmannita	Basaluminita	5,3-6,3	6,7-6,8
Schwertmannita	Al(OH) ₃	5,74-6,5	6,0-6,7

De cada uno de los gráficos presentados, se puede establecer que efectivamente el pH juega un rol fundamental en la cantidad de fases minerales precipitadas debido a que en todos los casos y contrario a lo que se espera, existen valores óptimos que no se relacionan con casos de mayor cantidad de fierro ni aluminio disuelto presente. De hecho, en los casos que no se considera Schwertmannita en equilibrio en el sistema, a valores altos de fierro y aluminio, las fases precipitadas son cercanas a cero, debido a que en esas condiciones bajas de pH (menores a 3,5), no se tiene precipitación de ellas.

Por otro lado, las condiciones de máxima cantidad de fases precipitadas de cada uno de los pares involucrados, presentan leves diferencias debido a sus diferentes constantes de equilibrio, aunque en todos los casos, los valores máximos se encuentran asociados a valores de pH entre 5,3 y 6,7. Con respecto a lo anterior, es necesario considerar que a medida que el pH se incrementa en el sistema, la cantidad de fases minerales de fierro se hace cada vez menor, siendo el caso inverso con las fases de aluminio, observándose que a medida que se incrementa el pH sobre valores de 5,0 la cantidad de aluminio en solución crece en mayor proporción que la cantidad de fierro decrece.

5.1.4 Análisis químico de agua considerando precipitación y fenómenos de adsorción sobre fases minerales

Considerando la información obtenida en etapas anteriores de la modelación geoquímica, es importante agregar los fenómenos asociados a la adsorción de arsénico por las fases precipitadas de hierro y aluminio.

Es necesario mencionar que, para efectos de la discusión, se calcula el porcentaje de remoción para cada elemento de interés como:

$$\% \text{ Remoción elemento } X = \frac{[X_{inicial}] - [X_{final}]}{[X_{inicial}]} \quad (5.1)$$

Donde:

X_{inicial}: representa la concentración inicial para el elemento X (Fe, Al o As)

X_{final}: representa la concentración final para el elemento X (Fe, Al o As).

Por otra parte, la concentración inicial para uno de los elementos, se calcula en base al porcentaje del río Azufre en la confluencia, para cada uno de los porcentajes estudiados (desde 0,5% hasta 30%) de la siguiente forma:

$$X_{inicial} = A_x \cdot \% \text{ río Azufre} + C_x \cdot (1 - \% \text{ río Azufre}) \quad (5.2)$$

En la cual:

A_x: corresponde a la concentración inicial del río Azufre para Fe, Al o As.

C_x: corresponde a la concentración inicial del río Caracarani para Fe, Al o As.

Mientras que la concentración final *[X_{final}]*, corresponde a la concentración que entrega la modelación, luego de los procesos químicos involucrados.

Los resultados de esta sección se dividen en dos etapas, en primer lugar, se discute la **remoción** de cada uno de los elementos (fierro, aluminio y arsénico) en función de la razón de mezcla del río Azufre en la confluencia y como función del pH. En segundo lugar, se analizan las condiciones consideradas como **óptimas** para la remoción de arsénico en base a los siguientes criterios:

- **Porcentaje de remoción de arsénico:** este criterio es fundamental para establecer las condiciones óptimas de remoción, aunque debe complementarse con el resto de criterios para definir el rango óptimo. Esto se debe a que mayores valores de remoción de arsénico pueden estar asociados a muy bajas concentraciones de arsénico, fierro, sulfato y aluminio presentes no siendo afectados por ejemplo por competencia apreciable de aniones. Por otro lado, es posible que, para alcanzar estas condiciones, sea necesario realizar un excesivo número de reencauces del río Azufre sobre el río Caracarani, Por otro lado, es posible que los valores de máxima remoción no se logren dentro de los valores de máxima cantidad de fases minerales, lo cual sería necesario evaluar, ya que puede depender de la especiación y de la cantidad de fases minerales de fierro o de aluminio en equilibrio con la solución y hay que recordar que en la modelación realizada, **no se evalúan** algunos fenómenos físicos como es la coprecipitación que permite remover arsénico.
- **Cantidad máxima de fases minerales:** Sin duda la cantidad de las fases minerales resulta un valor importante, ya que estas son los compuestos adsorbentes de las especies de arsénico de interés, por lo que a primera vista una maximización de la cantidad de ellas representa un buen parámetro para considerar condiciones óptimas. Además, puede ser importante debido a los fenómenos de coprecipitación que permiten aumentar la remoción de arsénico.
- **Porcentaje de arsénico y sulfato adsorbido sobre los sitios de sorción de las fases minerales:** La necesidad de evaluar estos dos valores en su conjunto, ayudan a aclarar desde un punto de vista conceptual lo observado a través de la modelación, en la que existe un repentino aumento en la remoción de arsénico sobre ciertos valores de pH, lo cual puede deberse a la competencia con el anión sulfato, el cual compite por los sitios

de sorción. La disminución en la remoción de sulfato, lo describe Fukushi & Sverjensky, 2007, en el cual se demuestra la disminución en la remoción de sulfatos a partir de pH 6. En la sección 5.1.5 se muestra el efecto de la cantidad de sulfato sobre la remoción de arsénico. En cada par de fases analizada se muestra en términos gráficos y representa el porcentaje tanto de arsénico como de sulfato que se encuentra en los sitios de sorción de las fases de fierro entre los moles totales de sitios de sorción que existen en la fase de fierro.

- **Porcentaje de remoción absoluta:** Con el fin de impedir sesgar nuestro análisis con el hecho que, al modificar el porcentaje de mezcla en la confluencia de estudio, se tienen cambios composicionales importantes con respecto a contenido de fierro, aluminio, arsénico y sulfato principalmente, y por tanto realizar conclusiones erróneas con respecto a la remoción, se debe analizar que ocurre con la remoción absoluta de cada uno de los componentes. Este fenómeno se estudia con el caso que se tenga el máximo posible de 30% del río Azufre en la confluencia. Por lo tanto, este parámetro muestra la cantidad realmente removida en mg/L con respecto a la máxima cantidad de arsénico presente con un 30% del río Azufre en la mezcla (cercana a 667 ug/L de arsénico). Lo anterior se realiza ya que, si sólo se utilizan datos de remoción locales, mientras mayor sea el pH, asociado a menores concentraciones iniciales de la mezcla, se obtiene más alta remoción, alcanzando 100% para valores cercanos a 8, lo puede llevar a un análisis erróneo y que no cumpla el objetivo de maximizar la cantidad de arsénico removida. Para ello se analizó el porcentaje de remoción absoluta que se alcanza en la confluencia para cada porcentaje del río Azufre en cuestión.

Los resultados, se muestran al igual que en la etapa anterior, asociados a cada una de las posibles fases minerales de interés. En Anexos 3,4,5 y 6 se muestra todo el rango asociado a la modelación, desde 0,5% hasta 30% de mezcla para el río Azufre en la confluencia.

5.1.4.1 Fases en equilibrio: $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ - $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{a})$

Remoción de hierro, aluminio y arsénico versus razón de mezcla y pH

Con respecto a los elementos de interés (hierro, aluminio y arsénico) la Figura 34 presenta la información de cómo varía el porcentaje de remoción de cada uno de ellos con respecto al porcentaje del río Azufre en la confluencia, mientras que la Figura 35 lo hace con respecto al pH alcanzado en la misma.

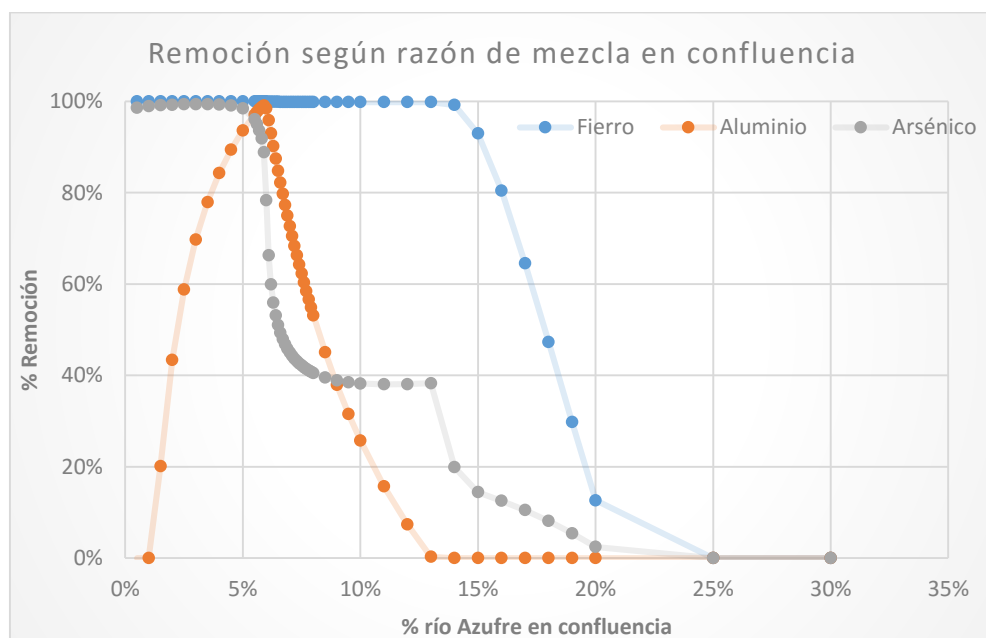


Figura 34. % Remoción de Fe, Al y As en función del porcentaje de río Azufre en la confluencia, considerando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$.

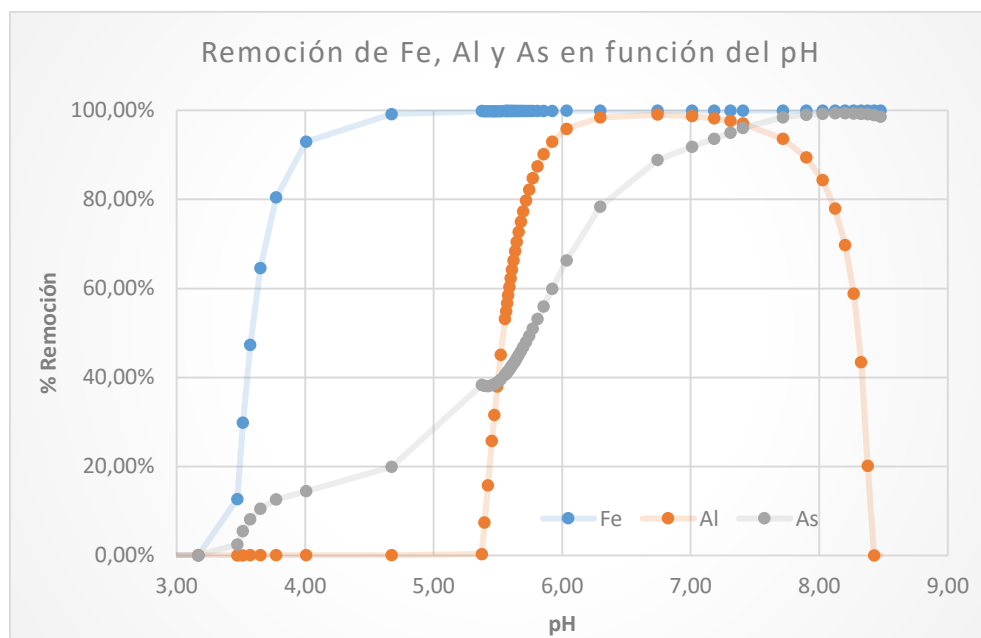


Figura 35. % Remoción de Fe, Al y As en función del pH de la confluencia, considerando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Resulta de interés notar que, existen altas remociones asociadas a un bajo porcentaje del río Azufre en confluencia (valores de pH altos), de hecho, para fierro se alcanza una remoción cercana al 100% con un porcentaje menor al 14% del río Azufre aguas abajo de la confluencia. Con respecto a aluminio, se alcanzan remociones cercanas al 100% en porcentajes menores al 6% para el río Azufre, lo cual se encuentra asociado a un valor de pH cercano a 6. Con respecto al arsénico, valores altos de pH se requieren para lograr una alta remoción (pH sobre 6), asociados a bajo porcentaje del río Azufre (menores a 6,1%). Lo anterior puede deberse tanto a la disminución en la remoción de sulfato en la solución como es mostrado en la Figura 36, como por la diferente especiación del arsénico sobre esos valores de pH.

Si bien podría pensarse que las condiciones mencionadas anteriormente de bajo porcentaje de mezcla para el río Azufre y por ende altos valores de pH resultarían óptimos para remover la mayor cantidad de arsénico del sistema, se debe tener en cuenta que los resultados pueden deberse a otros factores asociados, como lo es la menor cantidad de arsénico, fierro, aluminio y sulfatos en solución (ya que se encuentran asociados principalmente al río Azufre). Específicamente la baja cantidad de sulfatos puede ser relevante ya que es un anión competitivo con el arsénico y bajo las condiciones anteriores, es particularmente bajo comparado con el caso de un 30% para el río Azufre. De hecho, la

concentración de sulfatos en valores de porcentaje menores a 14% para el río Azufre en la confluencia, punto en el cual se observa un aumento de la remoción de arsénico, corresponde a una concentración de 750 mg/L aproximadamente, lo cual nos da indicios que pueda estar afectando en la remoción de éste contaminante.

Análisis de condiciones óptimas de remoción

En este punto se estudian las condiciones que se consideraran óptimas para la remoción de arsénico en base a los criterios definidos en la sección anterior. A continuación, se discute sobre cada uno de ellos:

- **Porcentaje de remoción de arsénico:** según lo que se observa en la Figura 34, a bajos porcentajes del río azufre, se obtienen altos resultados con respecto a remoción de arsénico, lo que eventualmente puede deberse a la menor cantidad de especies minerales de interés, como uno de los principales aniones competitivos. En la Tabla 7, asociada a condiciones óptimas, se muestran aquellos valores a partir de los cuales se obtiene un salto cuantitativo importante con respecto a la remoción de arsénico, los cuales parten cercano al 60% para este metaloide.
- **Cantidad de fases minerales:** Sin duda la cantidad de las fases minerales resulta un valor importante, ya que estas son los compuestos adsorbentes de las especies de arsénico de interés, por lo que a primera vista una maximización de la cantidad de ellas representa un buen parámetro para considerar condiciones óptimas. Además, es importante debido a los fenómenos de coprecipitación que permiten aumentar la remoción de arsénico. En la sección anterior se determina que los porcentajes del río Azufre los cuales se alcanzan valores máximos de concentraciones de fases minerales corresponden entre 5,8 y 6,2%, alcanzando valores superiores a 35 mg/L.
- **Porcentaje de arsénico y sulfato adsorbido:** Estos dos valores en su conjunto, permiten tener una clara idea de lo que está ocurriendo en el sistema luego de un gran salto en los porcentajes de remoción de arsénico a partir de ciertos pH (ver Figura 34 en valores sobre 6,2% para el río Azufre en confluencia). Luego de considerar múltiples factores de interés, como la especiación de arsénico y la cantidad sorbida sobre fases minerales, se considera que la baja en el porcentaje de sulfato adsorbido sobre la fase de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ con una correspondiente marcada alza de adsorción de arsénico por este

mismo mineral, explica los bruscos cambios en la remoción de arsénico, por lo que a partir de los cuales es considerable establecer que se alcanzan valores óptimos. Lo anterior se muestra en la Figura 36, la cual da cuenta del cambio brusco a ciertos valores de pH, de hecho, en aquella figura se muestra los valores de pH en los cuales ocurre la disminución de la sorción de sulfato y el correspondiente aumento de arsénico. Lo anterior ocurre en valores entre 5,92 y 7,01, tal como lo muestran además la Tabla 7 de condiciones óptimas de remoción.

- **Porcentaje de remoción absoluta de arsénico:** los resultados muestran que se alcanzan valores óptimos como los mostrados en la tabla anterior en valores de pH superiores a 7 y posteriormente tienden a disminuir estos valores. A primera vista se debiese esperar que a menor porcentaje de río Azufre en la confluencia, menores remociones absolutas de arsénico se obtengan, por lo cual resultó interesante demostrar que no ocurre necesariamente dentro de todo el rango de ese modo, sino que, pueden existir mayores porcentajes de remoción absoluta a menores valores de % del río azufre, tal como lo muestra la Figura 37.

En las Tablas 7 y 8, se presentan los elementos de interés para ser evaluados y que permiten explicar el aumento en la remoción de arsénico. Los valores de pH en los cuales se alcanzan valores de remoción de arsénico cercanos al 40% comienzan en 4,7, alcanzándose condiciones óptimas de remoción aproximadamente en los siguientes valores:

Tabla 7. Principales resultados que son relevantes para explicar el aumento en remoción de arsénico en condiciones óptimas de remoción, considerando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$

Condiciones solución		Remoción (%)				Sulfato	Fases precipitadas[mg/L]		
pH	% Azufre	Fe	Al	As	S(6)	SO_4^{-2} [mg/L]	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Suma fases
5,92	6,2%	99,9%	93,0%	59,9%	0,2%	599,0	27,8	7,4	35,3
6,03	6,1%	99,9%	95,9%	66,3%	0,2%	597,1	28,3	7,3	35,6
6,30	6,0%	100,0%	98,4%	78,3%	0,2%	595,2	28,6	7,2	35,8
6,74	5,9%	100,0%	99,1%	88,9%	0,1%	593,4	28,4	7,1	35,5
7,01	5,8%	100,0%	98,7%	91,9%	0,1%	591,5	27,8	7,0	34,9

Tabla 8. Continuación condiciones óptimas, considerando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$

Condiciones solución		Porcentajes de interés		%Remoción absoluta confluencia		
pH	% Azufre	As adsorbido en Hfo ¹⁰	As adsorbido en Alx ¹¹	Fe	Al	As
5,92	6,2%	99,9%	0,1%	25,1%	20,3%	15,9%
6,03	6,1%	99,9%	0,1%	24,8%	20,6%	17,4%
6,30	6,0%	99,9%	0,1%	24,5%	20,9%	20,4%
6,74	5,9%	100,0%	0,0%	24,2%	20,7%	22,8%
7,01	5,8%	100,0%	0,0%	23,9%	20,3%	23,3%

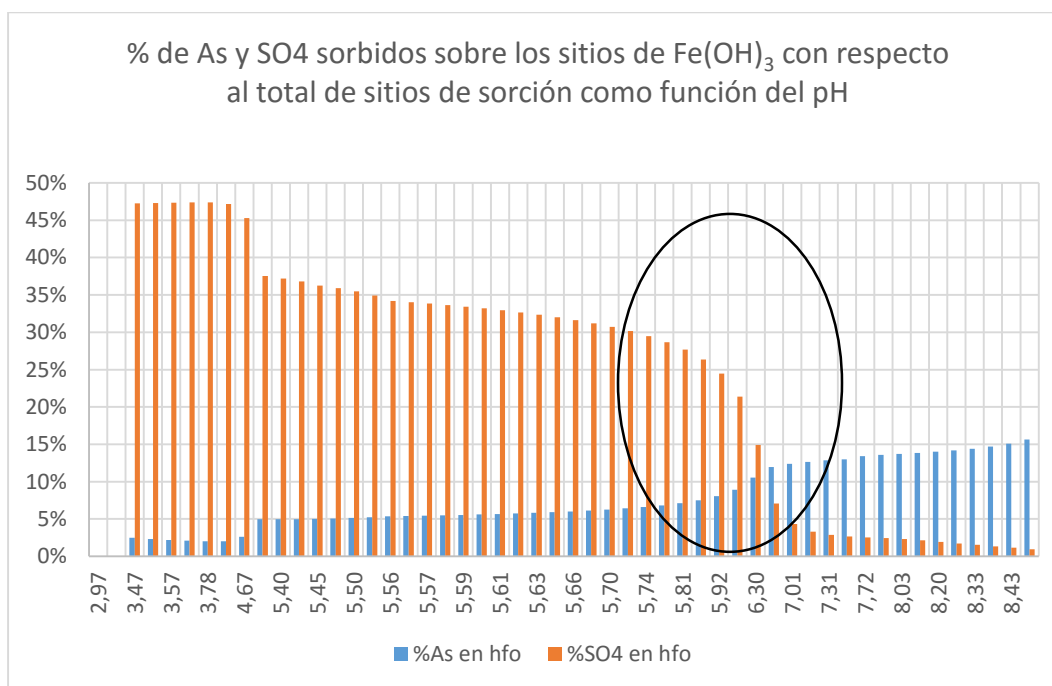


Figura 36. Cambios en la composición de arsénico y sulfato en los sitios de sorción de las fases minerales de fierro como función del pH, considerando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$.

¹⁰ Corresponde al porcentaje del arsénico adsorbido por $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sobre el total del arsénico removido.

¹¹ Corresponde al porcentaje del arsénico adsorbido por $\text{Al}(\text{OH})_3$ sobre el total del arsénico removido.

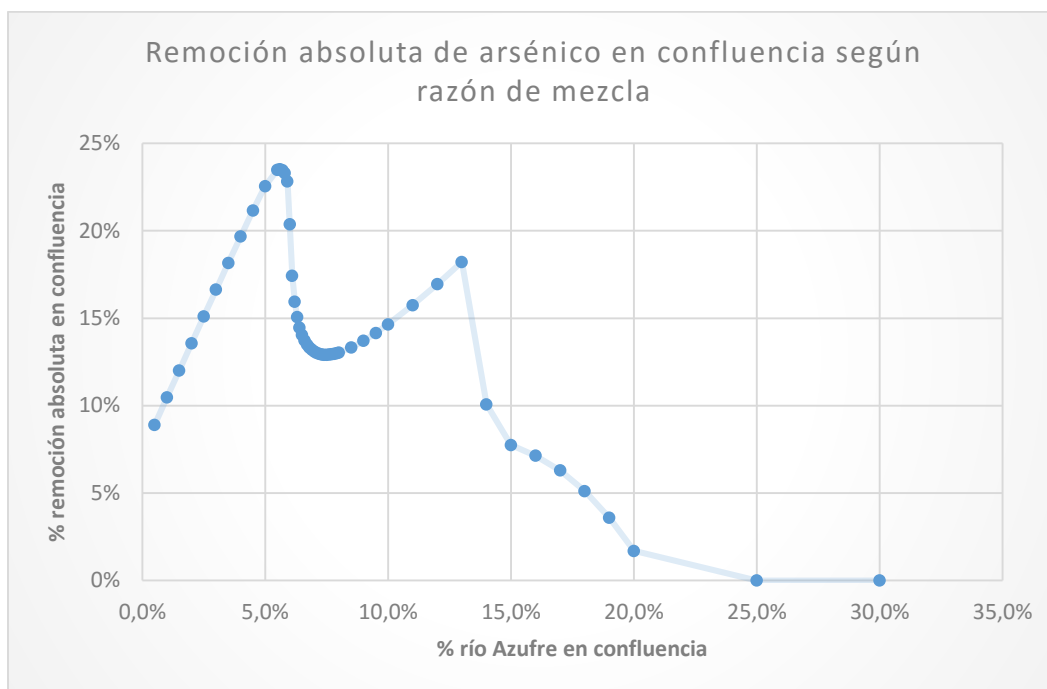


Figura 37. % Remoción absoluta de arsénico en función del % río Azufre en la confluencia, considerando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$.

5.1.4.2 Fases en equilibrio: Schwertmannita – Basaluminita

Remoción de fierro, aluminio y arsénico versus razón de mezcla y pH

Al igual que con las fases amorfas de óxidos de aluminio y fierro descritas en la sección anterior, se realiza el mismo análisis considerando que debido a la alta concentración de sulfato presente, se forman fases de Schwertmannita y Basaluminita en la confluencia.

Con respecto a la remoción de los elementos fierro, aluminio y arsénico, la Figura 38 muestra la variación en el porcentaje de remoción de cada uno de ellos, asociado al porcentaje del río Azufre en la confluencia. Por otro lado, la Figura 39, presenta la misma información con respecto al pH alcanzado luego de la confluencia.

Al igual que el caso tratado en el punto anterior, existen altas remociones de estos elementos a bajos porcentaje del río Azufre aguas debajo de la confluencia (valores de pH altos), de hecho, para fierro se alcanza una remoción cercana al 100% bajo un 20% del río Azufre en la confluencia. Lo anterior está fuertemente ligado al pH, recordando que sobre

valores de pH 3,0 existe la precipitación de Schwertmannita. En el caso del aluminio, se alcanzan remociones cercanas al 100% bajo un valor de 7% para el río azufre, lo cual se encuentra asociado a un valor de pH de cercano a 5, el cual está asociado a la formación de Basaluminita. Con respecto al principal elemento de interés, arsénico, valores altos de pH se requieren para lograr una alta remoción (sobre 6), asociados a bajo porcentaje del río Azufre (bajo 6,7%). Tal como el caso anterior, esto puede deberse a la disminución de la afinidad de las fases de aluminio y hierro por el sulfato presente, como es mostrado en la Figura 40.

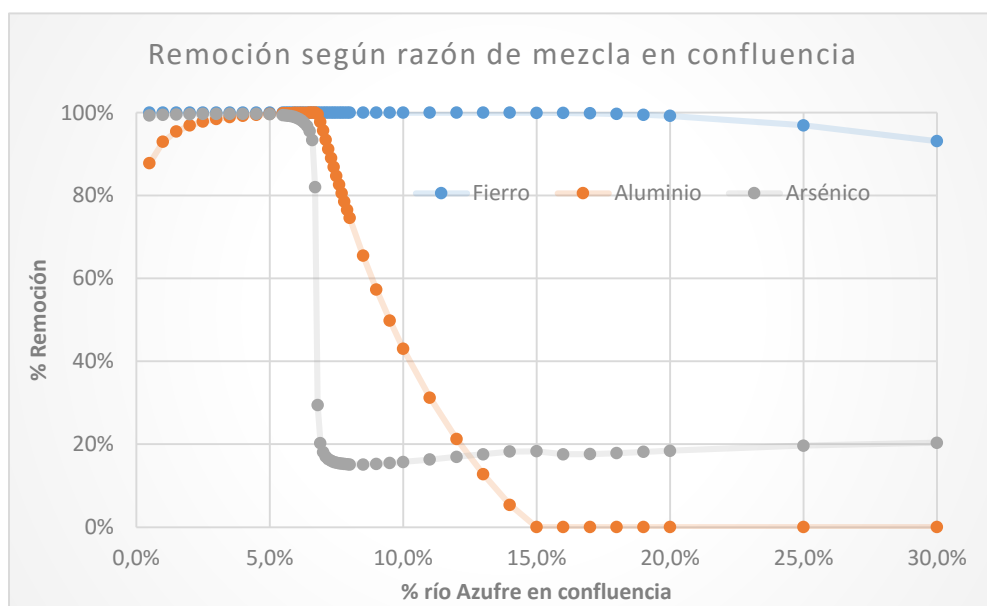


Figura 38. % Remoción de Fe, Al y As en función del porcentaje de río Azufre en la confluencia, considerando Schwertmannita y Basaluminita.

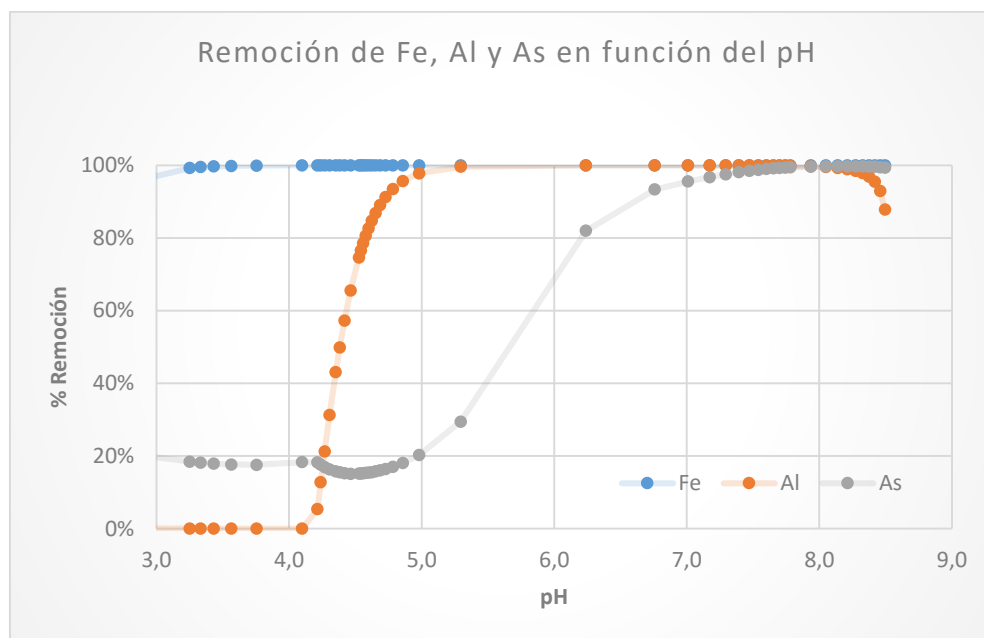


Figura 39. % Remoción de Fe, Al y As en función del pH de la confluencia, considerando Schwertmannita y Basaluminita.

Condiciones óptimas de remoción

Al igual que en el caso anterior, las condiciones óptimas de remoción se muestran en las Tabla 9 y 10, evidenciando que en valores de pH entre 5,3 a 7,2 se alcanzan condiciones de remoción para arsénico desde 29 hasta un 96%. Los valores de mezcla para el río Azufre parten en 6,8% hasta un 6,4% en el cual se alcanzan condiciones óptimas de remoción.

Tabla 9. Condiciones óptimas de remoción considerando Basaluminita y Schwertmannita en equilibrio.

Condiciones solución		Remoción (%)				Fases precipitadas[mg/L]		
pH	% Azufre	Fe	Al	As	S (6)	Basaluminita	Schwertmannita	Suma fases
5,3	6,8%	100%	100%	29%	2%	48,5	14,4	62,8
6,2	6,7%	100%	100%	82%	2%	48,0	14,2	62,2
6,8	6,6%	100%	100%	93%	2%	47,3	14,1	61,4
7,0	6,5%	100%	100%	96%	2%	46,6	13,9	60,5
7,2	6,4%	100%	100%	97%	2%	45,9	13,7	59,7

Tabla 10. Continuación condiciones óptimas, considerando Schwertmannita y Basaluminita.

Condiciones solución		Porcentajes de interés				%Remoción absoluta confluencia		
pH	% Azufre	As de hfo ¹²	S de hfo ¹³	As adsorbido en hfo sobre el total de As removido ¹⁴	As adsorbido en Alx sobre el total de As removido ¹⁵	Fe	Al	As
5,3	6,8%	3%	39%	99,54%	0,46%	27%	24%	8%
6,2	6,7%	9%	17%	99,94%	0,06%	27%	23%	23%
6,8	6,6%	10%	8%	99,98%	0,02%	26%	23%	26%
7,0	6,5%	11%	6%	99,99%	0,01%	26%	23%	26%
7,2	6,4%	11%	5%	99,99%	0,01%	26%	22%	26%

Los criterios utilizados para este rango fueron **el porcentaje de remoción de arsénico**, el cual muestra cómo se observa en la Figura 39, existe un salto cuantitativo importante sobre valores de pH de 5,3, alcanzándose remociones sobre el 80% de arsénico sobre pH 6,2. **La cantidad de fases minerales precipitadas**, también se muestra en la Tabla 9 y al igual que casos anteriores, valores máximos de esta cantidad en valores de pH cercanos a 5,0. Además, el porcentaje de arsénico y sulfato adsorbido sobre los sitios de sorción de Schwertmannita se muestra en la Figura 40, ya que existe una notable disminución en la adsorción de sulfato sobre pH 5,4 con el consecuente aumento en la adsorción de arsénico. **Además, se considera el porcentaje de remoción absoluta con respecto al arsénico**, tal como lo muestra la Figura 41, en el cual se observan porcentajes altos de remoción sobre valores de porcentaje del río azufre cercanos a 6.6% (pH Superior a 6,2). Lo anterior tiene importancia ya que se evalúa la cantidad total en términos de ug/L de arsénico removidos con respecto al caso máximo que exista en la confluencia (utilizando valores de referencia arsénico 667 ug/L).

¹² Se presenta como proporción molar del arsénico sorbido sobre los sitios de la Schwertmannita precipitada.

¹³ Se presenta como proporción molar de sulfato sorbido sobre los sitios de Schwertmannita precipitada.

¹⁴ Corresponde al porcentaje del arsénico adsorbido por Schwertmannita sobre el total del arsénico removido.

¹⁵ Corresponde al porcentaje del arsénico adsorbido por Basaluminita sobre el total del arsénico removido.

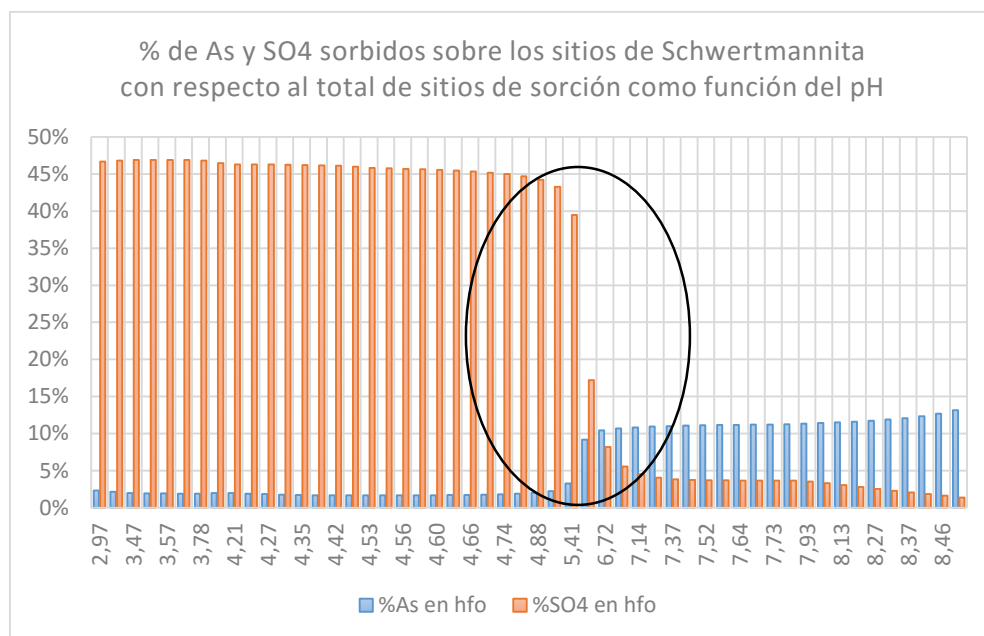


Figura 40. Cambios en la composición de arsénico y sulfato en las fases minerales de fierros como función del pH, considerando Schwertmannita y Basaluminita.

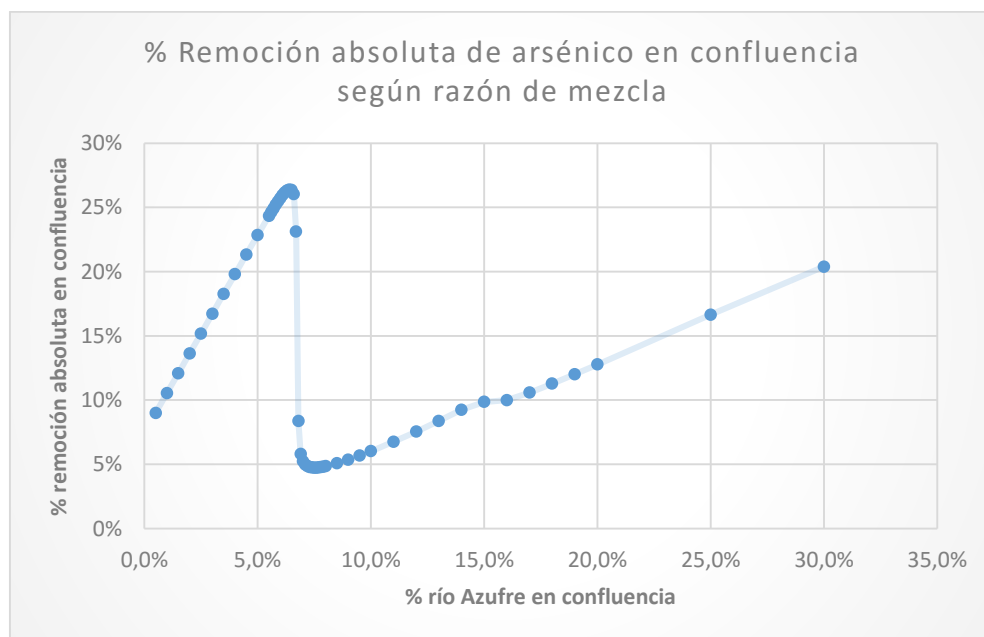


Figura 41. % Remoción absoluta de arsénico en función del % río Azufre en la confluencia, considerando Schwertmannita y Basaluminita.

5.1.4.3 Fases en equilibrio: Schwertmannita- $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{a})$

Remoción de hierro, aluminio y arsénico versus razón de mezcla y pH

En base a las Figuras 42 y 43, éstas muestran la variación del porcentaje de remoción de cada uno de los elementos de interés con respecto al porcentaje del río Azufre en la confluencia, y con respecto al pH alcanzado en la misma respectivamente.

Fierro es altamente removido sobre valores de pH ligeramente superiores a 3,0, lo cual está asociado a la precipitación de Schwertmannita y ligados a valores del porcentaje del río Azufre menores a 25%, en el cual prácticamente el 100% del fierro disuelto ha sido removido. Por su parte aluminio muestra remoción casi completa sobre un valor de pH 6,0, asociado a la formación de hidróxido de aluminio amorfo en el sistema, la cual comienza a formarse en valores superiores a 5,0. Por su parte, arsénico muestra una marcada alza en la remoción sobre valores de pH 5,5, asociado a valores del río Azufre menores a 13%, en los cuales se alcanza remociones superiores al 40%, posterior a este rango, un 85% del arsénico en solución ha sido removido luego de alcanzar un pH de 6,5 aguas abajo de la confluencia.

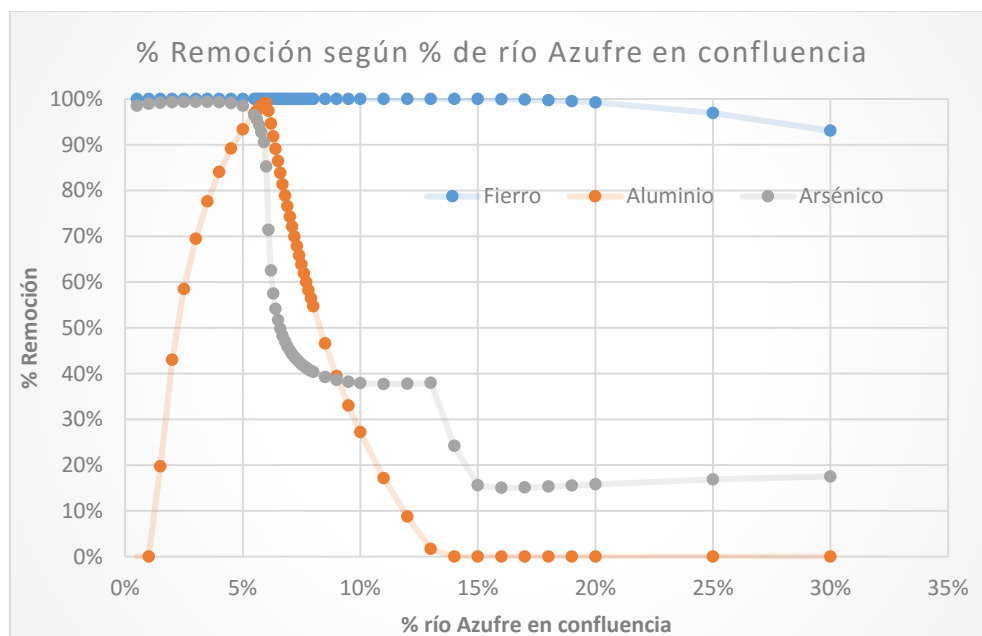


Figura 42. % Remoción de Fe, Al y As en función del porcentaje de río Azufre en la confluencia, considerando Schwertmannita y $\text{Al}(\text{OH})_3$.

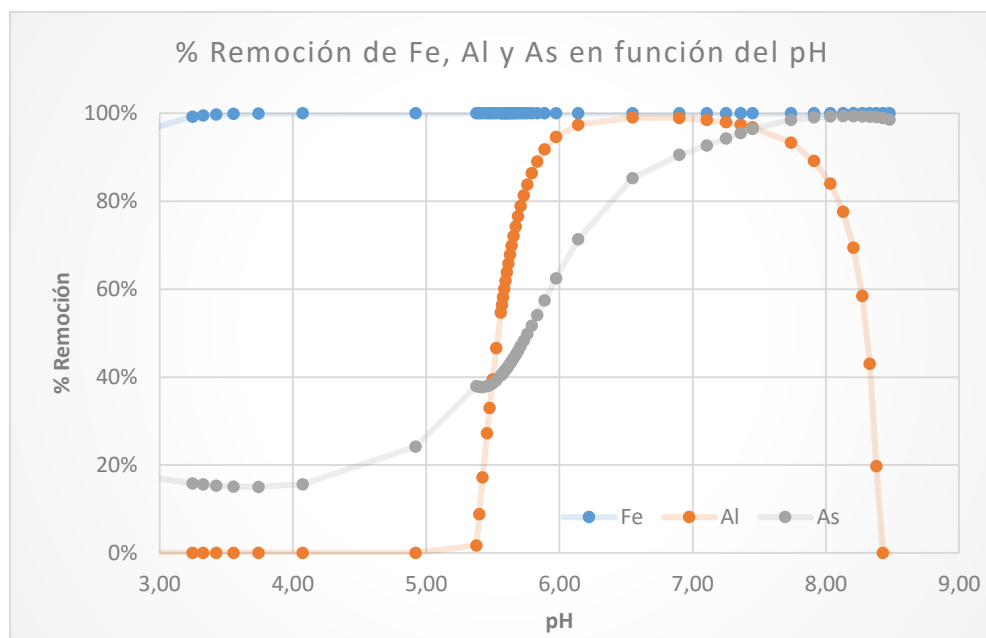


Figura 43. %Remoción de Fe, Al y As en función del pH de la confluencia, considerando Schwertmannita y $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Condiciones óptimas de remoción

Las condiciones consideradas óptimas para la remoción de arsénico, se muestran en las Tablas 11 y 12, evidenciando que en valores de pH entre 5,89 a 6,90 se alcanzan condiciones de remoción para arsénico desde 57,5% hasta un 90,5%. Los valores de mezcla para el río Azufre asociados son desde 6,3% hasta un 5,9%. Cabe destacar que a medida que se aumenta el pH de la solución sobre valores de 5,0, existe una ligera disminución de la cantidad de Schwertmannita y un aumento de la cantidad de hidróxido de aluminio precipitando. Además, aunque en cantidades menores, la remoción de sulfato disminuye a medida que aumenta la de arsénico. La Figura 44, muestra que, sobre el rango considerado óptimo, existe una drástica disminución del sulfato asociado a la Schwertmannita y un aumento del arsénico asociado a la misma fase mineral, lo cual puede explicar los grandes saltos cuantitativos en términos de remoción de arsénico. Además, la Figura 45, evidencia que, en términos de remoción absoluta en la confluencia, existe un valor máximo en términos de cantidad de arsénico removido en mg/L y éste se encuentra asociado a valores de 5,9% para el río Azufre o valores de pH de 6,9, lo cual puede estar explicado por la especiación del arsénico y la disminución en adsorción de sulfato con el consecuente aumento de adsorción de arsénico sobre Schwertmannita.

Tabla 11. Condiciones consideradas óptimas para la remoción de arsénico en la confluencia, considerando Schwertmannita y $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Condiciones solución		Remoción (%)				Sulfato	Fases precipitadas[mg/L]		
pH	% Azufre	Fe	Al	As	S(6)	SO_4^{2-} [mg/L]	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Schwert – mannita	Suma fases
5,89	6,3%	100,0%	91,8%	57,5%	0,23%	600,7	27,4	13,6	41,0
5,97	6,2%	100,0%	94,6%	62,5%	0,22%	598,8	27,9	13,4	41,3
6,14	6,1%	100,0%	97,4%	71,4%	0,20%	596,9	28,3	13,2	41,5
6,55	6,0%	100,0%	99,1%	85,3%	0,17%	595,1	28,6	13,1	41,7
6,90	5,9%	100,0%	98,9%	90,5%	0,16%	593,2	28,4	12,9	41,3

Tabla 12. Continuación condiciones óptimas, considerando Schwertmannita y $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Condiciones solución		Porcentajes de interés				%Remoción absoluta confluencia		
pH	% Azufre	As de hfo ¹⁶	S de hfo ¹⁷	As adsorbido en hfo ¹⁸	As adsorbido en Alx^{19}	Fe	Al	As
5,89	6,3%	8%	25%	99,84%	0,16%	25%	20%	15%
5,97	6,2%	8%	23%	99,87%	0,13%	25%	21%	17%
6,14	6,1%	10%	18%	99,91%	0,09%	25%	21%	19%
6,55	6,0%	11%	10%	99,96%	0,04%	25%	21%	22%
6,90	5,9%	12%	5%	99,98%	0,02%	24%	21%	23%

¹⁶ Se presenta como proporción molar del arsénico sorbido sobre los sitios de Schwertmannita precipitada.

¹⁷ Se presenta como proporción molar de sulfato sorbido sobre los sitios de Schwertmannita precipitada.

¹⁸ Corresponde al porcentaje del arsénico adsorbido por Schwertmannita sobre el total del arsénico removido.

¹⁹ Corresponde al porcentaje del arsénico adsorbido por $\text{Al}(\text{OH})_3$ sobre el total del arsénico removido.

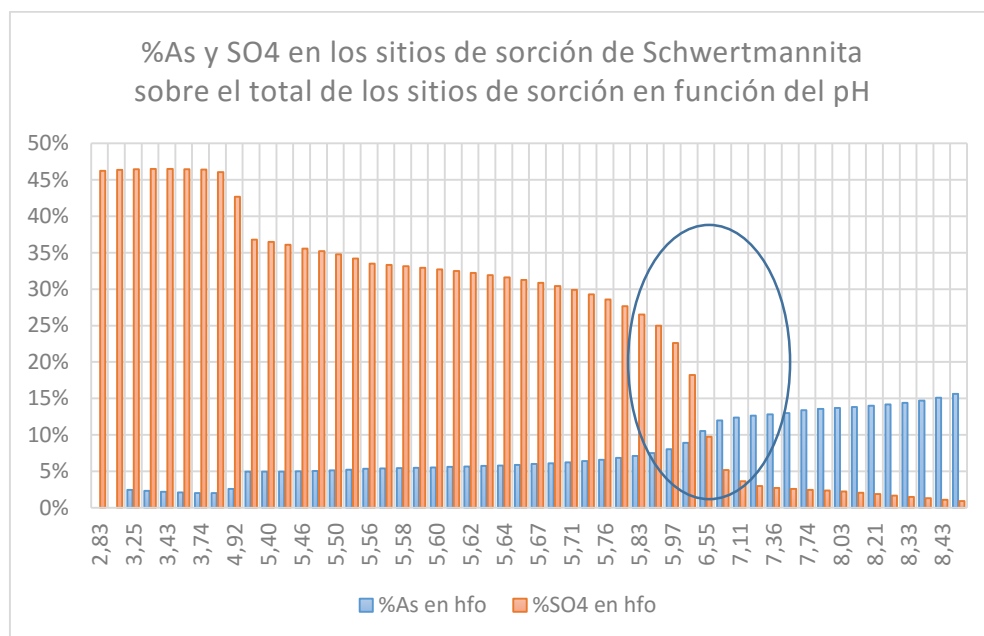


Figura 44. Cambios en la composición de arsénico y sulfato en las fases minerales de fierros como función del pH, considerando Schwertmannita y Al(OH)₃.

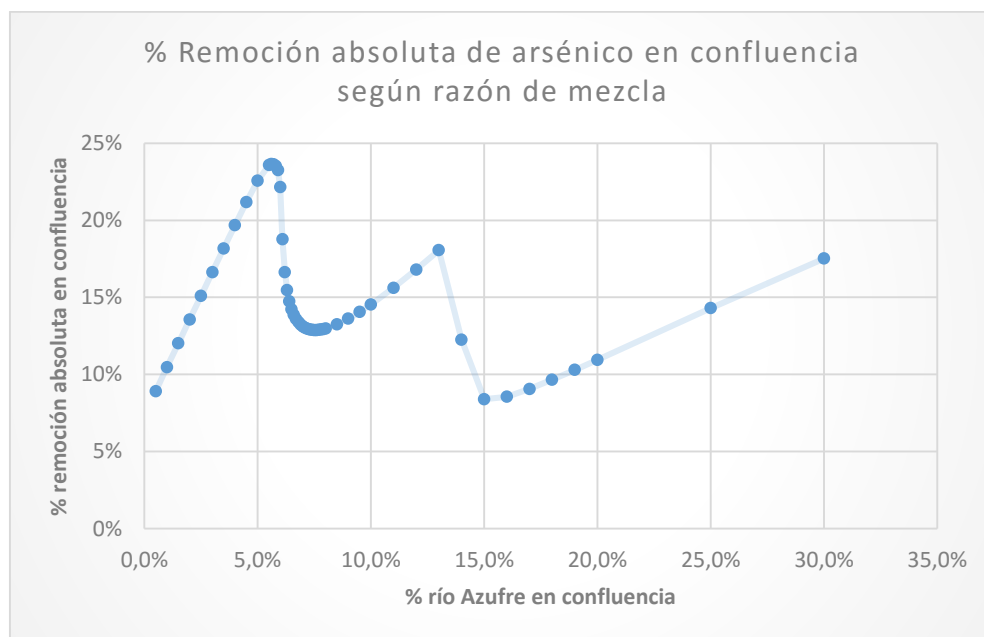


Figura 45. % Remoción absoluta de arsénico en función del % río Azufre en la confluencia, considerando Schwertmannita y Al(OH)₃.

5.1.4.4 Fases en equilibrio: $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ – Basaluminita

Remoción de hierro, aluminio y arsénico versus razón de mezcla y pH

Las Figuras 46 y 47, muestran la variación del porcentaje de remoción de cada uno de los elementos de interés con respecto al porcentaje del río Azufre en la confluencia, y con respecto al pH alcanzado en la misma respectivamente.

El hierro es altamente removido bajo condiciones de pH superiores a 3,5 lo cual está asociado a la precipitación de hidróxido de hierro amorfo y por su parte aluminio muestra remoción casi completa sobre un valor de pH 5,0, asociado a la formación de Basaluminita en el sistema. Por su parte, arsénico muestra una marcada alza en la remoción sobre valores de pH 6,3, asociado a valores del río Azufre menores a 6,5%.

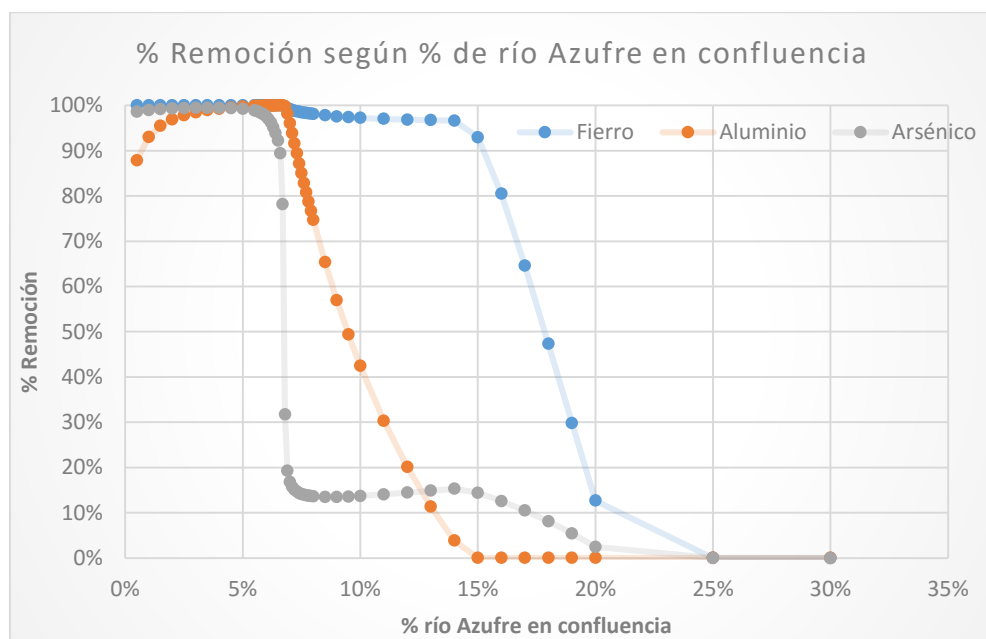


Figura 46. % Remoción de Fe, Al y As en función del porcentaje de río Azufre en la confluencia, considerando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y Basaluminita.

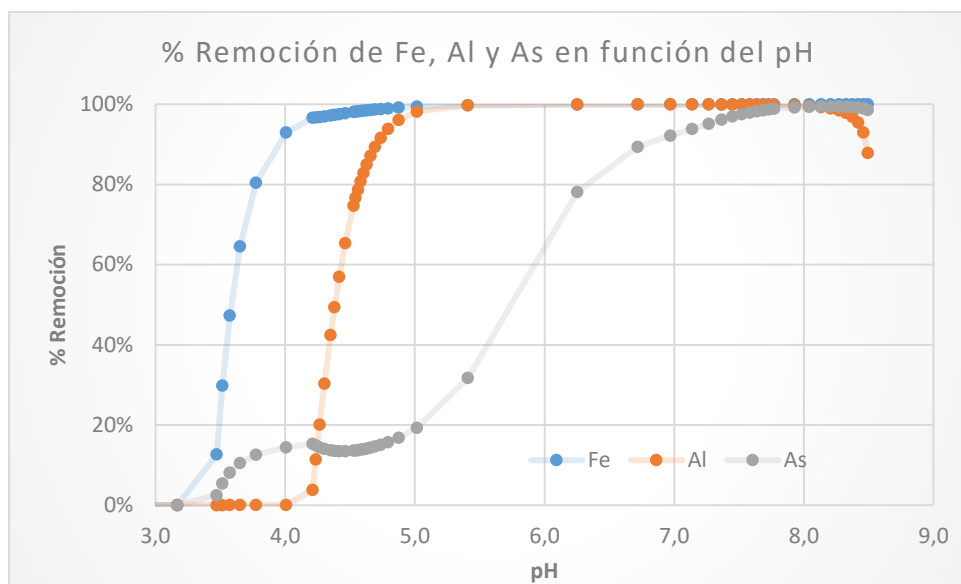


Figura 47. % Remoción de Fe, Al y As en función del pH de la confluencia, considerando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y Basaluminita.

Condiciones óptimas de remoción

Las condiciones consideradas óptimas para la remoción de arsénico, se muestran en las Tablas 13 y 14, evidenciando que en valores de pH entre 5,4 a 7,1 se alcanzan condiciones de remoción para arsénico desde 31% hasta un 94%. Los valores de mezcla para el río Azufre parten en 6,8% hasta un 6,4% en el cual se alcanzan condiciones óptimas de remoción en base a los criterios mencionados anteriormente. Al igual que casos anteriores, se observa disminución en la adsorción de sulfato y el consecuente incremento en la adsorción de arsénico explicando en parte el fuerte aumento en la remoción de éste último. Lo anterior se encuentra reflejado en la Figura 48, en la cual claramente se observa una drástica disminución del sulfato asociado a las fases de fierro bajo los valores de pH en los cuales aumenta la remoción de arsénico. Con respecto a la Figura 49, la remoción absoluta de arsénico muestra un valor peak de 26%, en el cual existe la máxima cantidad removida de arsénico total en mg/L asociada a un valor del río Azufre de 6,6%.

Tabla 13. Condiciones consideradas óptimas para remoción de arsénico con precipitación de Basaluminita y $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Condiciones solución		Remoción (%)				Sulfato	Fases precipitadas[mg/L]		
pH	% Azufre	Fe	Al	As	S(6)	SO ₄ -2 [mg/L]	Basaluminita	Fe(OH) ₃	Suma fases
5,4	6,8%	99,8%	99,79%	31,7%	2,1%	599,3	48,54	7,94	56,5
6,3	6,7%	99,8%	100,0%	78,1%	2,0%	598,1	47,97	7,86	55,8
6,7	6,6%	100,0%	100,0%	89,4%	1,9%	596,7	47,30	7,77	55,1
7,0	6,5%	100,0%	100,0%	92,2%	1,8%	595,1	46,62	7,68	54,3
7,1	6,4%	100,0%	100,0%	93,9%	1,8%	593,3	45,95	7,59	53,5

Tabla 14.Continuación condiciones óptimas, considerando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y Basaluminita.

Condiciones solución		Porcentajes de interés				%Remoción absoluta confluencia		
pH	% Azufre	As de hfo ²⁰	S de hfo ²¹	As adsorbido en hfo ²²	As adsorbido en Alx ²³	Fe	Al	As
5,4	6,8%	4%	38%	95,5%	4,5%	27%	24%	9%
6,3	6,7%	10%	16%	99,2%	0,8%	27%	23%	22%
6,7	6,6%	12%	7%	99,7%	0,3%	26%	23%	25%
7,0	6,5%	12%	5%	99,8%	0,2%	26%	23%	25%
7,1	6,4%	13%	4%	99,9%	0,1%	26%	22%	26%

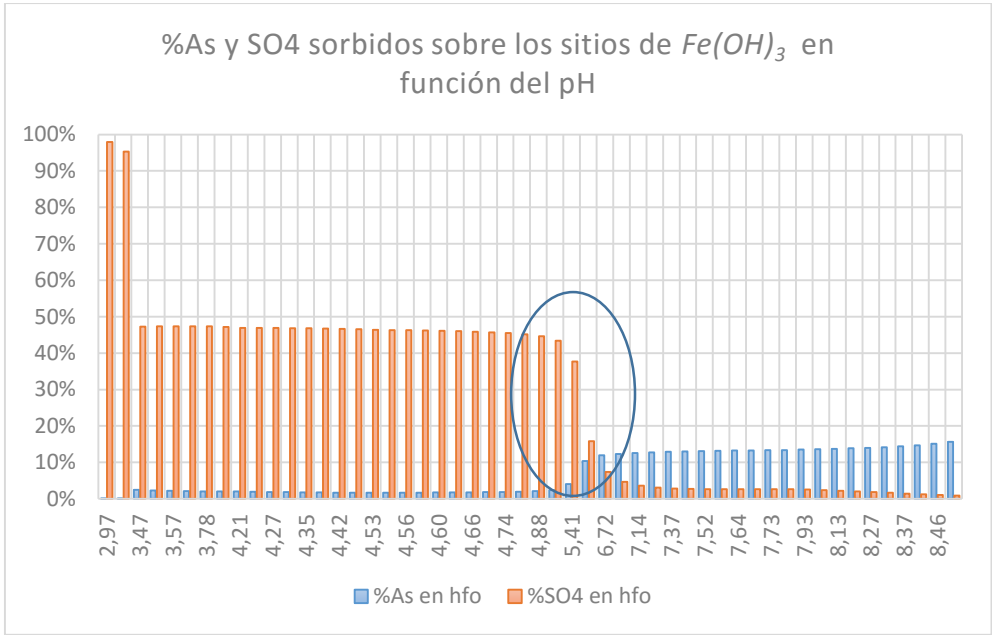


Figura 48. Cambios en la composición de arsénico y sulfato en las fases minerales de fierros como función del pH, considerando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y Basaluminita.

²⁰ Se presenta como proporción molar del arsénico sorbido sobre los sitios de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ precipitado.

²¹ Se presenta como proporción molar de sulfato sorbido sobre los sitios de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ precipitado.

²² Corresponde al porcentaje del arsénico adsorbido por $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sobre el total del arsénico removido.

²³ Corresponde al porcentaje del arsénico adsorbido por Basaluminita sobre el total del arsénico removido.

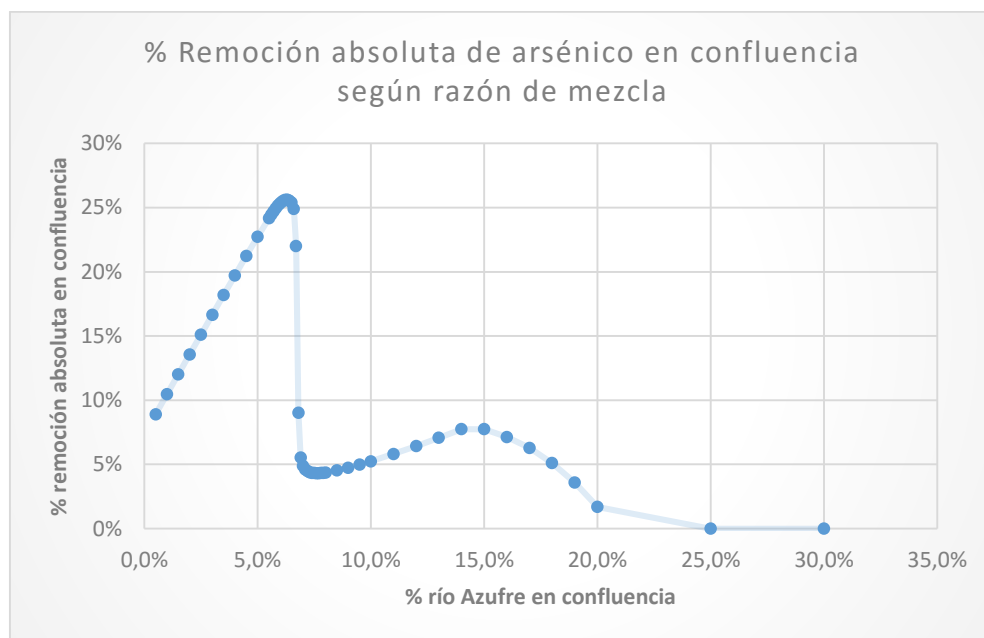


Figura 49. % Remoción absoluta de arsénico en función del % río Azufre en la confluencia, considerando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y Basaluminita.

5.1.5 Efectos del contenido de sulfatos sobre la remoción de arsénico

En base a ciertos estudios como el de Fukushi & Sverjensky, 2007, en esta etapa se analiza el efecto competitivo asociado al alto contenido de sulfato en solución. Para efectos de análisis, se utiliza la modelación estableciendo como fases minerales en equilibrio con la solución Schwertmannita y Basaluminita, lo que para efectos análisis no tiene relevancia en el efecto de sulfato. El siguiente gráfico (Figura 50) muestra el efecto de la concentración de sulfato en la remoción de arsénico.

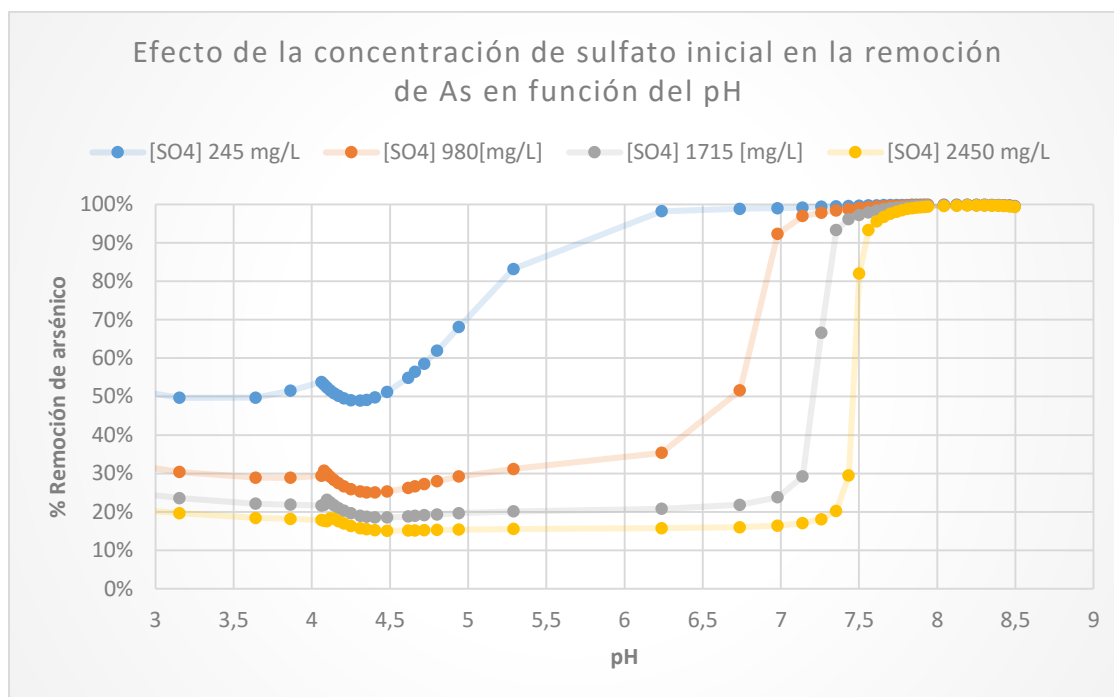


Figura 50. Efecto de la concentración de sulfato en la remoción de arsénico como función del pH.

Es interesante notar que la cantidad de sulfato presente tiene un efecto negativo en la remoción de arsénico, lo cual se encuentra bastante marcado bajo las concentraciones simuladas. A bajas concentraciones de sulfato (245 mg/L), altas remociones se logran a un menor pH, por lo que para realizar un tratamiento pasivo puede resultar más fácil. Por otro lado, a medida que aumenta la concentración de sulfato, altos pH en la solución han de ser alcanzados para lograr una remoción eficaz. Lo anterior puede deberse a la menor adsorción de sulfato al aumentar el pH (Fukushi & Sverjensky, 2007), tal como se muestra en la Figura 51.

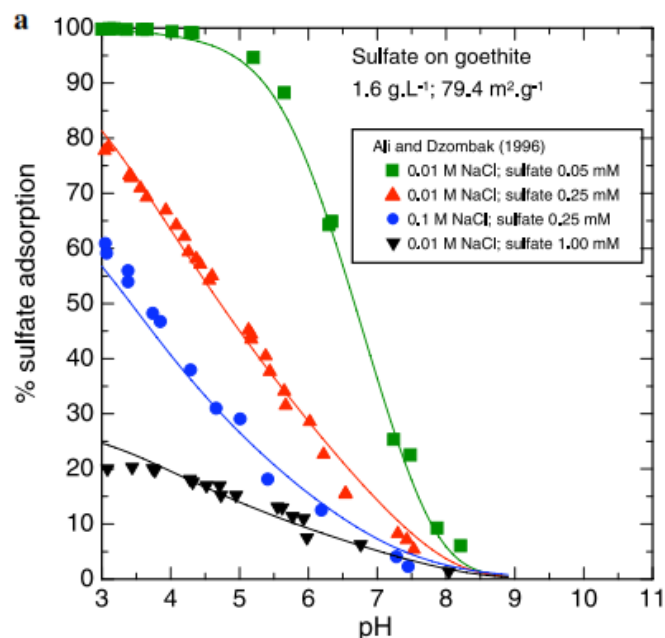


Figura 51. Disminución en el porcentaje de adsorción de sulfato en función del pH. Imagen obtenida desde Ali & Dzombak, 1996.

5.1.6 Discusión final resultados de modelación

Para cada uno de los pares de fases minerales simuladas, existen similares resultados en términos de remoción de hierro, aluminio y arsénico, variando levemente los puntos considerados óptimos para remoción de arsénico según las fases minerales precipitando. Se muestra además que el sulfato presente es uno de los parámetros más importantes que afecta la remoción de arsénico, lo cual se observa en cada uno de los casos simulados. Además, el efecto en la concentración de sulfato inicial es muy importante en la remoción de arsénico mostrando que, a bajas concentraciones de sulfato, existen remociones superiores al 50% en valores de pH 3,0, en cambio bajo condiciones de alto sulfato en solución, la remoción en pH 3,0, alcanza tan solo remociones del 20%, lo cual se observa en la Figura 50.

En todos los casos evaluados, las condiciones óptimas de remoción se encuentran entre valores de pH entre 5,3 y 7,2, por lo cual serán estos valores los considerados para evaluar el tratamiento pasivo recomendado a aplicar.

Con respecto a las fases de equilibrio que se consideran, fierro cuando se encuentra asociado a Schwertmannita, presenta condiciones de pH menores para alcanzar altos valores de remoción, a diferencia cuando se considera la fase amorfa de óxido de fierro. Lo anterior representa un patrón dentro de todo el rango de % de mezcla del río Azufre consideradas. Lo anterior se encuentra posiblemente asociado a que además que Schwertmannita comienza a aparecer bajo condiciones de alto sulfato en solución a valores bajo de pH, menores a 3,0, ésta fase presenta valores de sitios de adsorción mayores ya que por cada mol de Schwertmannita, existen 8 moles de fierro con los respectivos hidróxidos presentes, por lo que es mucho mayor en términos de área superficial específica.

Con respecto al caso que se considera tanto fierro como aluminio en su forma de Schwertmannita y Basaluminita respectivamente, éste presenta mayores valores de remoción que cualquier otro caso evaluado, ya que presenta mayor formación de fases minerales que adsorben en su estructura el arsénico en solución.

5.2 RESULTADOS FASE EXPERIMENTAL

Esta sección tiene por objetivo validar los resultados del modelo y complementar información con respecto a la remoción de los principales elementos de interés. Por otro lado, se intenta analizar los sólidos presentes asociados a la precipitación para obtener mayor información de las fases minerales a considerar para el modelo. Con este fin, se considera la preparación del drenaje ácido con las concentraciones del río Azufre y ajustar al pH bajo distintos valores, para analizar cómo se comporta la remoción de contaminantes bajo esos escenarios.

Esta sección cuenta con dos experiencias asociadas a distintas condiciones, la primera de ellas considera la filtración de las muestras luego de 24 horas de agitación constante, con el fin de acercarse a condiciones de equilibrio en el sistema y, por tanto, acercarse al modelo propuesto y en la segunda de ellas, se realizó el filtrado minutos posteriores de alcanzar el pH deseado, con el fin de considerar lo que ocurre en la remoción en condiciones de no equilibrio.

PRIMERA FASE EXPERIMENTAL

5.2.1 Curva de titulación

En base a referencias bibliográficas, en la Figura 52, se muestra que la tendencia de la curva de titulación es similar a la obtenida por Sánchez-España et al., 2011, la cual se muestra en la Figura 53, lo que hizo presumir la presencia de Schwertmannita y Basaluminita en la solución. Si bien el buffer de aluminio es mucho más marcado que el de fierro, éste puede deberse a la menor cantidad presente en la solución. Además, al momento de realizar el experimento se evidenció que existía tal buffer a ese pH en particular, al usar distintas concentraciones de NaOH y al ajustar pH para la prueba de sólidos, lo cual produjo repentinos cambios de pH al encontrarse próximos a la zona de salida del “buffer” (pH 3,4).

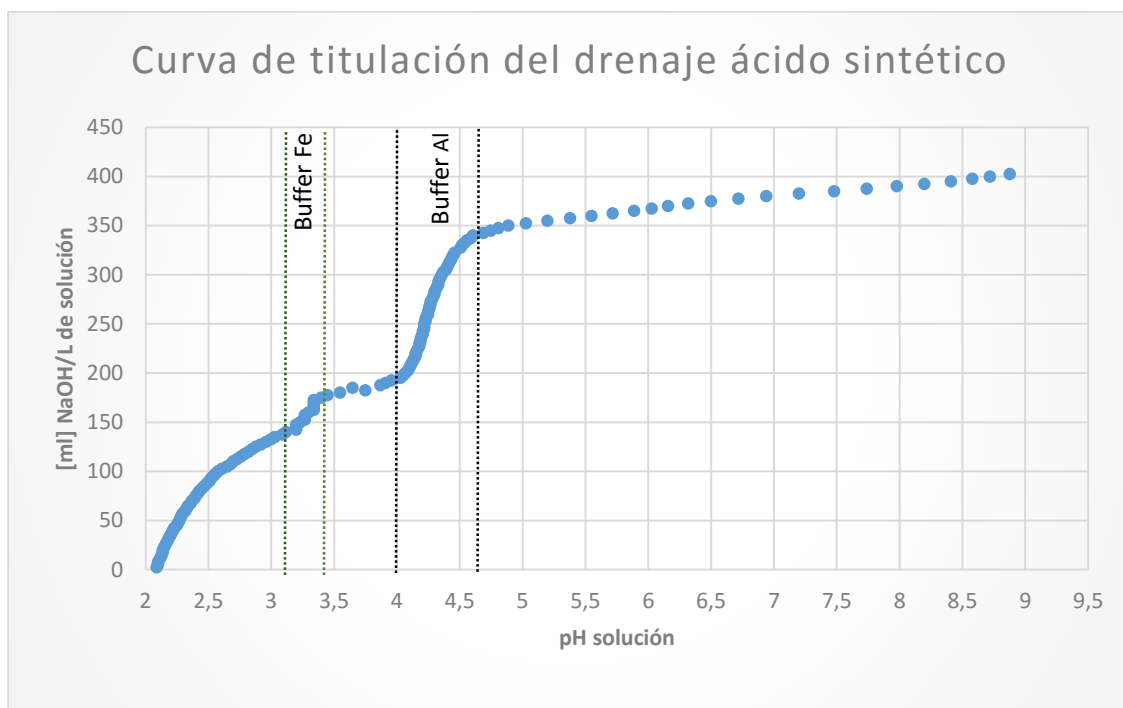


Figura 52. Curva de titulación de la solución preparada en laboratorio.

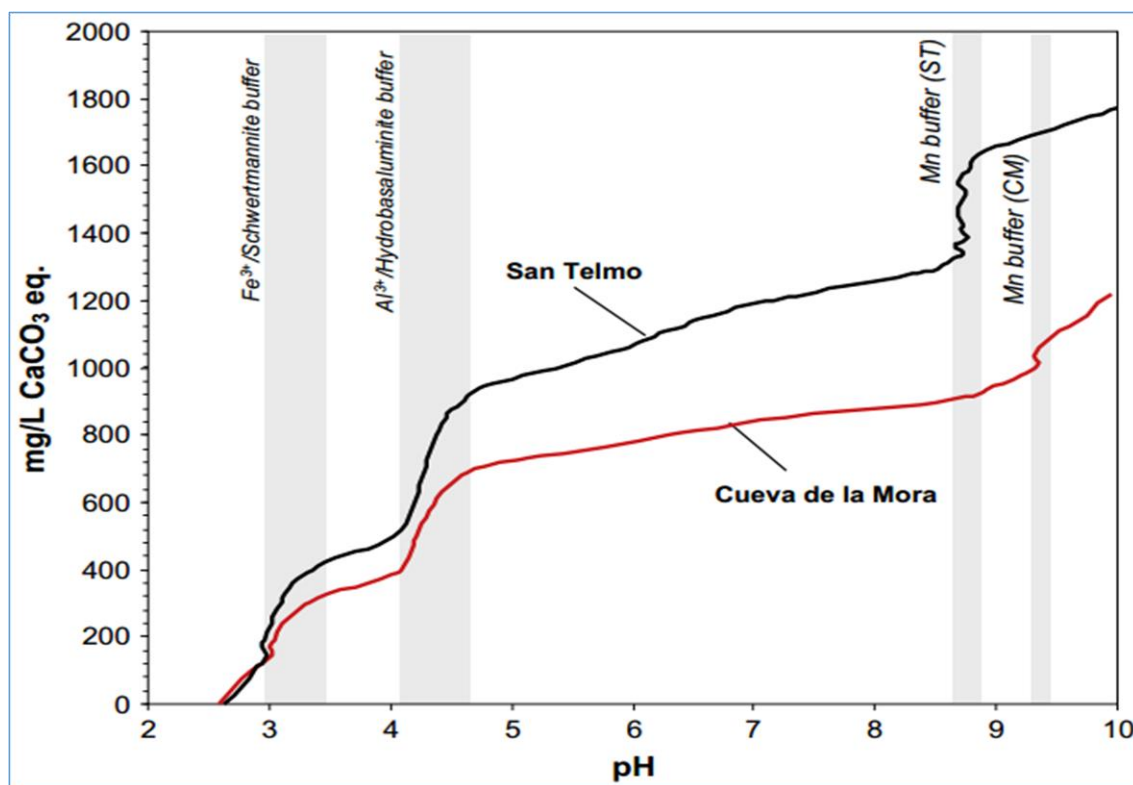


Figura 53. Curva de titulación mostrando zonas buffer para Schwertmannita e Hidrobasaluminite en estudio de Sanchez et al.,2011

Por otro lado, el hecho de utilizar estos datos en conjunto con los de concentración final en el agua filtrada, mostrada en la sección 5.2.3, nos entrega información relevante con respecto a que efectivamente la remoción de aluminio y fierro coincide con los valores “buffer” obtenidos en la curva de titulación. Cabe destacar que las condiciones en las cuales se presentan “buffer” descritos anteriormente, se encuentran asociados a la formación de fases oxidadas de fierro y aluminio debido a la liberación de iones H^+ que permiten neutralizar los iones OH^- añadidos.

5.2.2 Sólidos Suspendidos Totales

La cantidad de sólidos suspendidos en solución se muestra en la Figura 54 y revela que a medida que se incrementa el pH, aumenta la cantidad de sólidos presentes, atribuible a la formación de las fases minerales que como se evidencia en la curva de titulación (Figura 52) ocurren a valores de pH característicos entre 3,0-3,5 para fierro y entre 4,0-4,5 para aluminio.

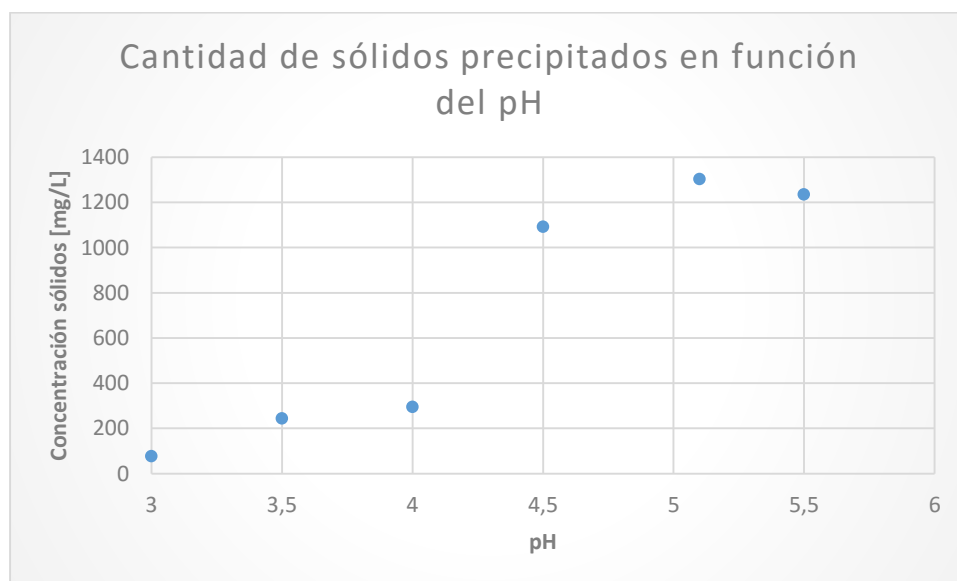


Figura 54. Concentración de sólidos totales vs pH. Fuente: Elaboración propia

Cabe destacar el cambio en las concentraciones principalmente entre pH 3 a 3,5 correspondiente a la formación de fases de fierro y al marcado cambio de concentración que ocurre entre pH 4 a 4,5 correspondiente a la formación de fases de aluminio. En la Figura 54, se observa un valor máximo en la cantidad de sólidos precipitados en valores cercanos a 5,0, sobre estos valores existe la disolución de las fases ya precipitadas

considerando el equilibrio, por lo cual se espera que la cantidad de sólidos disminuya sobre estos valores.

5.2.3 Análisis químico solución filtrada

Luego de analizar el agua filtrada y por tanto libre de sólidos, se evidencia una clara disminución de fierro, aluminio y arsénico disueltos, a medida que mayor cantidad de fases minerales se formaron a ese pH. Lo anterior nos indica que efectivamente hubo precipitación de sólidos en ciertos valores de pH característicos del buffer de cada una de las fases minerales precipitadas y éstos se encuentran relacionados a la remoción de arsénico en solución. A continuación, en la Tabla 15 se muestran los valores obtenidos:

Tabla 15. Concentraciones finales para Al, Fe y As a distintos valores de pH

pH	Al final [mg/L]	Fe final [mg/L]	As final [mg/L]	% Remoción As	% Remoción Al	% Remoción Fe
2,1	159,65	77,9	0,9	-	-	-
3	147,99	57,5	0,9	0,0	7,3	26,2
3,5	148,5	12,7	0,8	11,1	7,0	83,7
4	139,78	12,2	0,6	33,3	12,4	84,3
4,5	21,97	5,8	0,5	44,4	86,2	92,6
5,1	9,45	20,8	0,5	44,4	94,1	73,3
5,5	7,96	10	0,2	77,8	95,0	87,2

A continuación, en las Figuras 55, 56 y 57, se mostrará en términos gráficos el cambio de la concentración para los tres elementos de interés:

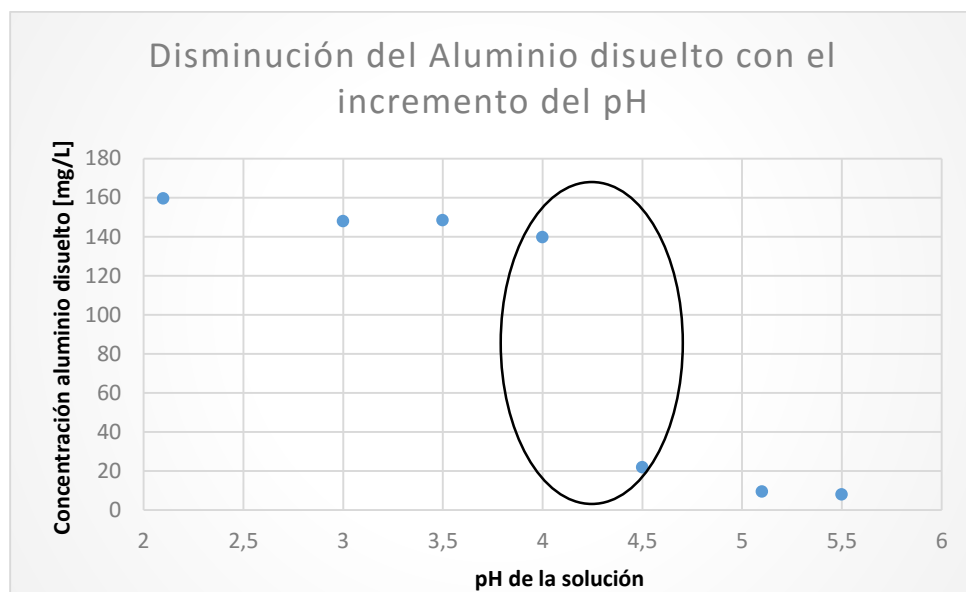


Figura 55. Concentración de aluminio en función del pH.

Se evidencia que gran parte del aluminio presente en solución, ha precipitado a un pH de 4,5 quedando en solución tan sólo un 14% aproximadamente, lo cual está asociado a la precipitación de óxidos de aluminio como puede ser $\text{Al}(\text{OH})_3$, Basaluminita, Hidrobasaluminita, Gibbsita, entre otros. Lo anterior tiene correspondencia con lo observado en la curva de titulación de la Figura 54, que muestra el buffer alcanzado entre valores de pH 4-4,5.

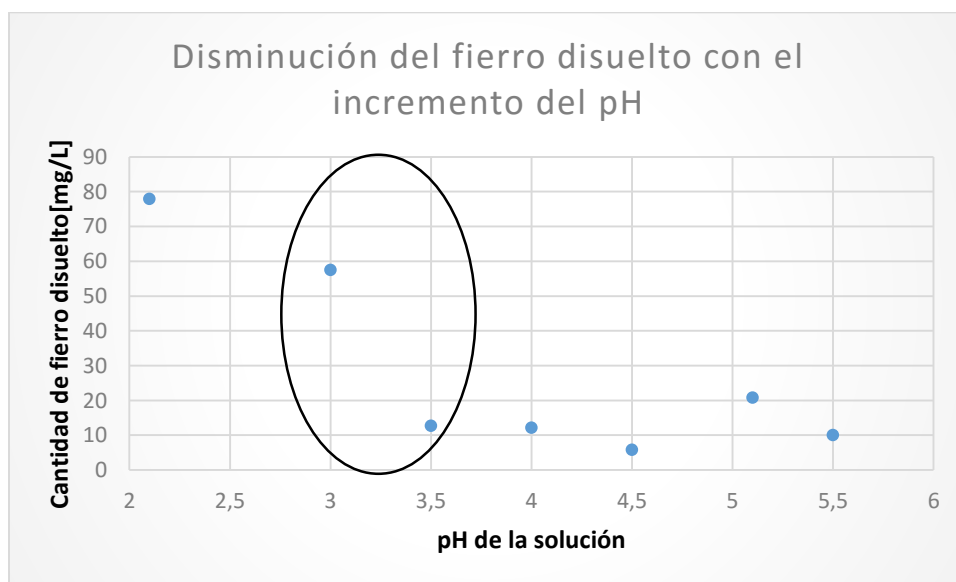


Figura 56. Concentración de hierro en función del pH.

Con respecto a la remoción de hierro, gran parte de éste es removido a un pH de 3,5, quedando en solución tan sólo un 16% aproximadamente. Lo anterior tiene relación a la precipitación de las fases minerales de hierro, lo cual está representado en la curva de titulación y mediante la evidencia experimental que en esos valores de pH se formaba una zona “buffer”, la cual es presumiblemente Schwertmannita, lo cual se analiza en la sección 5.2.4.

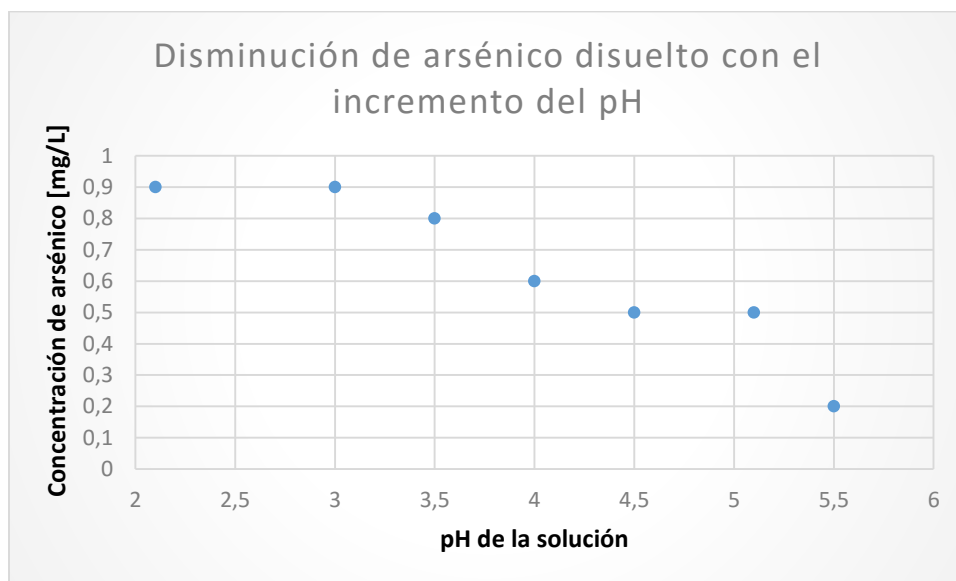


Figura 57. Disminución de la concentración de arsénico en función del pH.

Con respecto al arsénico, existe una constante disminución del mismo asociado a la adsorción sobre fases minerales de hierro y aluminio, además de los fenómenos físicos como la coprecipitación que pueden explicar el 78% de remoción a valores de pH 5,5. Se espera que, sobre estos valores de pH, aumente la remoción de arsénico hasta que se alcance el punto de potencial isoelectrónico, en el cual las superficies sobre las cuales se encuentra adsorbido, presenten una superficie cargada de valor negativo y se fomente la desorción. Lo anterior sucede sobre valores de pH 7,5 tanto para fases minerales de aluminio como de hierro.

En base a toda la información anterior, se puede concluir que los resultados experimentales concuerdan con lo esperado según bibliografía (Sánchez-España et al, 2011), ya que el hierro es fuertemente removido en un pH de 3-3,5 y el aluminio presenta una fuerte

remoción en el rango de pH 4-4,5. Además la remoción de arsénico fue siempre creciente coincidiendo con la mayor cantidad de fases minerales precipitadas.

5.2.4 Análisis de sólidos mediante técnicas de Absorción de Radiación Infrarroja(FTIR) y Difracción de rayos X (XRD)

Con el fin de obtener una mejor comprensión de las fases minerales precipitadas y así mejorar el modelo realizado al considerar fases concretas para establecer equilibrio con la solución, se analizan los precipitados obtenidos a valores de pH 3,5 y 5,5.

5.2.4.1 Absorción de Radiación Infrarroja (FTIR)

Mediante esta técnica emisión de radiación infrarroja y posterior absorción por los compuestos presentes, es posible generar un espectro de absorción como los mostrados en las Figuras 58 y 59. El movimiento de los diversos compuestos en realidad corresponde a una vibración que da lugar a la emisión de energía medida en longitud de onda o números de onda, por lo tanto, mediante este análisis y con ayuda de bibliografía, es posible conocer los compuestos que emitan energía sobre los rangos estudiados.

- **Análisis sólidos pH 3,5**

La Figura 58, muestra el espectro de absorción obtenido sobre un rango entre 500 y 4500 $[\text{cm}^{-1}]$. El eje vertical muestra el porcentaje de Transmitancia (T), vale decir, la fracción de la radiación incidente transmitida por la solución, en este caso, los sólidos preparados a un pH de 3,5. Por otro lado, el eje horizontal muestra el número de onda en unidades de $[\text{cm}^{-1}]$.

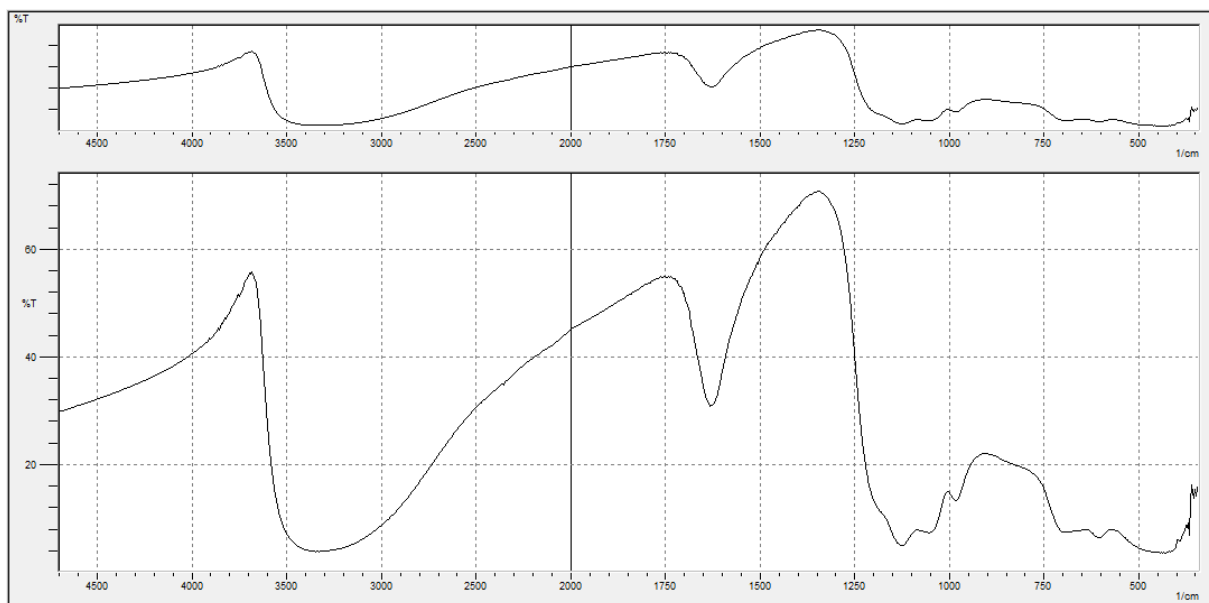


Figura 58. Espectro IR, sólidos pH 3,5.

Al observar este espectro de forma más detallada, se contrastan algunos puntos de interés con el estudio de Bigham et al., publicado en 1994. En la Figura 59, se muestra el espectro infrarrojo asociado a la Schwertmannita.

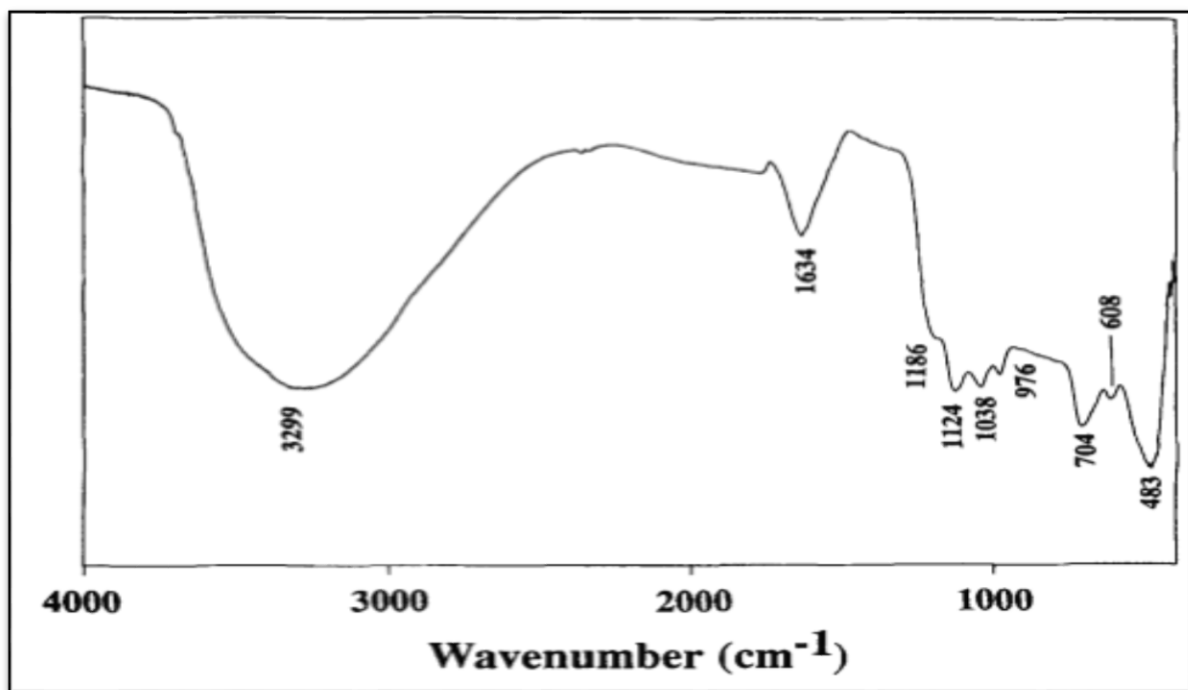


Figura 59. Espectro IR para Schwertmannita. Obtenido de Bighman et al., 1994.

En la anterior Figura, se muestran algunos valores de interés. En primer lugar, se muestra el peak asociado a un número de onda de 3299[cm⁻¹]. Si se hace un acercamiento al valor obtenido en el espectro a pH 3.0, se puede observar un valor cercano a 3300[cm⁻¹], tal como lo muestra la Figura 60.

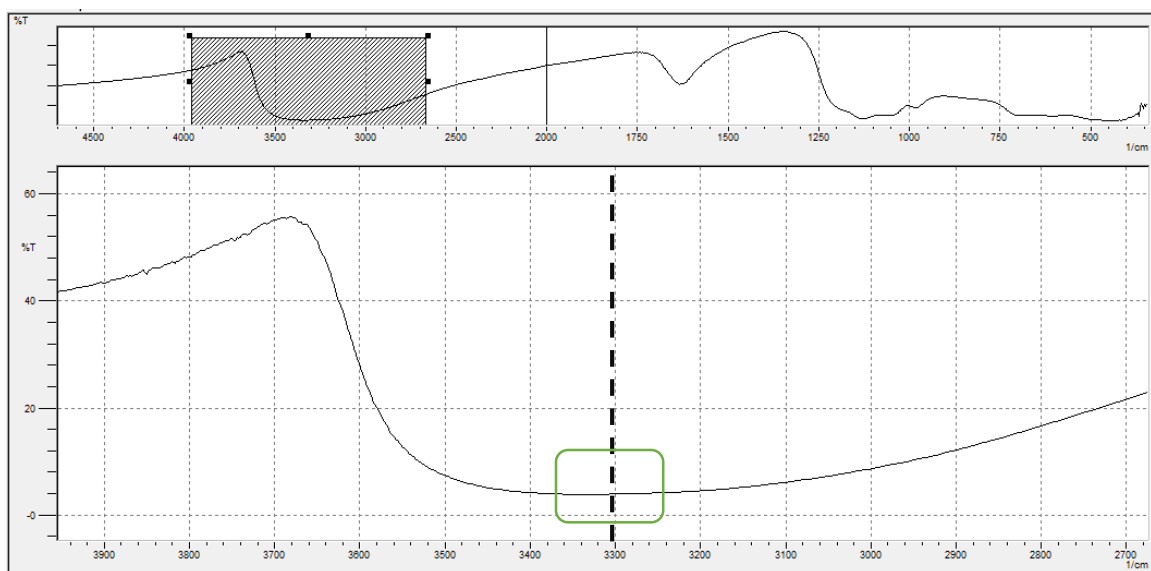


Figura 60. Acercamiento espectro IR en valores de 2700-3900 cm⁻¹ a pH 3,5.

Este valor se encuentra asociado a bandas de estiramiento O-H, el cual se caracteriza por un amplio peak centrado en 3300 [cm⁻¹] (Bigham et al., 1994).

Con respecto al segundo peak mostrado en la Figura 59, correspondiente al de 1634[cm⁻¹], la Figura 61 muestra el valor asociado a la muestra sólida a pH 3,5. Este peak se encuentra asociado a la deformación de la molécula de agua H₂O (Bigham et al., 1994) y se encuentra en valores próximos a 1634 [cm⁻¹].

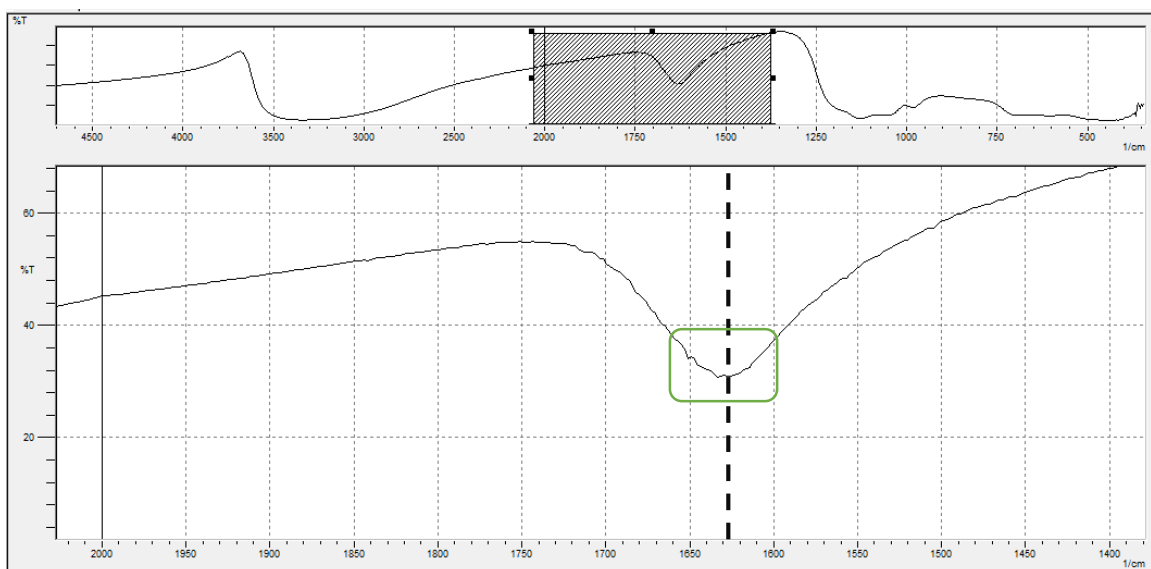


Figura 61. Acercamiento espectro IR en valores de 1400-2000 cm^{-1} a pH 3,5

Por otro lado, el estudio de Bigham et al., muestra que bandas intensas en 1186, 1124 y 1039 reflejan una fuerte separación del $\nu_3(\text{SO}_4)$ fundamental debido a la formación de una unión de complejo bidentado entre SO_4 y Fe. Este complejo puede resultar desde el cambio de grupos OH por grupos SO_4 en la superficie mineral a través de un intercambio de ligandos o por la formación de uniones dentro de la estructura durante la nucleación y subsecuente crecimiento del cristal. Lo anterior se puede observar en la Figura 62. Es importante notar que según el espectro original (Figura 59), el peak asociado a 1186 cm^{-1} no es tan marcado, siendo de una forma similar al mostrado en la Figura 62.

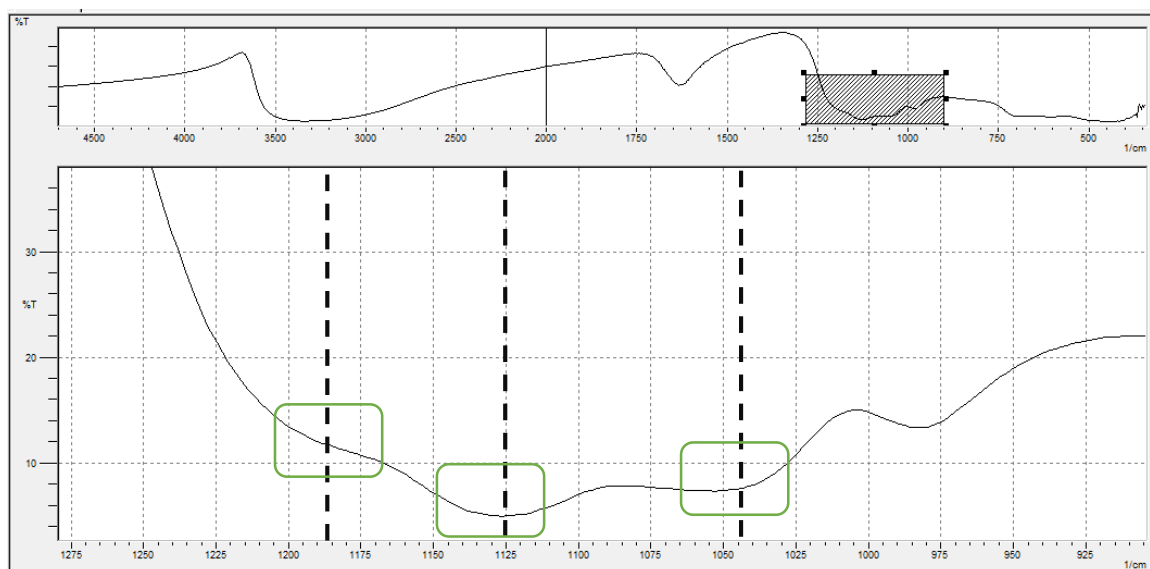


Figura 62. Acercamiento espectro IR en valores de 900- 1250 cm^{-1} a pH 3,5

Por otro lado, los peaks correspondientes a las bandas de 976 y 607 cm^{-1} pueden ser asignados a $\nu_1(\text{SO}_4)$ y $\nu_4(\text{SO}_4)$ respectivamente y dan cuenta de la presencia de SO_4 estructural. Con respecto al peak en 704, este se encuentra asociado al estiramiento Fe-O, (Bigham et al., 1994). Lo anterior se puede observar en la Figura 63.

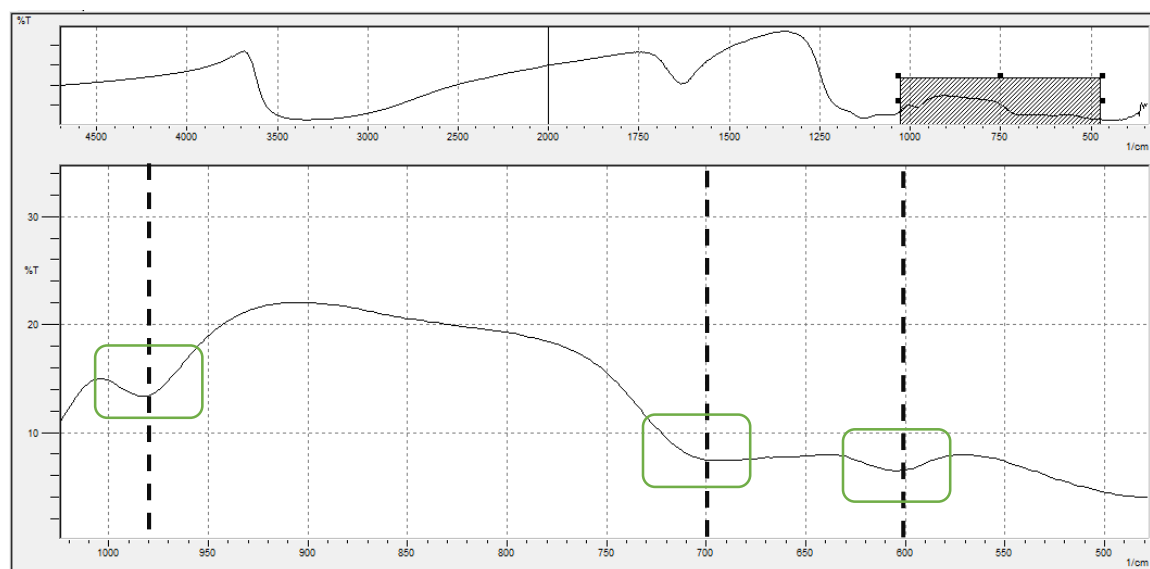


Figura 63. Acercamiento espectro IR en valores de 500-1000 cm^{-1} a pH 3,5

En base al espectro obtenido y a referencias bibliográficas (Bigham et al., 1994), es posible establecer que posiblemente el sólido formado corresponde a Schwertmannita considerando condiciones de pH 3,5.

Análisis sólidos pH 5,5

Al igual que el caso anterior, la Figura 64, muestra el espectro de absorción para los sólidos preparados a un pH de 5,5.

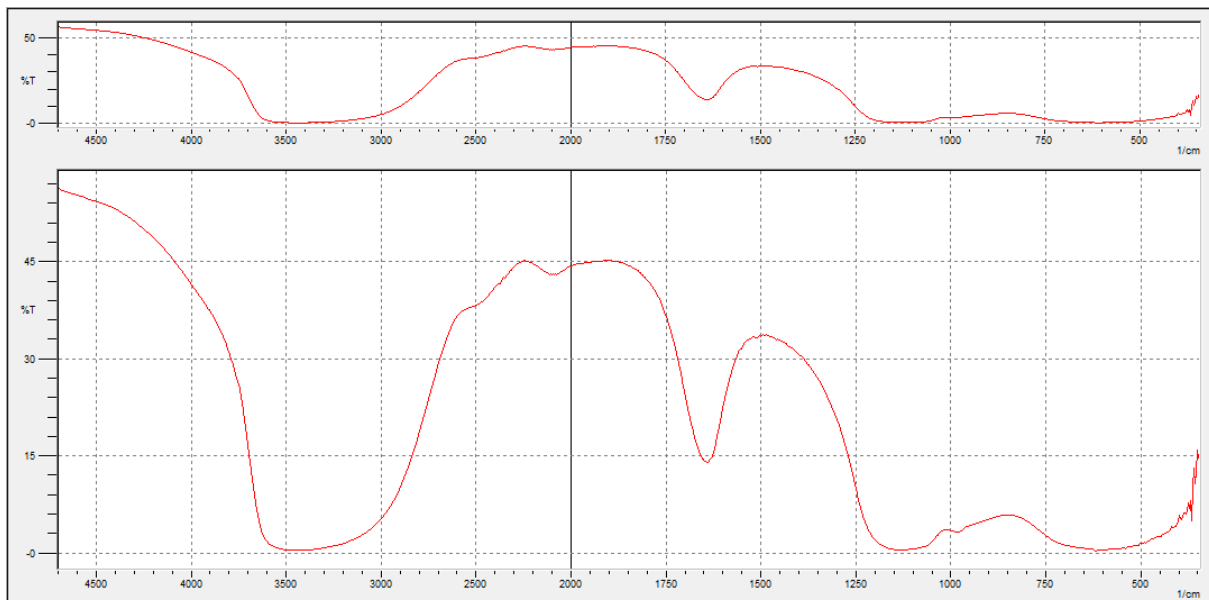


Figura 64. Espectro IR, sólidos preparados a pH 5,5

Comparado con los sólidos obtenidos a pH 3,0, este espectro no es tan claro con respecto a la posible formación de fases de aluminio, aunque existen los peaks descritos en la sección anterior, cercanos a 3400, 1625, 1180 [cm^{-1}], los cuales están asociados a óxidos e hidróxidos. Por lo tanto, no es posible establecer claramente la correspondencia con enlaces de aluminio ya que, al ser éstos pequeños, pueden ser confundidos con ruido.

5.2.4.2 Difracción de Rayos X (XRD)

Los resultados de esta sección no detectan la presencia de Schwertmannita y Basaluminita, debido a la presencia de diversas fases amorfas y pese al hecho que los resultados del FTIR sugieren la presencia de Schwertmannita.

SEGUNDA FASE EXPERIMENTAL

5.2.5 Precipitación de fases minerales reflejado en la formación de sólidos suspendidos totales

Tal como se muestra en la Figura 65, la cantidad de sólidos precipitados presenta un valor máximo en valor de pH 5,0, al igual que ocurre con la primera fase de experimentación. Lo anterior representa la precipitación en primer lugar óxidos de hierro, posiblemente Schwertmannita como en el caso anterior asociado a valores de pH sobre 3,0 y posteriormente la precipitación de las fases de aluminio alcanzando un valor máximo de 1690 mg/L a pH 5,0. Posterior a ese valor de pH se observa una variabilidad en la cantidad precipitada y puede estar asociada a la disolución de las fases minerales hasta alcanzar equilibrio.

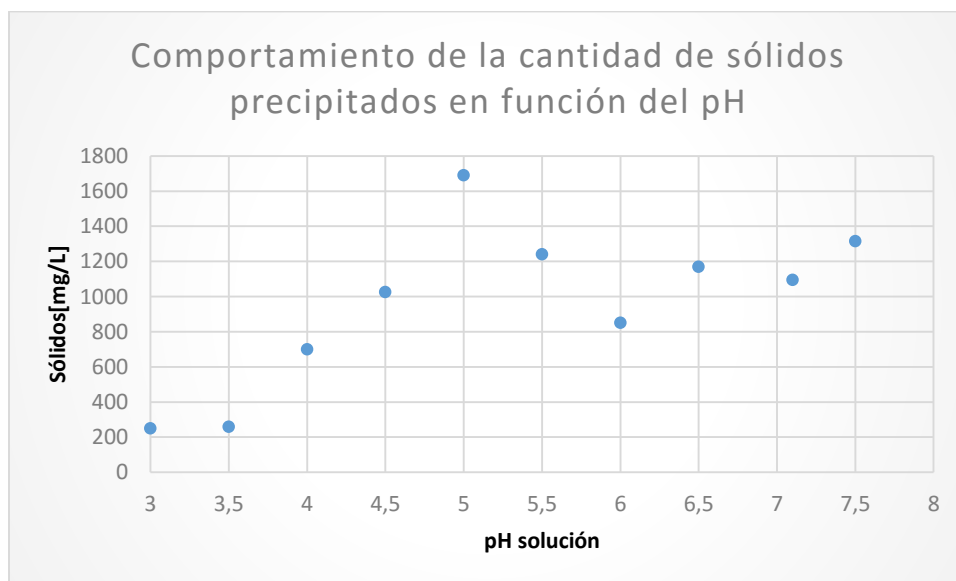


Figura 65. Cantidad de sólidos precipitados en función del pH

5.2.6 Remoción de contaminantes en función del pH

Tal como en la primera fase experimental, en la Figura 66, se observa que las cantidades removidas de arsénico son altas a valores bajos de pH, lo cual se diferencia de la fase de modelación debido posiblemente al efecto de los fenómenos físicos presentes en el sistema,

entre los cuales la coprecipitación puede ser muy importante y no está evaluada en el modelo.

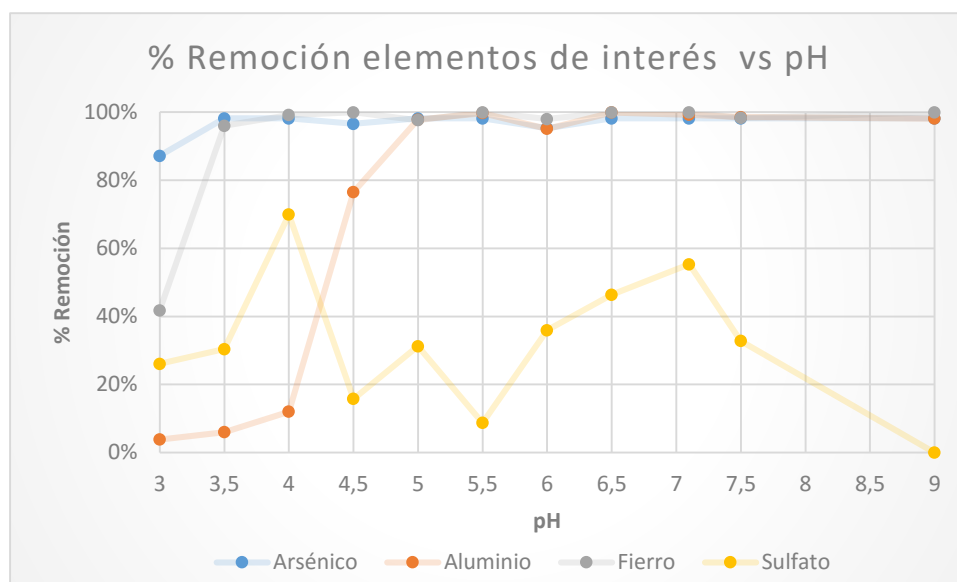


Figura 66. % Remoción de los diferentes elementos de interés en función del pH

Se observan remociones sobre un 87% para el arsénico sobre valores de pH 3,0, mientras que el fierro presenta alta remoción sobre un valor de pH 3,5 debido a la precipitación de las fases minerales de fierro, alcanzando remoción casi absoluta sobre valores superiores. Por su parte, para el aluminio, se tiene el mismo patrón, a valores de pH superiores a 4,0, alcanzando casi remoción absoluta sobre pH 5,0, asociado justamente a la formación de oxi-hidróxidos de aluminio. Por su parte sulfato no presenta un patrón definido, ya que presenta oscilaciones dentro del rango estudiado, aunque la remoción de sulfato resulta ser particularmente alta y mayor a los valores esperados en teoría y según los resultados de la modelación. Estos valores oscilan con un promedio cercano al 30% de remoción.

5.3 COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS DEL MODELO Y LA FASE EXPERIMENTAL

Hasta este momento, los resultados del modelo no son totalmente comparables con los resultados experimentales debido principalmente a:

- El modelo considera distintas razones de mezcla y en cada razón de mezcla analiza la remoción de arsénico y la formación de fases minerales entre otras cosas. En el caso experimental, se prepara una solución ácida asociada a las condiciones del río Azufre y en base a ello se analiza la remoción de arsénico y la formación de sólidos suspendidos totales. En caso de querer comparar ambas fases, sería necesario preparar experimentalmente una razón de mezcla para cada una de las razones de mezcla establecidas en el modelo y luego ajustar a los valores de pH alcanzados.
- El modelo no considera los fenómenos físicos como la coprecipitación que puede estar afectando la remoción de arsénico en gran medida. Lo anterior, no hace comparables los resultados desde el punto de vista de porcentaje de remoción ya que el modelo al sólo considerar los fenómenos de adsorción siempre tendrá menor valores de remoción asociadas. Además, no tenemos cómo analizar qué porcentaje corresponde a coprecipitación y qué porcentaje a adsorción, lo cual dificulta analizar este parámetro.

Sin embargo y con el fin de comparar los resultados del modelo con la fase experimental, se realiza el siguiente análisis con respecto a una variable que sí permite comparación, como lo es la formación de fases minerales. Para ello se utilizan los resultados obtenidos de la segunda fase experimental y se comparan con los obtenidos de la modelación que se explica a continuación.

Utilizando PHREEQC se modela el sistema utilizando tan sólo las condiciones del río Azufre y considerando equilibrio con Schwertmannita, Basaluminita, CO_2 y O_2 . Al igual que la fase experimental, se agrega NaOH para ajustar el pH a cada uno de los valores deseados. Para ello se utiliza el Keyword REACTION y se agregan 0,035 moles en 1000 pasos, vale decir, se agregan cada 0,000035 moles en cada paso. Se utilizó esa cantidad de pasos con el fin de determinar sobre todo el rango de pH lo que ocurre con la formación de

fases minerales, recordando que existen ciertos valores buffers en los cuales el pH se mantiene durante varias simulaciones y posteriormente crece rápidamente en caso de considerar pocos pasos, por lo que algunos valores de pH no se mostraban.

El ingreso de lo anterior se muestra a continuación:

```
REACTION 1
NaOH      1
0.035 moles in 1000 steps

END
```

En este caso el número que acompaña a NaOH es un valor por defecto y se asocia con la cantidad estequiométrica relativa en caso de agregar otros reactivos.

Con los datos recogidos de la modelación, se realiza la curva de sólidos suspendidos totales en función del pH. La Figura 67 muestra los resultados asociados a la fase experimental, mientras que la Figura 68 muestra los resultados de la modelación.

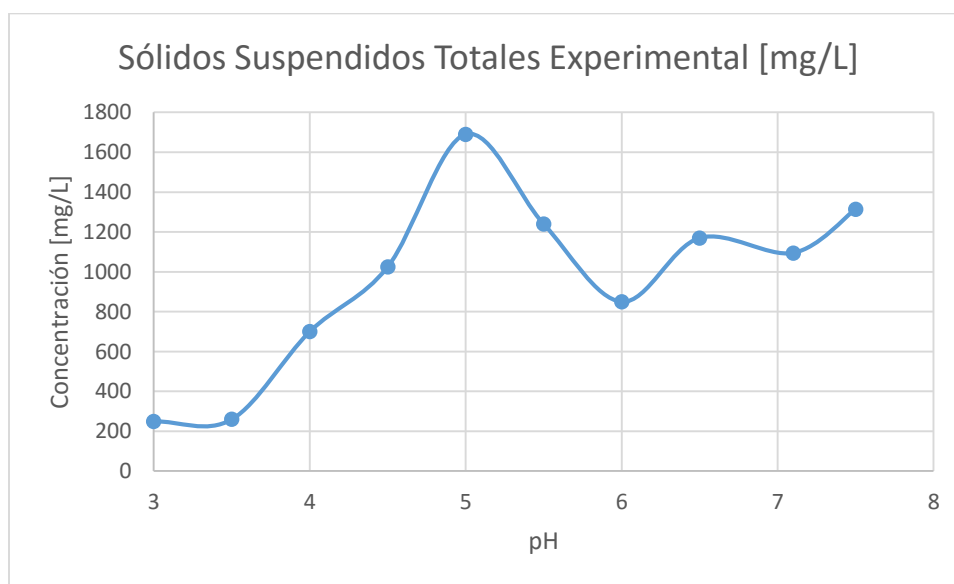


Figura 67. Sólidos suspendidos totales experimentales [mg/L] en función del pH.

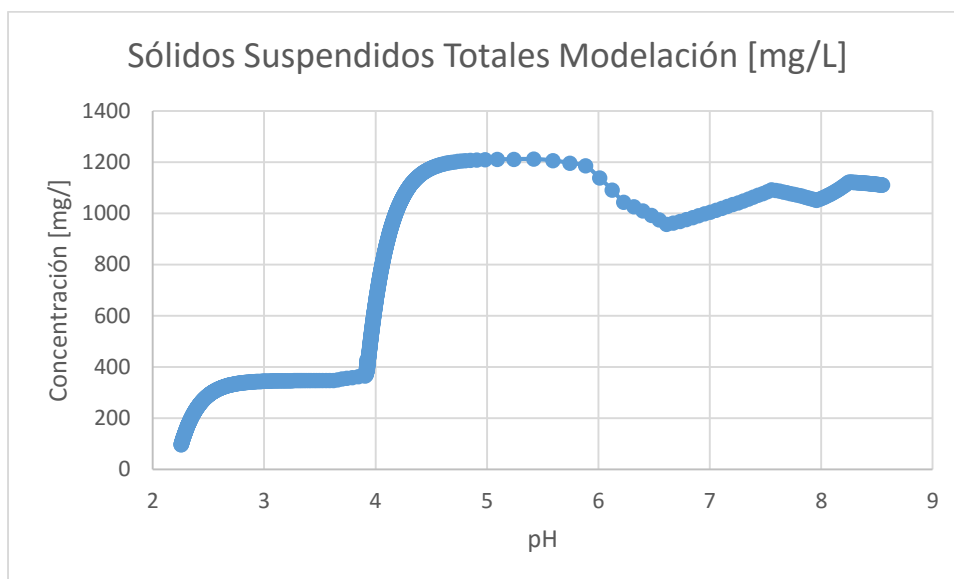


Figura 68. Sólidos suspendidos totales modelación [mg/L] en función del pH.

Se puede observar que ambas curvas al ser comparables muestran tendencias similares. Por un lado, se muestra que, a valores bajos de pH, existe la formación de Schwertmannita tanto en la modelación como en la fase experimental. En la modelación se muestra que hasta valores de pH 3,0 existe la formación de este mineral alcanzando valores cercanos a 400 mg/L, en cambio en la fase experimental el pH considerado comienza en 3,0 con una concentración cercana a 200 mg/L. Luego, sobre valores de pH 4,0 en la fase de modelación muestra un gran incremento en la concentración asociado a la formación de fases minerales de aluminio, alcanzando un valor máximo de 1211 mg/L sobre valores cercanos a pH 5,5, mientras que la fase experimental también presenta un brusco aumento en la cantidad hasta alcanzar un valor máximo de 1690 mg/L sobre un valor de pH 5,0. Posterior a ese valor máximo, tanto en la modelación como la fase experimental muestran oscilaciones cercanas al valor máximo, lo cual puede deberse a la disolución de las fases presentes.

5.4 TRATAMIENTO PASIVO RECOMENDADO EN BASE A LA MODELACIÓN Y TRABAJO EXPERIMENTAL

5.4.1 Modelación final asociada a la confluencia de estudio

En base a los resultados observados tanto de la modelación inicial como las dos fases de la parte experimental, se realiza una modelación final asociada a la confluencia de estudio, que sea representativa de las condiciones de estudio y es la que se utilizará para los efectos del reencauce de los ríos.

Con este fin, y según los resultados del FTIR, se propone que **Schwertmannita** es la fase mineral de hierro presente en la solución y posiblemente **Basaluminita** está acompañado en el caso de aluminio. Por esta razón se evalúa realizar el reencauce de los ríos para que se ajusten lo más posible a estas fases minerales en equilibrio. Cabe recordar, además, que la modelación final asociada no considera los efectos asociados a los fenómenos físicos que allí ocurren, por lo cual siempre presentarán los valores mínimos de remoción y los resultados esperados de forma real, serían siempre más optimistas que los considerados en la modelación final.

Las condiciones propuestas como óptimas según la modelación para el caso de Schwertmannita y Basaluminita en equilibrio y en base a la sección 5.1.4.2, están entre un rango de valores de pH entre 5,3 hasta 7,2, correspondientes a % del río Azufre entre 6,4% hasta 6,8%. Por otro lado, según las fases experimentales, evaluada en la sección 5.2, se muestra que sobre valores de pH 5,0 se alcanzan los mayores valores de remoción asociados a valores de cantidad de sólidos máximos, lo que indica que los fenómenos físicos implicados son importantes. Tanto en la primera como en la segunda fase experimental, se evidenció la mayor cantidad de sólidos en un valor de pH 5,0, por lo cual y atendiendo a la importancia de los fenómenos como la coprecipitación, se espera alcanzar condiciones similares para plantear el reencauce de los ríos.

5.4.2 Modelación del reencauce del río Azufre para aumentar la remoción de arsénico

Con el fin de aumentar la remoción de arsénico, se propone modelar el sistema reencauzando el río Azufre para conseguir condiciones más propicias para la remoción. Para ello se supone que en cada confluencia realizada todo lo que precipita es eliminado de la solución a través de sedimentación, por lo cual la solución resultante se modela para la generación de otra confluencia.

Para lo anterior, se analiza un caso particular, debido a que en la confluencia los caudales de ambos ríos son muy variables y dependiendo de estas razones de mezclas, los reencauces planteados deben ser variables. En este caso, se consideran las condiciones cercanas a los promedios asociados a las épocas secas, en que el río Azufre posee un caudal de 100 L/s y por su parte, el río Caracarani 350 L/s. Cabe que mencionar que, si bien se alcanzan condiciones de mayores flujos durante el año, éstos ocurren en el denominado invierno boliviano y se encuentran asociadas a arrastre de material, por lo que se aleja de los alcances del trabajo.

En el caso estudiado y sólo considerando la mezcla entre ambos ríos (100 L/s del Azufre y 350 L/s del Caracarani), existirían en solución 508 [ug/L] de arsénico y un valor de pH de 3,1, lo cual impediría la formación de fases oxidadas de aluminio y posiblemente se formen bajas cantidades de óxidos de hierro, por lo cual la remoción sería casi mínima. De hecho, según la modelación, el arsénico total en solución luego de la mezcla y las reacciones de adsorción, es de 440 [ug/L], lo cual no cumple de ninguna forma la norma de riego vigente. Con respecto al hierro presente, en caso de no existir recirculación, se esperaría una cantidad de 11,6 [mg/L], en cambio, para aluminio, la cantidad esperada corresponde a 35,4 [mg/L].

Según las condiciones evaluadas anteriormente, se proponen dos sistemas de reencauce en base a la confluencia inicial con 100 L/s del río Azufre y 350 L/s del río Caracarani. Cabe destacar que ambas opciones cumplen la normativa de agua para riego vigente descrita en la NCh 1333 y se presentan con fines de comparación.

5.4.2.1 Tratamiento pasivo recomendado utilizando 4 reencauces

Se plantea realizar 4 reencauces con el fin de disminuir la cantidad de arsénico en la confluencia inicial. La elección de los flujos asociados a cada reencauce del río Azufre, responde a los valores de pH alcanzados en la solución final y a criterio que la razón de mezcla Azufre/Caracarani se encuentre entre 0,05 y 0,07, con el fin de utilizar información obtenida de la cinética (Guerra et al., 2016) y que la modelación realizada tenga validez.

En Anexo 7, se muestra el código utilizado para el tratamiento pasivo realizado, el cual se encuentra asociado a las fases de Schwertmannita y Basaluminita determinadas en etapas anteriores.

Los principales resultados obtenidos en cada uno de los reencauces, se muestran a continuación en la Tabla 16:

Tabla 16. Principales resultados asociado a la modelación de la formación de 4 mini confluencias.

Confluencia	Caudal Azufre [L]	Razón Azufre/Caracarani	pH	Fe [mg/L]	Al [mg/L]	As [ug/L]
1	22	0,06	7,6	7,3,E-06	8,0,E-03	9,4
2	24	0,06	4,6	5,0,E-04	2,3,E+00	43,4
3	25	0,06	4,2	1,4,E-03	3,0,E+00	52,4
4	29	0,07	4,1	1,7,E-03	3,2,E+00	54,9

Según los resultados mostrados, el contenido de arsénico final corresponde a 54,9 [ug/L], cumpliendo la normativa vigente de agua para riego de 100 [ug/L] según la NCh 1333. La cantidad por tanto removida de arsénico corresponde al 87%. Cabe mencionar además que las grandes variaciones asociadas al pH de la solución corresponden hasta que se alcanza un valor buffer asociado a la formación de óxidos de aluminio, tal como se mostró en la sección correspondiente a la fase experimental. Además, el caso extremo de infinitas confluencias mostraría valores de remoción más altos y menores variaciones del pH luego de la primera confluencia, lo cual claramente no es viable desde el punto de vista práctico.

Con respecto a fierro y aluminio, los resultados muestran prácticamente 100% de remoción, cumpliendo las normativas vigentes.

A continuación, en la Figura 69, se presenta esquemáticamente la situación propuesta. Sólo para efectos demostrativos en esta tesis, se presenta el río Azufre como reencauce independiente en cada confluencia, aunque en términos concretos, debiesen salir de la misma corriente principal.

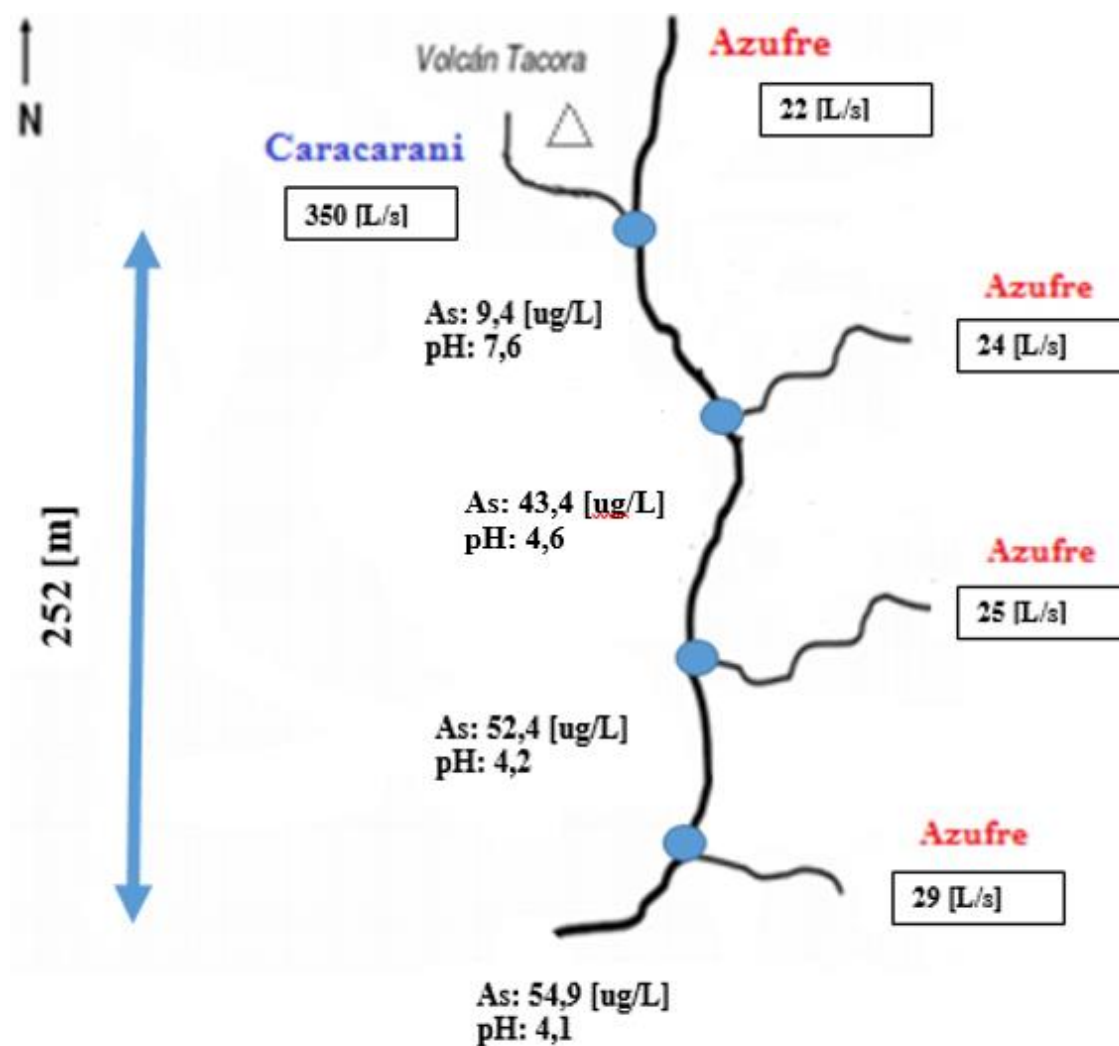


Figura 69. Situación esquemática asociada a la formación de 4 mini confluencias que permite remover el 87% del arsénico en solución.

Con el fin de calcular la distancia mínima que debe tener cada confluencia, se utilizan datos de estudios anteriores (Guerra et al.,2016), en la cual se muestran valores de cinética de

reacción con razones de mezcla entre el río Azufre y el Caracarani cercanas a 0,05. En base a esos estudios, se utiliza el dato de tiempo de residencia asociado al tiempo en que la remoción de arsénico es cercana al 100%, lo cual ocurre luego de 90 segundos. Además, en base al mismo estudio, se menciona que la velocidad del río aguas abajo de la confluencia es de 0,7 m/s, por lo cual:

$$d \text{ mín recirculación} = \text{tiempo de residencia} * \text{velocidad del río} \quad (5.3)$$

$$\text{distancia mínima} = 90[s] * 0,7 \frac{m}{s} = 63 \text{ metros} \quad (5.4)$$

En base a ese valor, para lograr las cuatro confluencias propuestas, se necesitarían como mínimo 215 metros.

5.4.2.2 Tratamiento pasivo recomendado utilizando 5 reencauces

Al igual que el caso anterior, se propone realizar un reencauce generando 5 confluencias pequeñas. La elección de los flujos asociado a cada confluencia responde al igual que en el caso anterior, a las condiciones finales obtenidas en términos principalmente del pH. Por otro lado, se consideran razones de mezcla entre 0,05 y 0,07, con el fin de utilizar resultados anteriores de cinética (Guerra et al.,2016) y que sean válidos para el modelo planteado, lo cual es primordial para la elección del volumen a reencauzar

Los resultados de la modelación se muestran a continuación en la Tabla 17:

Tabla 17. Principales resultados asociados a la modelación con 5 reencauces.

Confluencia	Caudal Azufre [L/s]	Razón Azufre/Caracarani	pH	Fe [mg/L]	Al [mg/L]	As [ug/L]
1	20	0,054	7,8	7,3E-06	1,7E-02	4,9
2	19	0,051	5,3	1,3E-04	5,3E-02	30,2
3	20	0,060	4,4	7,5E-04	6,3E-01	37,7
4	21	0,051	4,3	9,3E-04	7,8E-01	39,6
5	20	0,047	4,3	9,8E-04	8,1E-01	40,0

Según los resultados mostrados, el contenido de arsénico final corresponde a 40,0 [ug/L], cumpliendo la normativa vigente de agua para riego de 100 [ug/L] según la NCh 1333 y presentando mejores remociones que en el caso con 4 reencauces. La cantidad removida de arsénico corresponde al 91%. Cabe mencionar además que las grandes variaciones asociadas al pH de la solución corresponden hasta que se alcanza un valor buffer asociado a la formación de óxidos de aluminio, tal como se mostró en la sección correspondiente a la fase experimental. Con respecto a fierro y aluminio, los resultados muestran prácticamente 100% de remoción, cumpliendo las normativas vigentes.

Las diferencias con el caso de la formación de 4 confluencias, radica en que en este caso y al existir razones de mezcla con menor flujo del río Azufre, el sistema alcanza valores de pH superiores y tal como se mostró tanto en la fase experimental como en la modelación, se alcanzan mayores tasas de remoción a valores de pH superiores a 4,5.

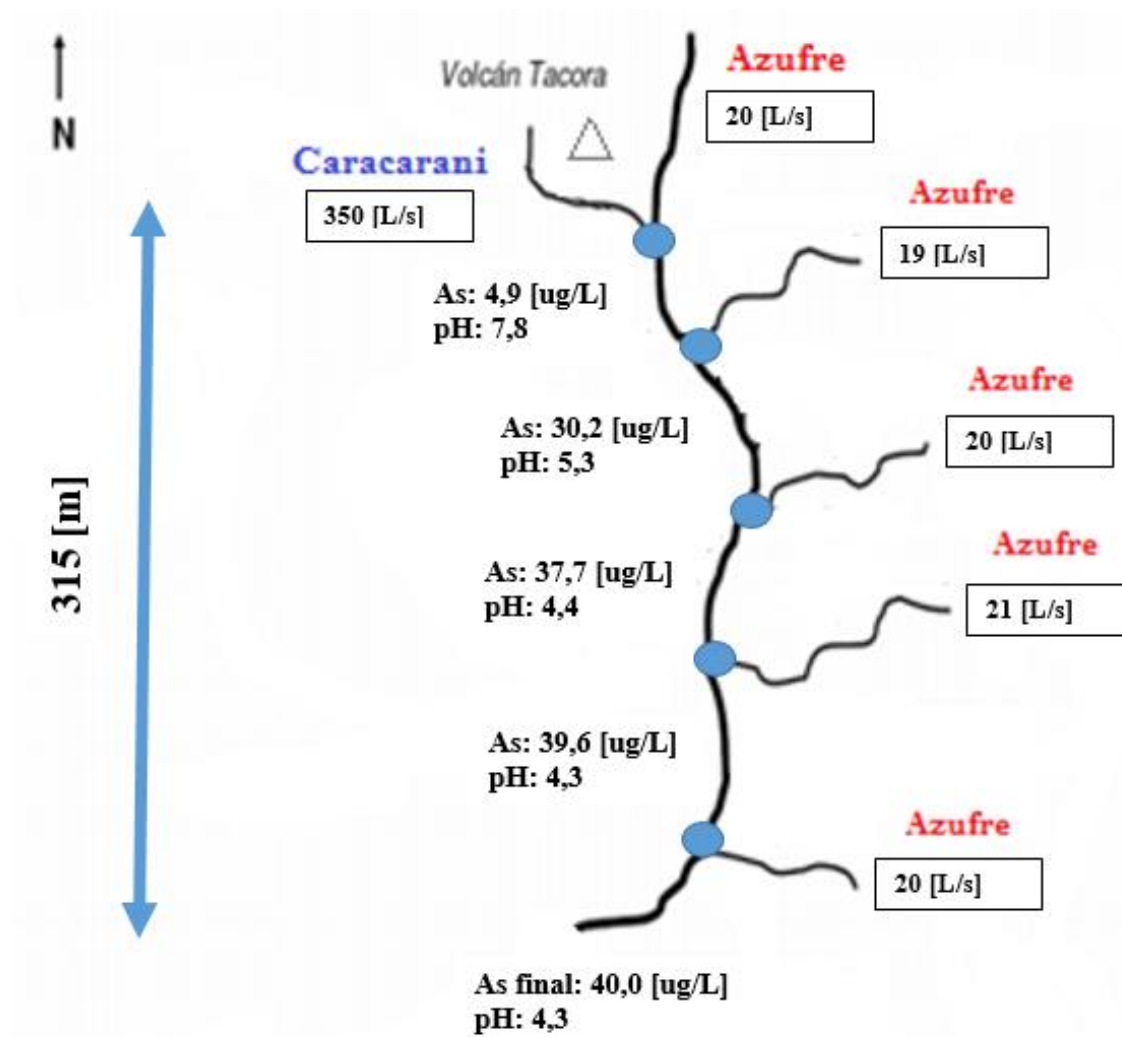


Figura 70. Situación esquemática asociada a la formación de 4 mini confluencias que permite remover el 91% del arsénico en solución.

Al igual que el caso anterior, la distancia mínima que debe considerar cada reencauce es de 63 [m] y responde a las mismas condiciones de tiempo de residencia y velocidad de flujo, por lo cual es aplicable a este caso. En base a ese valor, para lograr las cuatro confluencias propuestas, se necesitarían como mínimo 315 metros, lo cual es mostrado en la Figura 70.

CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES

El principal objetivo de este estudio era entender conceptualmente como aumentar la remoción de arsénico en una confluencia afectada por drenaje ácido, al promover razones de mezcla que maximicen la formación de fases minerales y se potencien los fenómenos hidrogeoquímicos que allí tienen lugar. Además, se esperaba utilizar los resultados obtenidos y promover un sistema de tratamiento pasivo a través del reencauce de los ríos. Para ello, se utilizó como modelo de estudio la confluencia entre el río Azufre y el río Caracarani, ubicada en la XV región de Arica y Parinacota, la cual presenta la mezcla de un río ácido ($\text{pH} < 2,0$) con uno de pH cercano a 8,6, lo cual permite la ocurrencia de diversos fenómenos físicos y químicos que gatillan la formación de ciertas fases minerales, según la razón de mezcla de ambos ríos.

En términos generales, se puede concluir que al considerar los fenómenos geoquímicos que tienen lugar para cada razón de mezcla en la confluencia, es posible aumentar considerablemente la remoción de arsénico, mediante la promoción de la formación de fases minerales de hierro y aluminio y potenciando los fenómenos de adsorción que ocurren sobre ellas. En particular, un sistema de tratamiento natural a través del reencauce del río Azufre, demuestra que la remoción de arsénico es superior al 85%, comparado con el 13 % de remoción asociado a las condiciones que se alcanzarían sin reencauce, ya que se mejoran las condiciones en las cuales se forman las fases minerales reactivas. Lo anterior deja de manifiesto la importancia de este estudio como posible tratamiento pasivo en las cuencas hidrológicas del país.

Entre otras cosas, los resultados del estudio permiten concluir que:

- En base a los resultados de la modelación, existen condiciones que maximizan tanto la remoción de arsénico como la cantidad de sólidos precipitados, asociadas a distintas razones de mezcla. Independiente de los pares de óxidos de hierro y aluminio considerados, las condiciones de % del río Azufre que maximizan estos parámetros en su conjunto, fluctúan entre 5,8 y 6,8%, correspondientes a valores de

pH entre 5,3 y 7,2. Las remociones de arsénico alcanzadas sobre estos valores pueden alcanzar valores de hasta 97%.

- Se alcanzan valores altos de sólidos precipitados en valores de pH superiores a 5,0, tanto experimentalmente como en la modelación, lo cual sirve como base para plantear condiciones óptimas sobre estos valores, considerando que un proceso importante que no considera el modelo es correspondiente a los fenómenos físicos presentes como la coprecipitación y ayudaría a la remoción de arsénico.
- Según el tratamiento pasivo realizado, se propone modelar un reencauce del río Azufre para generar 4 y 5 confluencias pequeñas respectivamente. En estos casos, se alcanzan valores de remoción de arsénico total de 87 y 91% respectivamente, lo cual es significativamente superior al caso que no se realiza un reencauce, en el cual se alcanza una remoción de arsénico cercana al 13%. Lo anterior permite cumplir la normativa de riego vigente de acuerdo a la NCh 1333 y permite concluir que el reencauce de los ríos permite ser una solución efectiva para el abatimiento de arsénico. Los valores de arsénico de la solución final son menores a 55 [ug/L] en ambos casos.
- En el sistema estudiado y en base a la modelación realizada y la fase experimental, se establece que las fases minerales Schwertmannita y Basaluminita son las que debiesen formarse principalmente, según la curva de titulación realizada, a la caracterización mineralógica (FTIR) y a los valores entregados en la modelación. Schwertmannita se forma en valores de pH entre 3 y 3,5, mientras que Basaluminita se forma entre valores de 4 y 4,5.
- Los resultados asociados a la fase experimental muestran que las condiciones que se acercan al estado de equilibrio correspondiente a 24 horas de agitación constante a bajas RPM, se asocian de mejor manera a condiciones de largo plazo en la confluencia y se asemejan a los resultados de la modelación realizada.

- Las diferencias observadas en términos de remoción de arsénico, entre la fase experimental y la modelación no son completamente comparables, ya que tienen distintas concentraciones asociadas. Por una parte, la modelación intenta reflejar la remoción de arsénico a distintas razones de mezcla, las cuales se asocian a distintos valores de pH, mientras que la fase experimental intenta analizar como la variable clave pH afecta a la remoción de arsénico en las condiciones extremas de altas concentraciones. Sin embargo, y en caso de ser comparables, las diferencias pueden explicarse en parte porque la modelación realizada no considera los fenómenos físicos que ocurren en la fase experimental, asociados principalmente a la coprecipitación, por lo que siempre se observarán menores remociones en la modelación, siendo una predicción que nos permite identificar los valores mínimos de remoción en cada razón de mezcla, por lo que en la realidad, los resultados de remoción serían mayores que en la modelación.
- Los resultados de la cantidad de fases minerales precipitadas al considerar la fase de modelación y la fase experimental bajo las mismas condiciones iniciales del río Azufre, tienen curvas similares en términos de pH, lo cual permite validar el modelo asociado.
- En base a la modelación realizada, se establece que no existe influencia en términos de adsorción de las fases de aluminio formadas, explicando que las fases de fierro son las que efectivamente actúan como agente adsorbente captando cerca del 98% del arsénico removido. Hay que destacar que si bien en términos de adsorción, las fases de aluminio no serían relevantes, en términos de los fenómenos físicos involucrados resultan de gran interés y forman flóculos estables que explican las condiciones de alta remoción en condiciones experimentales, lo cual es fundamental considerar. Lo anterior se evidenció en la fase experimental.
- La cantidad de sulfato presente afecta en gran medida la remoción de arsénico en la confluencia, ya que éste anión compite con arsénico. Los resultados muestran que, al considerar 2450 mg/L de sulfato inicial, se alcanzan remociones menores al 20%

a pH 5,3, mientras que considerando 245 mg/L de sulfato inicial, se alcanzan remociones superiores al 85% considerando el mismo valor de pH. Lo anterior ocurre sobre todo el rango considerado.

- Los valores de pH alcanzados en la solución final no varían linealmente con la razón de mezcla, sino que estos dependen en gran medida las fases minerales en equilibrio que se presenten, además existen ciertas condiciones “buffer”, las cuales amortiguan el valor de pH, las cuales están asociados a la formación de óxidos de hierro y aluminio.
- La especiación de los compuestos químicos presentes, en particular arsénico, determinan en gran medida la potencial remoción en ambientes naturales, por su parte, variables como el pH y el potencial redox resultan fundamentales en esta especiación, determinando la potencial remoción de los contaminantes.
- La determinación de las condiciones óptimas debe tomar en cuenta más de una variable involucrada, en particular no tan solo resulta relevante la maximización de las fases minerales reactivas y los valores de remoción locales, sino que condiciones como la cantidad de sulfatos y otros aniones competitivos, la especiación de los elementos, la remoción en términos absolutos y el pH alcanzado, resultan importantes en el sistema de estudio.

CAPÍTULO 7: RECOMENDACIONES

- Con el fin de conocer como interactúa sulfato con la solución en condiciones de equilibrio, sería necesario considerar realizar experiencias con agitación constante durante periodos mayores a 24 horas y a valores de pH superiores a 5,5, analizando químicamente la solución para conocer la influencia en las condiciones de remoción de arsénico. Por otro lado, se recomienda realizar experiencias de adsorción que permitan determinar la competencia entre ambos aniones y explicar de mejor forma el importante aumento en la remoción de arsénico analizada en la etapa de modelación.
- Se esperaría complementar los resultados del modelo considerando experiencias para múltiples valores de razón de mezcla con el fin de conocer experimentalmente cómo varían principalmente las remociones de arsénico presente para cada valor.
- Con el fin de analizar mediante FTIR y XRD los sólidos obtenidos para el caso del aluminio, se necesita enmascarar los resultados del hierro, por lo cual se pueden realizar experiencias sólo con aluminio y ajustar el pH de la solución a valores superiores a 4,0.
- Se debiese realizar el estudio para determinar las constantes cinéticas a diferentes razones de mezcla, con el fin de agregarlas al modelo y representar de mejor forma la situación de estudio, debido a que no existe información válida de cinética de formación de óxidos de hierro y aluminio para estas condiciones.

Referencias

- Acero, P., Ayora, C., Torrentó, C., & Nieto, J.-M. (2006). The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 4130-4139. Obtenido de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001670370601828X>
- Ali, M., & Dzombak, D. (1996). Competitive sorption of simple organic acids and sulfate on goethite. *Environ. Sci. Technol.*, 30(4), 1061-1071.
- Arellano, J., & Guzmán, J. (2011). *Ingeniería Ambiental* (Vol. 1). México Alfaomega.
- Asta, M., Cama, J., Martínez, M., & Giménez, J. (2009). Arsenic removal by goethite and jarosite in acidic conditions and its. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 965-972. Obtenido de https://www.researchgate.net/profile/Maria_Asta/publication/26691623_Arsenic_removal_by_goethite_and_jarosite_in_acidic_conditions_and_its_environmental_implications/links/556d77a108aeab7772232f5d.pdf
- Baur, J. W., & Onishi, B. M. (1969). Handbook of Geochemistry. En K. H. Wedepohl (Ed.). Berlín: Springer.
- Benfield, L. D., & Morgan, J. M. (1990). *Chemical Precipitation. Water Quality and Treatment, A Handbook of Community Water Supplies* (Vol. 4). (F. W. Pontius, Ed.) New York: McGrawHill Inc.
- Bigham, J., Carlson, L., & Murad, E. (1994). Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulphate from Pyhasalmi, Finland, and other localities. *Mineralogical Magazine*, 58, 641-648.
- Bigham, J., Schwertmann, U., Traina, S., Winland, R., & Wolf, M. (1996). Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 2111-2121.
- Birkle, P., & Torres, I. S. (2010). *Water Rock Interaction*.

- Carrero, S., Pérez-López, R., Fernández-Martínez, A., Cruz-Hernández, P., Ayora, C., & Poulain, A. (2015). The potencial role of aluminium hydroxysulphates in the removal of contaminants in acid mine drainage. *Chemical Geology*, 417, 414–423. Obtenido de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000925411530067X>
- Castro, M. L. (2004). Remoción del arsénico en el agua para bebida y biorremediación de suelos. *Tercer Seminario Internacional sobre Evaluación y Manejo de las Fuentes de Agua de Bebida contaminadas con Arsénico*. Santiago. Obtenido de <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/arsenico/Arsenic2004/theme1/Esparza2.pdf>
- Chatwin, T. (2015). International Network for Acid Prevention's Path Forward. En *10th International Conference on Acid Rock Drainage and IMWA Conference*. Obtenido de <http://www.gecaminpublications.com>
- Chen, J. P. (2012). Adsorption. En J. P. Chen, *Decontamination of Heavy Metals Processes, Mechanisms, and Applications* (págs. 255–352). CRC Press 2012.
- Cheng, H., Hu, Y., Luo, J., Xu, B., & Zhao, J. (2008). Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 13-26.
- Chwirka, J., Colvin, C., Gómez, J., & Mueller, P. (2000). Arsenic removal from drinking water using the coagulation/microfiltration process. *Journal American Water Works Association*, 96, 106-114.
- Clayton, T. (1980). Hydrobasaluminite and basaluminite from Chickerell, Dorset. *Mineralogical Magazine*, 43, 931-937. Obtenido de http://www.minersoc.org/pages/Archive-MM/Volume_43/43-331-931.pdf
- Cullen, W., & Reimer, K. (1989). Arsenic speciation in the environment. *Chemical Reviews*, 89(4), 713-764. Obtenido de <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00094a002>
- Deng, Y., & Stumm, W. (1994). Reactivity of aquatic iron(III) oxy-hydroxydes-implications for redox cycling of iron in natural waters. *Applied Geochemistry*, 9, 23-26.

- Dictuc S.A. (2008). *Evaluación preliminar de alternativas de mitigación de contaminantes en el río Lluta a partir de una caracterización de las fuentes de contaminación*. DGA, Departamento de estudios y planificación, Santiago. Obtenido de <http://documentos.dga.cl/CON5163.pdf>
- Dold, B. (2003). Aguas ácidas: formación, predicción, control y prevención. Revista MINERIA N° 309. *Revista MINERIA*(309).
- Dzombak, D., & Morel, F. (1990). *Surface complexation modeling - Hydrous ferric oxide*. New York: John Wiley & Sons.
- Falkenmark, M., & Allard, B. (1991). Water Quality Genesis and Disturbances of Natural Freshwaters. *Water Pollution*, 5, 45-78.
- Farquhar, M., Charnock, J., Livens, F., & Vaughan, D. (2002). Mechanisms of arsenic uptake from aqueous solution by interaction with goethite, lepidrocrocite, mackinawite, and pyrite: an X-ray absorption spectroscopy study. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1757-1762.
- Felmy, A., Jirvin, D., & Jenne, E. (1984). *MINTEQ – A computer program for calculating aqueous chemical equilibria*. U.S. Environmental Protection Agency. Athens.
- Fukushi, K., & Sverjensky, D. (2007). A surface complexation model for sulfate and selenate on iron oxides consistent with spectroscopic and theoretical molecular evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 1-24.
- Fundación Chile. (2010). Generación de drenaje ácido. *Generación de drenaje ácido Collahuasi*. Santiago.
- Ghosh, M., & Yuan, J. (1987). Adsorption of inorganic arsenic and organoarsenicals on hydrous oxides. *Environmental Progress*, 6(3), 150-157. Obtenido de <http://dx.doi.org/10.1002/ep.670060325>
- Ghurye, G., Clifford, D., & Tripp, A. (2004). Iron coagulation and direct microfiltration to remove arsenic from groundwater. *Journal American Water Works Association*, 96, 143-152.

- Gidahatari. (2015). *Curso Online de Modelamiento Hidrogeoquímico con PHREEQC*.
Obtenido de Gidahatari sitio web: <http://gidahatari.com/cu-es/curso-modelamiento-hidrogeoquimico-con-phreeqc>
- Giles, D., Mohapatra, M., Issa, T., Anand, S., & Singh, P. (2011). Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water. *Journal of environmental management*, 92(12), 3011–3022. Obtenido de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479711002830>
- Guerra, P., Gonzalez, C., Escauriaza, C., Pizarro, G., & Pastén, P. (2016). Incomplete Mixing in the Fate and Transport of Arsenic at a River Affected by Acid Drainage. *Water, Air, & Soil Pollution*, 227(3), 1. Obtenido de <http://link.springer.com/article/10.1007/s11270-016-2767-5>
- Hering, J., Wilkie, J., Chen, P.-Y., & Elimelech, M. (1997). Arsenic removal from drinking water during coagulation. *Journal of Environmental Engineering-Asce*, 123(8), 800-807. Obtenido de http://www.sswm.info/sites/default/files/reference_attachments/HERING%20ET%20AL%201997%20Arsenic%20Removal%20from%20Drinking%20Water%20During%20Coagulation.pdf
- Instituto Ferroviario de Chile. (2013). La industrial azufrera y el ferrocarril de Tacora, el más alto en el mundo. Obtenido de Instituto Ferroviario de Chile: <http://www.institutoferroviario.cl/2013/01/la-industria-azufrera-y-el-ferrocarril-de-tacora-el-mas-alto-en-el-mundo/>
- IPCS. (2001). Environmental health criteria series: Arsenic and arsenic compounds. En *Environmental health criteria on arsenic and arsenic compounds* (Vol. 224, págs. 521). Geneva, Switzerland: WHO. Obtenido de http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/42366/1/WHO_EHC_224.pdf
- Jain, A., & Loeppert, R. (2000). Effect of competing anions on the adsorption of arsenate and arsenite by ferrihydrite. *Journal of environmental quality*, 29, 1422-1430. Obtenido de

<https://dl.sciencesocieties.org/publications/jeq/abstracts/29/5/JEQ0290051422?acces=0&view=pdf>

- Jarvis, P., Jefferson, B., Gregory, J., & Parsons, S. (2005). A review of floc strength and breakage. *Water Research*, 39(14), 3121-3137. Obtenido de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135405002794>
- Johnston, R., Heinjnen, H., & Wurzel, P. (2001). *Arsenic in Drinking Water*. OMS.
- Kan, C., Huang, C., & Pan, J. (2002). Time requirement for rapid-mixing in coagulation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 203(1-3), 1-9.
- Karamalidis, A., & Dzombak, D. A. (2011). *Surface complexation modeling: gibbsite*. John Wiley & Sons.
- Kawano, M., & Tomita, K. (2001). Geochemical modeling of bacterially induced mineralization of schwertmannite and jarosite in sulfuric acid spring water. *American Mineral.*, 86, 1156-1165.
- Kinniburgh, D., Jackson, M., & Syers, J. (1976). Adsorption of alkaline earth, transition, and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminum. *Soil Science Society of America Journal*, 40, 796-799.
- Leiva E. et al. (2011). Arsenic Mobilization in a High Andean Watershed Impacted by Legacy Mining. *Mineral Magazine*, 1261-1373.
- Leiva, E. e. (2014). Natural attenuation process via microbial oxidation of arsenic in a high Andean watershed. *Science of The Total Environment*, 466-467, 490-502. Obtenido de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969713007778>
- Letcher, T. M. (2007). *Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues*. Elsevier. Obtenido de <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780444527073>
- Lièvremon, D., Bertin, P. N., & Lett, M. C. (2009). Arsenic in contaminated waters: biogeochemical cycle, microbial metabolism and biotreatment processes. *Biochimie*, 91(10), 1229-1237. Obtenido de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300908409001709>

- Lillo, J. (2007). *Peligros geoquímicos: arsénico de origen natural en las aguas*. Grupo de estudios de minería y medioambiente.
- López Pamo, E. (2002). Tratamientos pasivos de drenajes ácidos de mina: estado actual y perspectivas de futuro. *Boletín Geológico y Minero*, 113(1), 3-21.
- Manning, B., & Goldberg, S. (1996). Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals. *Soil Science Society of America Journal*, 60, 121-131.
- Manning, B., Fendorf, S., & Goldberg, S. (1998). Surface structures and stability of arsenic (III) on goethite: Spectroscopic evidence for inner-sphere complexes. *Environmental Science Technology*, 32, 2383-2388. Obtenido de <http://pubag.nal.usda.gov/pubag/downloadPDF.xhtml?id=26840&content=PDF>
- Martínez, D., Bocanegra, E., & Manzano, M. (2000). La modelación hidrogeoquímica como herramienta en estudios hidrológicos. *Boletín Geológico Minero*, 111(4), 83-98.
- McKnight, D. (1992). Sorption of dissolved organic carbon by hydrous aluminium and iron oxides occurring at the confluence of Deer Creek with the Snake River, Summit County, Colorado. *Environmental Science & Technology*, 26(7), 1388–1396.
- Merkel, B., & Planer-Friedrich, B. (2008). *Groundwater Geochemistry* (Vol. 2). (D. Nordstrom, Ed.) Springer. Obtenido de <http://www.springer.com/us/book/9783540746676>
- Navarro, M., Sanchez, M., López, H., & López, M. (1993). Arsenic contamination levels in waters, soils, and sludges in southeast Spain. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 50, 356-362.
- Navrotsky, A., Mazeina, L., & Majzlan, J. (2008). Size-Driven Structural and Thermodynamic Complexity in Iron Oxides. *Science*, 319(5870), 1635–1638. Obtenido de <http://www.sciencemag.org/content/319/5870/1635.abstract>
- Nordstrom, D. (2011). Hydrogeochemical processes governing the origin, transport and fate of major and trace elements from mine wastes and mineralized rock to surface

- waters. *Applied Geochemistry*, 26(11), 1777-1791. Obtenido de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292711003131>
- Nordstrom, D. K. (2003). Effects of microbiological and geochemical interactions in mine drainage. *Environmental Aspects of Mine Wastes: Mineral Association of Canada*, 227-238.
- Oremland, R. S., & Stolz, J. F. (2003). The Ecology of Arsenic. *Science*, 300(5621), 939–944. Obtenido de <http://www.sciencemag.org/content/300/5621/939.abstract>
- Parkhurst, D., & Appelo, C. (1999). *User's guide to PHREEQC (Version 2) – A computer program for speciation, batch reaction, one dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. U.S. Geological Survey. Water Resources Investigations Report 99-4259, 1-312.
- Parkhurst, D., Thorstenson, D., & Plummer, L. (1980). *PHREEQE - A Computer Program for Geochemical Calculations*. U.S. Geological Survey, Water Resources Division, Water-Resources Investigations Report 80-96.
- Parkhurst, D., Thorstenson, D., & Plummer, L. (1982). *BALANCE- A Computer Program for Calculating Mass Transfer for Geochemical Reactions in Ground Water*. U.S. Geological Survey, Water Resources Division. Water-Resources Investigations Report 82-14.
- Plummer, L., Prestemon, E., & Parkhurst, D. (1991). *An Interactive Code (NETPATH) for Modelling NET Geochemical Reactions Along a Flow PATH*. U.S. Geological Survey. Water Resources Investigations 4078, 1-227 .
- Raven, K., Jain, A., & Loeppert, R. (1998). Arsenite and Arsenate Adsorption on Ferrihydrite: Kinetics, Equilibrium, and Adsorption Envelopes. *Environmental Science & Technology*, 32(3), 344-349.
- Sánchez, J., López, E., Santofimia, E., Reyes, J., & Martín, J. (2005). The impact of acid mine drainage on the water quality of the Odiel River (Huelva, Spain): Evolution of precipitate mineralogy and aqueous geochemistry along the Concepción-Tintillo segment. *Water Air and Soil Pollution*, 173(1), 121–149.

- Sánchez, J., Yusta, I., & Diez, M. (2011). Schwertmannite and hydrobasaluminite: A re-evaluation of their solubility and control on the iron and aluminium concentration in acidic pit lakes. *Applied Geochemistry*, 26(9-10), 1752–1774.
- Schwertmann, U., & Cornell, R. (1991). *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*. New York.: VCH Publishers Inc.
- Schwertmann, U., Bigham, J., & Murad, E. (1995). The first occurrence of schwertmannite in natural stream environment. *European Journal of Mineralogy*, 7, 547-552.
Obtenido de <http://eurjmin.geoscienceworld.org/content/7/3/547>
- Servicio de Evaluación Ambiental. (2015). *Nueva Línea de Envasado Vital Aguas S.A.* SEA. Obtenido de http://seia.sea.gob.cl/expediente/ficha/fichaPrincipal.php?modo=ficha&id_expediente=2130678176
- Sheoran, A., & Sheoran, V. (2006). Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: a critical review. *Minerals engineering*, 19(2), 105-116.
- Silva, J., Mello, J., Gasparon, M., Abrahao, W., Ciminelli, S., & Jong, T. (2010). The role of Al-goethites on arsenate mobility. *Water research*, 44(19), 5684–5692. Obtenido de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135410004537>
- Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural. *Applied Geochemistry*, 17, 517-568.
- Stumm, W., & Morgan, J. (1981). *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. New York: Wiley.
- Suhendrayatna et al. (2001). Metabolism and organ distribution of arsenic in the freshwater fish *Tilapia mossambica*. *Applied Organometallic Chemistry*, 15(6), 566-571.
Obtenido de <http://dx.doi.org/10.1002/aoc.211>
- Sullivan, K., & Aller, R. (1996). Diagenetic cycling of arsenic in Amazon shelf sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(9), 1465–1477. Obtenido de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0016703796000403>

- The International Network for Acid Prevention (INAP). (2009). *The Global Acid Rock Drainage Guide*. Obtenido de <http://www.gardguide.com>
- Truesdell, A., & Jones, B. (1974). WATEQ, A Computer Program for calculating Equilibria of Natural Waters. *U.S.G.S. Journal Research*, 2, 233-248.
- Tsai, S. L.; Singh, S.; Chen, W. (2009). Arsenic metabolism by microbes in nature and the impact on arsenic remediation. *Current opinion in biotechnology*, 20(6), 659-667. Obtenido de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095816690900127X>
- U.S. Environmental Protection Agency. (1997). *Arsenic in Drinking Water, Treatment Technologies*. Washington D.C.: EPA.
- U.S. Environmental Protection Agency. (2000). *National Primary Drinking Water Regulations; Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Monitoring; Proposed Rule*. Federal register, 65(121), pp. 38888-38983.
- U.S. Environmental Protection Agency. (2002). *Implementation guidance for the arsenic rule. EPA report-816-D-02-005*. U.S. Environmental Protection Agency, EPA Office of Groundwater and Drinking Water, Washington, DC.
- United States Geological Survey. (1973). *United States Mineral Resources*. (D. Brobst, & W. Pratt, Edits.) Prof. Paper 820.
- Wang, Y., & Deng, Y. (2009). Environmental geochemistry of high arsenic aquifer systems. En *Heavy Metal in the Environment*.
- Welch, A., Westjohn, D., Helsel, D., & Wanty, R. (2000). Arsenic in ground water of the United States: occurrence and geochemistry. *Ground Water* , 38, 589-604.
- Westall, J., Zachary, J., & Morel, F. (1976). *MINEQL, a computer program for the calculation of chemical equilibrium composition in aqueous systems*. Tech.Note 18, Civil Eng, MIT Press Cambridge.
- Wilkie, J., & Hering, J. (1996). Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. *Colloids and Surfaces A*:

Physicochemical and Engineering Aspects, 107, 97–110. Obtenido de
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0927775795033688>

Wilkie, J., & Hering, J. (1996). Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 107, 97–110. Obtenido de
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0927775795033688>

World Health Organization. (s.f.). *World Health Organization*. Obtenido de
<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/es/>

Yu, J., Heo, B., Choi, I., & Chang, H. (1999). Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural stream waters polluted by mine drainage. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 3407-3416.

ANEXOS

Anexo 1: Fases mineralógicas factibles termodinámicamente en la confluencia, basados en criterio de índice de saturación mayor a cero

% Mezcla	pH	pe	Al(OH)3(a)	Albite	Alunite	Basaluminite	Beidellite
5,0	6,3	15,0	1,8	2,2	12,8	16,4	11,5
6,0	6,2	15,1	1,7	2,1	12,9	16,3	11,4
7,0	6,1	15,3	1,6	2,0	12,9	16,1	11,2
8,0	6,0	15,4	1,4	1,9	12,8	15,7	10,9
9,0	5,9	15,5	1,2	1,7	12,6	15,2	10,6
10,0	5,8	15,6	1,0	1,4	12,3	14,6	10,1
11,0	5,7	15,8	0,8	1,1	11,9	13,8	9,6
12,0	5,5	15,9	0,4	0,7	11,3	12,7	8,8
13,0	5,3	16,1	-0,1	0,1	10,4	11,0	7,6
14,0	5,0	16,4	-1,0	-1,0	8,7	8,2	5,6
15,0	4,5	16,9	-2,4	-2,9	6,0	3,5	2,2
16,0	4,2	17,3	-3,5	-4,3	3,8	-0,2	-0,4
17,0	3,9	17,6	-4,2	-5,2	2,4	-2,5	-2,1
18,0	3,8	17,7	-4,7	-5,8	1,5	-4,1	-3,2
19,0	3,6	17,9	-5,1	-6,3	0,7	-5,4	-4,1
20,0	3,5	18,0	-5,4	-6,6	0,2	-6,4	-4,8
25,0	3,2	18,4	-6,3	-7,7	-1,6	-9,5	-6,9
30,0	3,0	18,6	-6,9	-8,2	-2,5	-11,2	-8,0
40,0	2,7	18,9	-7,5	-8,8	-3,6	-13,2	-9,1
45,0	2,7	19,0	-7,7	-8,9	-3,9	-13,8	-9,4

% Mezcla	pH	pe	Birnessite	Chalcedony	Cristobalite	Diaspore	Fe(OH)3(a)
5,0	6,3	15,0	6,3	0,3	0,4	5,7	3,4
6,0	6,2	15,1	6,2	0,4	0,4	5,7	3,4
7,0	6,1	15,3	6,1	0,4	0,5	5,5	3,3
8,0	6,0	15,4	6,0	0,4	0,5	5,4	3,3
9,0	5,9	15,5	5,9	0,5	0,5	5,2	3,2
10,0	5,8	15,6	5,8	0,5	0,6	5,0	3,2
11,0	5,7	15,8	5,6	0,5	0,6	4,8	3,1
12,0	5,5	15,9	5,4	0,5	0,6	4,4	3,0
13,0	5,3	16,1	5,1	0,6	0,6	3,9	2,8
14,0	5,0	16,4	4,5	0,6	0,6	3,0	2,5
15,0	4,5	16,9	3,6	0,6	0,7	1,6	2,0

16,0	4,2	17,3	2,8	0,6	0,7	0,5	1,4
17,0	3,9	17,6	2,4	0,6	0,7	-0,2	1,0
18,0	3,8	17,7	2,1	0,6	0,7	-0,7	0,7
19,0	3,6	17,9	1,9	0,7	0,7	-1,1	0,4
20,0	3,5	18,0	1,7	0,7	0,7	-1,4	0,2
25,0	3,2	18,4	1,1	0,7	0,8	-2,3	-0,7
30,0	3,0	18,6	0,8	0,8	0,9	-2,9	-1,2
35,0	2,8	18,7	0,7	0,9	0,9	-3,2	-1,5
40,0	2,7	18,9	0,5	0,9	1,0	-3,5	-1,8
45,0	2,7	19,0	0,5	1,0	1,0	-3,7	-2,0

% Mezcla	pH	pe	Fe(OH)2.7ClO.3	Gibbsite	Goethite	Hematite	Jarosite(ss)
5,0	6,3	15,0	8,8	4,6	8,7	19,4	6,8
6,0	6,2	15,1	8,8	4,5	8,7	19,3	7,0
7,0	6,1	15,3	8,8	4,4	8,7	19,2	7,3
8,0	6,0	15,4	8,7	4,2	8,6	19,1	7,5
9,0	5,9	15,5	8,7	4,1	8,6	19,0	7,6
10,0	5,8	15,6	8,7	3,9	8,5	18,9	7,8
11,0	5,7	15,8	8,6	3,6	8,4	18,7	8,0
12,0	5,5	15,9	8,6	3,2	8,3	18,5	8,1
13,0	5,3	16,1	8,5	2,7	8,1	18,2	8,2
14,0	5,0	16,4	8,3	1,9	7,8	17,6	8,4
15,0	4,5	16,9	7,9	0,5	7,3	16,5	8,3
16,0	4,2	17,3	7,5	-0,7	6,8	15,5	8,0
17,0	3,9	17,6	7,2	-1,3	6,4	14,7	7,6
18,0	3,8	17,7	6,9	-1,8	6,0	14,0	7,1
19,0	3,6	17,9	6,6	-2,2	5,7	13,4	6,7
20,0	3,5	18,0	6,4	-2,5	5,5	12,9	6,3
25,0	3,2	18,4	5,7	-3,5	4,6	11,2	4,9
30,0	3,0	18,6	5,2	-4,0	4,1	10,2	4,1
35,0	2,8	18,7	5,0	-4,4	3,8	9,5	3,6
40,0	2,7	18,9	4,7	-4,6	3,5	9,0	3,2
45,0	2,7	19,0	4,6	-4,8	3,3	8,6	2,9

% Mezcla	pH	pe	Jarosite-K	Jarosite-Na	Jurbanite	Kaolinite	Kmica
5,0	6,3	15,0	5,5	2,5	1,6	11,6	18,6
6,0	6,2	15,1	5,8	2,7	1,8	11,5	18,3
7,0	6,1	15,3	6,0	2,9	1,9	11,3	18,0
8,0	6,0	15,4	6,1	3,1	1,9	11,1	17,5

9,0	5,9	15,5	6,3	3,3	2,0	10,8	17,0
10,0	5,8	15,6	6,4	3,4	2,0	10,4	16,4
11,0	5,7	15,8	6,6	3,5	1,9	9,9	15,5
12,0	5,5	15,9	6,7	3,6	1,9	9,3	14,4
13,0	5,3	16,1	6,8	3,7	1,8	8,3	12,8
14,0	5,0	16,4	6,9	3,8	1,5	6,6	10,0
15,0	4,5	16,9	6,7	3,6	1,1	3,8	5,3
16,0	4,2	17,3	6,3	3,2	0,7	1,6	1,6
17,0	3,9	17,6	5,8	2,8	0,5	0,3	-0,6
18,0	3,8	17,7	5,4	2,3	0,4	-0,7	-2,2
19,0	3,6	17,9	4,9	1,8	0,3	-1,4	-3,5
20,0	3,5	18,0	4,5	1,4	0,2	-2,0	-4,4
25,0	3,2	18,4	3,1	-0,1	-0,1	-3,8	-7,4
30,0	3,0	18,6	2,2	-0,9	-0,2	-4,7	-9,0
35,0	2,8	18,7	1,7	-1,5	-0,3	-5,3	-10,0
40,0	2,7	18,9	1,3	-1,9	-0,3	-5,7	-10,7
45,0	2,7	19,0	1,0	-2,2	-0,3	-6,1	-11,2

% Mezcla	pH	pe	Leonhardite	Maghemite	Magnetite	Manganite
5,0	6,3	15,0	22,7	10,2	11,3	3,3
6,0	6,2	15,1	22,2	10,1	11,1	3,2
7,0	6,1	15,3	21,6	10,0	11,0	3,0
8,0	6,0	15,4	20,8	10,0	10,8	2,9
9,0	5,9	15,5	19,9	9,8	10,6	2,8
10,0	5,8	15,6	18,9	9,7	10,4	2,6
11,0	5,7	15,8	17,5	9,5	10,2	2,4
12,0	5,5	15,9	15,7	9,3	9,8	2,2
13,0	5,3	16,1	13,1	9,0	9,3	1,9
14,0	5,0	16,4	8,7	8,4	8,4	1,3
15,0	4,5	16,9	1,2	7,3	6,8	0,3
16,0	4,2	17,3	-4,7	6,3	5,2	-0,4
17,0	3,9	17,6	-8,2	5,5	4,0	-0,8
18,0	3,8	17,7	-10,8	4,8	3,0	-1,1
19,0	3,6	17,9	-12,7	4,2	2,1	-1,4
20,0	3,5	18,0	-14,3	3,7	1,4	-1,6
25,0	3,2	18,4	-18,9	2,0	-1,2	-2,2
30,0	3,0	18,6	-21,3	1,0	-2,7	-2,5
35,0	2,8	18,7	-22,8	0,3	-3,8	-2,7
40,0	2,7	18,9	-23,9	-0,2	-4,6	-2,8
45,0	2,7	19,0	-24,6	-0,6	-5,2	-2,9

% Mezcla	pH	pe	Nsutite	Pyrolusite	Pyrophyllite	Quartz
5,0	6,3	15,0	7,3	6,0	13,3	0,8
6,0	6,2	15,1	7,3	5,9	13,3	0,9
7,0	6,1	15,3	7,2	5,8	13,1	0,9
8,0	6,0	15,4	7,1	5,7	13,0	0,9
9,0	5,9	15,5	7,0	5,6	12,7	0,9
10,0	5,8	15,6	6,8	5,5	12,4	1,0
11,0	5,7	15,8	6,6	5,3	12,0	1,0
12,0	5,5	15,9	6,4	5,1	11,3	1,0
13,0	5,3	16,1	6,1	4,7	10,4	1,0
14,0	5,0	16,4	5,5	4,2	8,8	1,1
15,0	4,5	16,9	4,6	3,3	6,0	1,1
16,0	4,2	17,3	3,9	2,5	3,9	1,1
17,0	3,9	17,6	3,4	2,1	2,6	1,1
18,0	3,8	17,7	3,1	1,8	1,6	1,1
19,0	3,6	17,9	2,9	1,6	0,9	1,1
20,0	3,5	18,0	2,7	1,4	0,4	1,2
25,0	3,2	18,4	2,2	0,8	-1,3	1,2
30,0	3,0	18,6	1,9	0,5	-2,1	1,3
35,0	2,8	18,7	1,7	0,4	-2,6	1,3
40,0	2,7	18,9	1,6	0,2	-2,9	1,4
45,0	2,7	19,0	1,5	0,1	-3,1	1,4

Anexo 2: Resultados de remoción de Hierro



UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE PROCESOS QUÍMICOS

Laboratorio de Análisis Instrumental



PROCEDENCIA: Profesora Paula Guerra
Departamento de Ingeniería Química y Ambiental
Campus San Joaquín, Santiago

IDENTIFICACIÓN MUESTRAS: Se reciben 12 muestras (20 de Mayo 2016)

ANÁLISIS SOLICITADO: Hierro

MÉTODO ANÁLISIS: Espectrofotometría de Absorción Atómica

RESULTADOS:

V.Barrera	
Muestra	ppm real
Inicial	102,21
pH 3.0	59,49
pH 3.5	4,08
pH 4.0	0,85
pH 4.5	0,03
pH 5.0	2,37
pH 5.5	ND
pH 6.0	2,04
pH 6.5	ND
pH 7.0	ND
pH 7.5	1,73
pH 9.0	ND

ND: Significa que no ha sido determinado

Atentamente,

Anita González H.
Apoyo Académico
Fono: 32-2654331

Valparaíso, 20 de Mayo de 2016

Anexo 3: Condiciones óptimas de remoción considerando Fe(OH)₃ y Al(OH)₃

Solución		Remoción (%)				Precipitación	As y S sobre Fe(OH) ₃		% remoción absoluta
pH	%	Fe	Al	As	S(6)	suma fases[mg/L]	% As_hfo	% S_hfo	As
2,97	30,0%	0,00%	0,01%	0,00%	0,09%	0,00	0%	0%	0%
3,17	25,0%	0,00%	0,01%	0,00%	0,09%	0,00	0%	0%	0%
3,47	20,0%	12,66%	0,01%	2,45%	0,13%	2,55	2%	47%	2%
3,52	19,0%	29,82%	0,00%	5,42%	0,17%	5,74	2%	47%	4%
3,57	18,0%	47,31%	0,01%	8,11%	0,21%	8,67	2%	47%	5%
3,65	17,0%	64,57%	0,01%	10,50%	0,25%	11,23	2%	47%	6%
3,78	16,0%	80,48%	0,01%	12,56%	0,28%	13,25	2%	47%	7%
4,01	15,0%	92,97%	0,01%	14,42%	0,30%	14,45	2%	47%	8%
4,67	14,0%	99,20%	0,01%	19,89%	0,30%	14,50	3%	45%	10%
5,37	13,0%	99,85%	0,28%	38,28%	0,26%	13,84	5%	38%	18%
5,40	12,0%	99,85%	7,37%	38,08%	0,25%	16,88	5%	37%	17%
5,42	11,0%	99,85%	15,72%	38,03%	0,25%	19,94	5%	37%	16%
5,45	10,0%	99,85%	25,73%	38,22%	0,24%	23,02	5%	36%	15%
5,47	9,5%	99,85%	31,52%	38,47%	0,23%	24,58	5%	36%	14%
5,50	9,0%	99,85%	37,93%	38,88%	0,23%	26,14	5%	35%	14%
5,52	8,5%	99,85%	45,10%	39,53%	0,23%	27,72	5%	35%	13%
5,56	8,0%	99,86%	53,15%	40,54%	0,22%	29,31	5%	34%	13%
5,56	7,9%	99,86%	54,88%	40,80%	0,22%	29,63	5%	34%	13%
5,57	7,8%	99,86%	56,66%	41,09%	0,22%	29,95	5%	34%	13%
5,58	7,7%	99,86%	58,48%	41,41%	0,22%	30,27	5%	34%	13%
5,59	7,6%	99,86%	60,35%	41,77%	0,22%	30,59	6%	33%	13%
5,60	7,5%	99,86%	62,27%	42,17%	0,22%	30,91	6%	33%	13%
5,61	7,4%	99,87%	64,24%	42,61%	0,21%	31,24	6%	33%	13%
5,62	7,3%	99,87%	66,27%	43,11%	0,21%	31,57	6%	33%	13%
5,63	7,2%	99,87%	68,36%	43,66%	0,21%	31,89	6%	32%	13%
5,65	7,1%	99,87%	70,50%	44,29%	0,21%	32,22	6%	32%	13%
5,66	7,0%	99,88%	72,70%	45,02%	0,21%	32,55	6%	32%	13%
5,68	6,9%	99,88%	74,97%	45,85%	0,21%	32,89	6%	31%	13%
5,70	6,8%	99,88%	77,31%	46,82%	0,21%	33,22	6%	31%	13%
5,72	6,7%	99,89%	79,72%	47,96%	0,20%	33,56	6%	30%	14%
5,74	6,6%	99,89%	82,21%	49,33%	0,20%	33,90	7%	29%	14%
5,77	6,5%	99,90%	84,77%	51,01%	0,20%	34,24	7%	29%	14%
5,81	6,4%	99,90%	87,43%	53,13%	0,19%	34,58	7%	28%	14%
5,86	6,3%	99,91%	90,17%	55,94%	0,19%	34,93	8%	26%	15%
5,92	6,2%	99,92%	92,99%	59,92%	0,18%	35,28	8%	24%	16%
6,03	6,1%	99,94%	95,87%	66,29%	0,17%	35,62	9%	21%	17%
6,30	6,0%	99,97%	98,45%	78,35%	0,15%	35,85	11%	15%	20%
6,74	5,9%	99,99%	99,07%	88,85%	0,13%	35,49	12%	7%	23%
7,01	5,8%	99,99%	98,72%	91,85%	0,12%	34,85	12%	4%	23%
7,18	5,7%	99,99%	98,22%	93,63%	0,11%	34,18	13%	3%	23%
7,31	5,6%	99,99%	97,66%	95,01%	0,11%	33,49	13%	3%	24%
7,41	5,5%	99,99%	97,07%	96,08%	0,11%	32,79	13%	3%	23%
7,72	5,0%	99,99%	93,62%	98,45%	0,11%	29,30	13%	3%	23%
7,90	4,5%	99,99%	89,43%	99,06%	0,10%	25,79	14%	2%	21%
8,03	4,0%	99,99%	84,32%	99,27%	0,10%	22,28	14%	2%	20%
8,12	3,5%	99,99%	77,94%	99,35%	0,10%	18,78	14%	2%	18%
8,20	3,0%	99,99%	69,74%	99,36%	0,10%	15,29	14%	2%	17%
8,27	2,5%	99,99%	58,78%	99,33%	0,10%	11,80	14%	2%	15%
8,33	2,0%	99,99%	43,39%	99,26%	0,10%	8,31	14%	2%	14%
8,38	1,5%	99,99%	20,14%	99,14%	0,10%	4,82	15%	1%	12%
8,43	1,0%	99,99%	0,00%	98,93%	0,10%	2,59	15%	1%	10%
8,48	0,5%	99,99%	0,00%	98,57%	0,09%	2,13	16%	1%	9%

Anexo 4: Condiciones óptimas de remoción considerando Schwertmannita y Basaluminita

Solución resultante		% Remoción				Fases minerales			Base confluencia inicial
pH	Qazufre/Q total	Fe	Al	As	S(6)	Suma fases[mg/L]	% As_hfo	% S_hfo	Remoción total arsénico
2,8	30,0%	93,13%	0,02%	20,36%	0,62%	49,6	2%	47%	20%
3,0	25,0%	96,97%	0,02%	19,66%	0,60%	43,5	2%	47%	17%
3,3	20,0%	99,24%	0,01%	18,44%	0,56%	36,2	2%	47%	13%
3,3	19,0%	99,50%	0,01%	18,16%	0,55%	34,6	2%	47%	12%
3,4	18,0%	99,70%	0,01%	17,88%	0,53%	33,0	2%	47%	11%
3,6	17,0%	99,84%	0,01%	17,64%	0,52%	31,4	2%	47%	11%
3,8	16,0%	99,93%	0,01%	17,57%	0,50%	29,8	2%	47%	10%
4,1	15,0%	99,98%	0,01%	18,32%	0,49%	28,1	2%	46%	10%
4,2	14,0%	99,99%	5,39%	18,25%	0,61%	31,6	2%	46%	9%
4,2	13,0%	99,99%	12,76%	17,60%	0,78%	36,3	2%	46%	8%
4,3	12,0%	99,99%	21,28%	16,96%	0,95%	40,9	2%	46%	8%
4,3	11,0%	99,99%	31,26%	16,33%	1,13%	45,4	2%	46%	7%
4,4	10,0%	99,99%	43,08%	15,74%	1,33%	49,9	2%	46%	6%
4,4	9,5%	99,99%	49,85%	15,47%	1,43%	52,2	2%	46%	6%
4,4	9,0%	99,99%	57,29%	15,26%	1,53%	54,4	2%	46%	5%
4,5	8,5%	99,99%	65,52%	15,11%	1,63%	56,6	2%	46%	5%
4,5	8,0%	99,99%	74,64%	15,13%	1,74%	58,7	2%	46%	5%
4,5	7,9%	99,99%	76,58%	15,16%	1,76%	59,1	2%	46%	5%
4,6	7,8%	99,99%	78,56%	15,22%	1,78%	59,5	2%	46%	5%
4,6	7,7%	99,99%	80,57%	15,30%	1,80%	60,0	2%	46%	5%
4,6	7,6%	99,99%	82,63%	15,40%	1,82%	60,4	2%	46%	5%
4,6	7,5%	99,99%	84,73%	15,55%	1,84%	60,8	2%	45%	5%
4,7	7,4%	99,99%	86,87%	15,75%	1,86%	61,1	2%	45%	5%
4,7	7,3%	99,99%	89,04%	16,03%	1,88%	61,5	2%	45%	5%
4,7	7,2%	99,99%	91,24%	16,43%	1,90%	61,9	2%	45%	5%
4,8	7,1%	99,99%	93,46%	17,04%	1,92%	62,2	2%	45%	5%
4,9	7,0%	99,99%	95,67%	18,08%	1,94%	62,5	2%	44%	5%
5,0	6,9%	100,00%	97,82%	20,27%	1,95%	62,8	2%	43%	6%
5,3	6,8%	100,00%	99,61%	29,47%	1,95%	62,8	3%	39%	8%
6,2	6,7%	100,00%	99,99%	82,01%	1,85%	62,2	9%	17%	23%
6,8	6,6%	100,00%	99,99%	93,35%	1,79%	61,4	10%	8%	26%
7,0	6,5%	100,00%	99,99%	95,57%	1,76%	60,5	11%	6%	26%
7,2	6,4%	100,00%	99,98%	96,74%	1,74%	59,7	11%	5%	26%
7,3	6,3%	100,00%	99,97%	97,54%	1,72%	58,8	11%	4%	26%
7,4	6,2%	100,00%	99,96%	98,11%	1,69%	58,0	11%	4%	26%
7,5	6,1%	100,00%	99,95%	98,51%	1,67%	57,1	11%	4%	26%
7,5	6,0%	100,00%	99,93%	98,79%	1,65%	56,3	11%	4%	26%
7,6	5,9%	100,00%	99,92%	99,00%	1,63%	55,5	11%	4%	25%
7,7	5,8%	100,00%	99,90%	99,15%	1,61%	54,6	11%	4%	25%
7,7	5,7%	100,00%	99,88%	99,26%	1,59%	53,8	11%	4%	25%
7,7	5,6%	100,00%	99,86%	99,35%	1,57%	52,9	11%	4%	25%
7,8	5,5%	100,00%	99,84%	99,42%	1,55%	52,1	11%	4%	24%
7,9	5,0%	100,00%	99,70%	99,61%	1,44%	47,8	11%	4%	23%
8,0	4,5%	100,00%	99,51%	99,68%	1,33%	43,6	11%	3%	21%
8,1	4,0%	100,00%	99,26%	99,71%	1,22%	39,3	12%	3%	20%
8,2	3,5%	100,00%	98,92%	99,72%	1,10%	35,1	12%	3%	18%
8,3	3,0%	100,00%	98,46%	99,71%	0,97%	30,8	12%	3%	17%
8,3	2,5%	100,00%	97,83%	99,69%	0,85%	26,6	12%	2%	15%
8,4	2,0%	100,00%	96,90%	99,65%	0,71%	22,3	12%	2%	14%
8,4	1,5%	100,00%	95,46%	99,59%	0,58%	18,0	12%	2%	12%
8,5	1,0%	100,00%	92,98%	99,50%	0,43%	13,7	13%	2%	11%
8,5	0,5%	100,00%	87,82%	99,34%	0,28%	9,4	13%	1%	9%

Anexo 5: Condiciones óptimas de remoción considerando Schwertmannita y $\text{Al}(\text{OH})_3$

Solución		Remoción (%)				Precipitación	As y S sobre Schwert		% remoción absoluta
pH	%	Fe	Al	As	S(6)	suma [mg/L]	% As_hfo	% S_hfo	As
2,83	30,0%	93,03%	0,02%	17,52%	0,56%	37,3	2%	46%	17,5%
2,99	25,0%	96,91%	0,02%	16,90%	0,55%	37,2	2%	46%	14,3%
3,25	20,0%	99,22%	0,01%	15,83%	0,51%	36,2	2%	46%	10,9%
3,33	19,0%	99,48%	0,01%	15,57%	0,50%	34,6	2%	46%	10,3%
3,43	18,0%	99,69%	0,01%	15,32%	0,48%	33,0	2%	46%	9,7%
3,56	17,0%	99,84%	0,01%	15,11%	0,47%	31,4	2%	46%	9,1%
3,74	16,0%	99,93%	0,01%	15,03%	0,46%	29,8	2%	46%	8,5%
4,07	15,0%	99,98%	0,01%	15,60%	0,44%	28,1	2%	46%	8,4%
4,92	14,0%	100,00%	0,01%	24,18%	0,41%	26,4	3%	43%	12,3%
5,38	13,0%	100,00%	1,70%	37,96%	0,37%	24,9	5%	37%	18,1%
5,40	12,0%	100,00%	8,80%	37,76%	0,36%	27,2	5%	36%	16,8%
5,42	11,0%	100,00%	17,17%	37,71%	0,34%	29,5	5%	36%	15,6%
5,46	10,0%	100,00%	27,20%	37,92%	0,32%	31,9	5%	36%	14,5%
5,48	9,5%	100,00%	32,99%	38,18%	0,31%	33,0	5%	35%	14,0%
5,50	9,0%	100,00%	39,42%	38,60%	0,30%	34,2	5%	35%	13,6%
5,53	8,5%	100,00%	46,60%	39,27%	0,29%	35,4	5%	34%	13,2%
5,56	8,0%	100,00%	54,68%	40,32%	0,28%	36,6	5%	33%	13,0%
5,57	7,9%	100,00%	56,41%	40,60%	0,28%	36,9	5%	33%	12,9%
5,58	7,8%	100,00%	58,19%	40,90%	0,28%	37,1	5%	33%	12,9%
5,59	7,7%	100,00%	60,02%	41,24%	0,28%	37,4	5%	33%	12,9%
5,60	7,6%	100,00%	61,89%	41,62%	0,27%	37,6	6%	33%	12,9%
5,61	7,5%	100,00%	63,82%	42,03%	0,27%	37,9	6%	32%	12,9%
5,62	7,4%	100,00%	65,79%	42,50%	0,27%	38,1	6%	32%	12,9%
5,63	7,3%	100,00%	67,83%	43,02%	0,27%	38,4	6%	32%	12,9%
5,64	7,2%	100,00%	69,92%	43,62%	0,26%	38,6	6%	32%	13,0%
5,66	7,1%	100,00%	72,06%	44,29%	0,26%	38,9	6%	31%	13,0%
5,67	7,0%	100,00%	74,27%	45,06%	0,26%	39,1	6%	31%	13,1%
5,69	6,9%	100,00%	76,55%	45,96%	0,25%	39,4	6%	30%	13,2%
5,71	6,8%	100,00%	78,90%	47,01%	0,25%	39,7	6%	30%	13,4%
5,73	6,7%	100,00%	81,31%	48,26%	0,25%	39,9	6%	29%	13,6%
5,76	6,6%	100,00%	83,81%	49,77%	0,24%	40,2	7%	29%	13,9%
5,79	6,5%	100,00%	86,39%	51,66%	0,24%	40,5	7%	28%	14,2%
5,83	6,4%	100,00%	89,05%	54,11%	0,23%	40,7	7%	27%	14,7%
5,89	6,3%	100,00%	91,79%	57,46%	0,23%	41,0	8%	25%	15,5%
5,97	6,2%	100,00%	94,62%	62,48%	0,22%	41,3	8%	23%	16,6%
6,14	6,1%	100,00%	97,40%	71,35%	0,20%	41,5	10%	18%	18,8%
6,55	6,0%	100,00%	99,05%	85,25%	0,17%	41,7	11%	10%	22,2%
6,90	5,9%	100,00%	98,92%	90,52%	0,16%	41,2	12%	5%	23,3%
7,11	5,8%	100,00%	98,48%	92,68%	0,15%	40,5	12%	4%	23,5%
7,25	5,7%	100,00%	97,96%	94,26%	0,14%	39,8	13%	3%	23,6%
7,36	5,6%	100,00%	97,39%	95,49%	0,14%	39,0	13%	3%	23,6%
7,45	5,5%	100,00%	96,79%	96,42%	0,14%	38,3	13%	3%	23,6%
7,74	5,0%	100,00%	93,33%	98,50%	0,13%	34,4	13%	2%	22,6%
7,91	4,5%	100,00%	89,13%	99,06%	0,12%	30,5	14%	2%	21,2%
8,03	4,0%	100,00%	84,01%	99,26%	0,11%	26,6	14%	2%	19,7%
8,13	3,5%	100,00%	77,63%	99,33%	0,10%	22,7	14%	2%	18,2%
8,21	3,0%	100,00%	69,42%	99,34%	0,09%	18,9	14%	2%	16,6%
8,27	2,5%	100,00%	58,45%	99,31%	0,08%	15,0	14%	2%	15,1%
8,33	2,0%	100,00%	43,04%	99,24%	0,07%	11,2	14%	1%	13,6%
8,38	1,5%	100,00%	19,76%	99,10%	0,07%	7,3	15%	1%	12,0%
8,43	1,0%	100,00%	0,00%	98,89%	0,06%	4,7	15%	1%	10,5%
8,48	0,5%	100,00%	0,00%	98,52%	0,04%	3,9	16%	1%	8,9%

Anexo 6: Condiciones óptimas de remoción considerando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y Basaluminita

Solución		Remoción (%)				Precipitación	As y S sobre $\text{Fe}(\text{OH})_3$		Remoción total
pH	%	Fe	Al	As	S(6)	suma [mg/L]	% As_hfo	% S_hfo	As
3,0	30,0%	0,00%	0,01%	0,00%	0,09%	0,00	0%	98%	0,0%
3,2	25,0%	0,00%	0,01%	0,00%	0,09%	0,00	0%	95%	0,0%
3,5	20,0%	12,66%	0,01%	2,45%	0,13%	2,55	2%	47%	1,7%
3,5	19,0%	29,82%	0,00%	5,42%	0,17%	5,74	2%	47%	3,6%
3,6	18,0%	47,31%	0,01%	8,11%	0,21%	8,67	2%	47%	5,1%
3,7	17,0%	64,57%	0,01%	10,50%	0,25%	11,23	2%	47%	6,3%
3,8	16,0%	80,48%	0,01%	12,56%	0,28%	13,25	2%	47%	7,1%
4,0	15,0%	92,97%	0,01%	14,42%	0,30%	14,45	2%	47%	7,8%
4,2	14,0%	96,64%	3,84%	15,30%	0,42%	17,84	2%	47%	7,8%
4,2	13,0%	96,74%	11,39%	14,87%	0,62%	23,52	2%	47%	7,1%
4,3	12,0%	96,86%	20,12%	14,44%	0,84%	29,17	2%	47%	6,4%
4,3	11,0%	97,02%	30,34%	14,04%	1,07%	34,79	2%	47%	5,8%
4,4	10,0%	97,24%	42,44%	13,69%	1,31%	40,37	2%	47%	5,2%
4,4	9,5%	97,39%	49,37%	13,55%	1,44%	43,14	2%	47%	5,0%
4,4	9,0%	97,57%	56,98%	13,46%	1,57%	45,88	2%	47%	4,7%
4,5	8,5%	97,80%	65,40%	13,45%	1,70%	48,59	2%	47%	4,5%
4,5	8,0%	98,09%	74,71%	13,59%	1,83%	51,25	2%	46%	4,4%
4,5	7,9%	98,16%	76,69%	13,65%	1,85%	51,77	2%	46%	4,3%
4,6	7,8%	98,23%	78,71%	13,73%	1,88%	52,29	2%	46%	4,3%
4,6	7,7%	98,31%	80,77%	13,83%	1,91%	52,81	2%	46%	4,3%
4,6	7,6%	98,40%	82,87%	13,97%	1,93%	53,31	2%	46%	4,3%
4,6	7,5%	98,49%	85,01%	14,13%	1,96%	53,82	2%	46%	4,3%
4,7	7,4%	98,60%	87,18%	14,35%	1,98%	54,31	2%	46%	4,4%
4,7	7,3%	98,71%	89,39%	14,65%	2,01%	54,79	2%	46%	4,4%
4,7	7,2%	98,84%	91,62%	15,08%	2,04%	55,26	2%	45%	4,5%
4,8	7,1%	98,99%	93,87%	15,72%	2,06%	55,70	2%	45%	4,6%
4,9	7,0%	99,18%	96,09%	16,82%	2,08%	56,10	2%	45%	4,9%
5,0	6,9%	99,42%	98,21%	19,27%	2,09%	56,43	2%	43%	5,5%
5,4	6,8%	99,77%	99,79%	31,72%	2,08%	56,48	4%	38%	9,0%
6,3	6,7%	99,97%	99,99%	78,14%	1,95%	55,83	10%	16%	22,0%
6,7	6,6%	99,99%	99,99%	89,41%	1,87%	55,07	12%	7%	24,9%
7,0	6,5%	99,99%	99,99%	92,21%	1,82%	54,30	12%	5%	25,4%
7,1	6,4%	99,99%	99,98%	93,86%	1,78%	53,54	13%	4%	25,6%
7,3	6,3%	99,99%	99,97%	95,15%	1,75%	52,77	13%	3%	25,6%
7,4	6,2%	99,99%	99,96%	96,17%	1,72%	52,00	13%	3%	25,6%
7,4	6,1%	99,99%	99,95%	96,95%	1,69%	51,23	13%	3%	25,5%
7,5	6,0%	99,99%	99,94%	97,53%	1,67%	50,46	13%	3%	25,4%
7,6	5,9%	99,99%	99,92%	97,96%	1,64%	49,69	13%	3%	25,2%
7,6	5,8%	99,99%	99,91%	98,29%	1,62%	48,92	13%	3%	24,9%
7,7	5,7%	100,00%	99,89%	98,53%	1,60%	48,15	13%	3%	24,7%
7,7	5,6%	100,00%	99,87%	98,72%	1,57%	47,38	13%	3%	24,4%
7,8	5,5%	100,00%	99,85%	98,86%	1,55%	46,61	13%	3%	24,2%
7,9	5,0%	100,00%	99,71%	99,25%	1,44%	42,75	14%	3%	22,7%
8,0	4,5%	99,99%	99,52%	99,40%	1,33%	38,88	14%	2%	21,2%
8,1	4,0%	99,99%	99,27%	99,46%	1,22%	35,00	14%	2%	19,7%
8,2	3,5%	99,99%	98,94%	99,47%	1,11%	31,12	14%	2%	18,2%
8,3	3,0%	99,99%	98,48%	99,45%	0,99%	27,23	14%	2%	16,7%
8,3	2,5%	99,99%	97,84%	99,40%	0,87%	23,34	14%	2%	15,1%
8,4	2,0%	99,99%	96,92%	99,32%	0,74%	19,44	14%	1%	13,6%
8,4	1,5%	99,99%	95,48%	99,19%	0,61%	15,54	15%	1%	12,0%
8,5	1,0%	99,99%	93,01%	98,98%	0,48%	11,64	15%	1%	10,5%
8,5	0,5%	99,99%	87,86%	98,61%	0,34%	7,72	16%	1%	8,9%

Anexo 7: Código utilizado tratamiento pasivo: 4 reencauces

```

PHASES
Schwertmannite
Fe8O8(OH)6(SO4)+ 22 H+ = 8 Fe+3 + SO4-2 + 14 H2O
log_k 10

```

```

SURFACE_MASTER_SPECIES 1
Al_      Al_OH

```

```

SURFACE_SPECIES 1
AsO4-3 + 3H+ + Al_OH = Al_H2AsO4 + H2O
log_k      26.94
AsO4-3 + 2H+ + Al_OH = Al_HAsO4- + H2O
log_k      21.79
AsO4-3 + Al_OH = Al_OHAsO4-3
log_k      6.39
Al_OH = Al_OH
log_k      0
Al_OH + H+ = Al_OH2+
log_k      7.17
Al_OH = Al_O- + H+
log_k     -11.18

```

```

SOLUTION_SPREAD

```

	Al	Alkalinity	As(5)	B	Br	Ca	Cl	Fe(2)	Fe(3)	K
Azufre	5,81 E-03		2,82 E-05	1,83 E-03	4,15 E-05	5,84 E-03	2,61 E-02	3,78 E-05	8,44E-04	2,25 E-03

	Al	Alkalinity	As(5)	B	Br	Ca	Cl	Fe(2)	Fe(3)	K
Caracarani	2,60 E-05	2,00E-03	6,68 E-07	3,06 E-04	6,27 E-06	3,00 E-03	5,37 E-03	5,38 E-06	1,02E-05	5,12 E-04

	Mg	Mn(2)	Mn(3)	N(5)	Na	Pb	S(6)	Si	Zn
Azufre	6,58E-03	1,83E-05	1,65 E-04	7,17 E-06	1,46 E-02	2,91E-06	2,56 E-02	3,34 E-03	1,51 E-04

	Mg	Mn(2)	Mn(3)	N(5)	Na	Pb	S(6)	Si	Zn
Caracarani	2,27E-03	0,00E+00	1,82 E-06	2,86 E-05	7,40 E-03	0,00E+00	4,97 E-03	2,50 E-04	1,53 E-06

```

END

```

```

EQUILIBRIUM_PHASES 1
Basaluminite 0 0
CO2(g) -3.6373 10
O2(g) -0.8833 10
Schwertmannite 0 0

```

```

END

SURFACE 1
  Al_OH Basaluminite      equilibrium_phase 0.046  9108
  Hfo_sOH Schwertmannite  equilibrium_phase 0.04   309160
  Hfo_wOH Schwertmannite  equilibrium_phase 1.6
  -donnan 1e-08
END
#USE SOLUTION 1
#USE SOLUTION 2

MIX
1  0.22
2  3.5

USE equilibrium_phases 1
USE surface 1

SAVE SOLUTION 3

END

#USE SOLUTION 1
#USE SOLUTION 3

MIX
1  0.24
3  3.72

USE equilibrium_phases 1
USE surface 1

SAVE SOLUTION 4

END

#USE SOLUTION 1
#USE SOLUTION 4

MIX
1  0.25
4  3.96

USE equilibrium_phases 1
USE surface 1

SAVE SOLUTION 5

END

#USE SOLUTION 1
#USE SOLUTION 5

MIX
1  0.29
5  4.21

```

```
USE equilibrium_phases 1  
USE surface 1
```

```
SAVE SOLUTION 6
```

```
END
```