



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE  
ESCUELA DE INGENIERÍA

**ATENUACIÓN NATURAL DE DRENAJE  
ÁCIDO EN AMBIENTES  
ACUÁTICOS: ASOCIACIÓN DE  
METALES Y DISTRIBUCIÓN DE  
TAMAÑOS DE PARTÍCULA EN UNA  
ZONA DE MEZCLA**

**MARÍA IGNACIA ABARCA RODRÍGUEZ**

Tesis para optar al grado de  
Magíster en Ciencias de la Ingeniería

Profesor Supervisor:  
**PABLO PASTÉN**

Santiago de Chile, Marzo, 2016

© 2016, María Ignacia Abarca Rodríguez



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE  
ESCUELA DE INGENIERÍA

**ATENUACIÓN NATURAL DE DRENAJE ÁCIDO  
EN AMBIENTES ACUÁTICOS: ASOCIACIÓN DE  
METALES Y DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE  
PARTÍCULA EN UNA ZONA DE MEZCLA**

**MARÍA IGNACIA ABARCA RODRÍGUEZ**

Tesis (Proyecto) presentada(o) a la Comisión integrada por los profesores:

**PABLO PASTÉN**

**CRISTIÁN ESCAURIAZA**

**MARINA COQUERY**

**HÉCTOR JORQUERA**

Para completar las exigencias del grado de  
Magíster en Ciencias de la Ingeniería

Santiago de Chile, Marzo, 2016

A mi familia y seres queridos:

Álvaro, Patricia, María Fernanda,  
María Francisca y Alvarito. Elsa,  
Albina y Eduardo. Y en especial a  
Orlando.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco el apoyo incondicional y paciencia de mi familia, sin el cual hubiera sido imposible de realizar este trabajo.

Agradezco el trabajo colaborativo del grupo de Geoquímica Ambiental, especialmente a Paula Guerra, Guillermo Arce, Mauricio Montecinos, y a mi profesor supervisor Pablo Pastén, por su ayuda, conocimiento y apoyo para completar esta tesis.

Agradezco a Marina Coquery de IRSTEA por su conocimiento, disponibilidad y buena voluntad para aclarar dudas y conceptos de química ambiental.

Agradezco a Lorena Silva, José Tomás Díaz y Fernanda Carrasco por su ayuda en el trabajo de laboratorio. Agradezco el trabajo de mi comisión de magíster en la revisión y evaluación de este trabajo.

Finalmente, reconozco el apoyo de las fuentes de financiamiento de esta investigación: Proyecto Fondecyt 1130936 y Proyecto Fondap 15110020. Asimismo, agradezco la beca de la Fundación San Carlos de Maipo.

## ÍNDICE GENERAL

	Pág.
DEDICATORIA.....	ii
AGRADECIMIENTOS .....	iii
ÍNDICE DE TABLAS .....	ix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
RESUMEN.....	xvii
ABSTRACT .....	xviii
1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Drenaje ácido de mina: origen e impacto.....	1
1.2 El rol de las zonas de mezcla en el control del flujo de metales .....	4
1.3 Avances y desafíos en el conocimiento de la especiación de metales en zonas de mezcla.....	5
1.3.1 Especies comúnmente encontradas en medios acuáticos y dependencia del pH.....	5
1.3.2 Asociación de As, Cu y Zn a HFO y HAO y su movilidad ambiental	6
1.3.3 Especiación de metales en confluencias fluviales .....	8
1.3.4 LISST: una técnica de última generación que ha sido empleada para caracterizar in situ la distribución de tamaño de partículas en ambientes marinos.....	10
1.4 Preguntas de investigación y objetivos de la tesis.....	11
1.4.1 Preguntas de investigación.....	13
1.4.2 Hipótesis .....	14
1.4.3 Objetivos.....	14
2 DISEÑO EXPERIMENTAL.....	16
2.1 La confluencia como un modelo experimental .....	16
2.2 Evaluación del desempeño analítico del sistema experimental .....	20
2.2.1 Evaluación del desempeño analítico del LISST-100X con partículas de tamaño conocido .....	20

a)	Evaluación del desempeño analítico del LISST-100X con NIST 1017b20	
b)	Evaluación del desempeño analítico del LISST-100X iniciando con una solución de NIST 1017b y luego diluyendo la partículas progresivamente	
	26	
2.2.2	Prueba inicial del setup experimental y LISST-100x con un sistema simple de precipitación de una solución de FeCl <sub>3</sub> .....	28
2.2.3	Evaluación del desempeño analítico del setup experimental.....	29
2.3	Mediciones de transecto en terreno .....	31
2.4	Experimento de mezcla .....	32
2.5	Experimento de línea de base aportada por la razón de mezcla final .....	34
2.6	Experimento de estudio de varias razones de mezcla antes y después de sonicar	
	35	
2.7	Métodos Analíticos .....	35
2.7.1	Medidor de pH y conductividad eléctrica.....	35
2.7.2	Medidor de turbiedad.....	36
2.7.3	Laser In-Situ Scattering and Transmissometry (LISST-100X) .....	36
2.7.4	Medición de metales disueltos .....	37
3	RESULTADOS .....	38
3.1	Antecedentes de campaña a terreno .....	38
3.1.1	Distribución espacial de los parámetros de calidad del agua.....	38
3.1.2	Distribución de tamaño de partícula en los transectos.....	41
3.2	Caracterización de partículas formadas en distintas razones de mezcla ..	45
3.3	Caracterización experimental de la distribución de tamaño de partículas de varias razones de mezcla .....	46
3.3.1	Parámetros de calidad química: pH, conductividad eléctrica y turbiedad .....	46
3.3.2	Distribución de tamaño de partículas.....	49
3.4	Línea de base aportada por la razón de mezcla final.....	56
3.4.1	Etapas 1: Control de partículas durante los primeros 20 minutos ...	56
3.4.2	Etapas 2: Control de partículas durante las 24 horas siguientes.....	58
3.5	Respuesta de la suspensión al ser llevada desde su ambiente de formación al ambiente de mezcla completa .....	62
3.5.1	Distribución de tamaño de partículas.....	62
a)	Partículas R_ÁC1 luego de ser trasladadas a R_MC .....	62

b)	Partículas de R_ÁC2 luego de ser trasladadas a R_MC .....	63
c)	Partículas de R_BÁS luego de ser trasladadas a R_MC .....	64
3.5.2	Parámetros de calidad del agua: pH, CE y turbiedad.....	67
3.5.3	Composición química de las partículas: concentraciones de Al, Fe, Cu, Zn y As.....	69
a)	Al y Fe .....	70
b)	Cu y Zn .....	72
c)	As .....	73
3.5.4	Análisis integrado de parámetros de calidad y distribución de tamaño de partículas.....	75
4	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS .....	79
	BIBLIOGRAFÍA.....	84
	A N E X O S.....	90
	Anexo A: Distribución de tamaño de partícula de las distintas razones de mezcla ...	91
	Razón de mezcla 0.01 antes de ser sonicada .....	91
	Razón de mezcla 0.01 después de ser sonicada .....	91
	Razón de mezcla 0.12 antes de ser sonicada .....	92
	Razón de mezcla 0.12 después de ser sonicada .....	92
	Razón de mezcla 0.20 antes de ser sonicada .....	93
	Razón de mezcla 0.20 después de ser sonicada .....	93
	Razón de mezcla 0.30 antes de ser sonicada .....	94
	Razón de mezcla 0.30 después de ser sonicada .....	94
	Razón de mezcla 0.50 antes de ser sonicada .....	95
	Razón de mezcla 0.50 después de ser sonicada .....	95
	Anexo B: Comparación experimento de traslado de partículas formadas en una razón de mezcla inicial hacia una razón de mezcla final.....	96
	1. Introducción .....	96
	2. Resultados .....	96
	2.1 R_ÁC1-R_MC.....	97
	2.1.1 pH, conductividad eléctrica y turbiedad.....	97
	2.1.2 Distribución de tamaño de partícula.....	99
	2.2 R_ÁC2-R_MC.....	101

2.2.1 pH, conductividad eléctrica y turbiedad.....	101
2.2.2 Distribución de tamaño de partícula.....	103
2.3 R_BÁS-R_MC.....	105
2.3.1 pH, conductividad eléctrica y turbiedad.....	105
2.3.2 Distribución de tamaño de partícula.....	107
3. Conclusiones .....	108

Anexo C. Protocolo de experimento: Respuesta de una suspensión de partículas reactivas a gradientes químicos controlados hidrológica e hidrodinámicamente .....	110
Objetivo: .....	110
Antes de: .....	110
Paso 1. Recolección de aguas .....	111
Paso 2. Mezclar el agua del Azufre y Caracarani de acuerdo a las razones de mezcla 111	
Paso 3. Empieza el Jar Test con razones de mezcla inicial y final, etapa de formación de partículas.....	111
Paso 4. Armado del circuito experimental.....	112
Paso 5. Recolección de partículas provenientes de la razón de mezcla inicial	113
Paso 6. Traspaso de partículas a la razón de mezcla final .....	113
Paso 7. Cinética final .....	113
Referencias.....	115

Anexo D. Protocolo experimento: Distribución de tamaño de partículas de varias razones de mezcla .....	116
Objetivo: .....	116
Paso 1. Formación de la razón de mezcla .....	116
Paso 2. Implementación del LISST .....	116
Paso 3. Sedimentación de las partículas .....	116
Paso 4. Sonicación .....	116
Paso 5. Medición de la muestra sonicada en el LISST .....	117
Referencias.....	117

Anexo E: Protocolo experimento: Control de partículas de la razón de mezcla final	118
Objetivo: .....	118
Antes de: .....	118
Paso 1. Caracterización de agua .....	118

Paso 2. Formación de razón de mezcla final .....	119
Paso 3. Sedimentación de las partículas provenientes de la razón final .....	119
Paso 4. Retiro de sobrenadante .....	119
Paso 5. Sobrenadante en el circuito .....	120
Paso 6. Filtración de sobrenadante. ....	120
Paso 7. Puesta en marcha.....	120
Referencias.....	121
Anexo F: Propuesta de protocolo para evaluación de desempeño analítico del LISST-100X con estándares monodispersos, polidispersos y muestras reales .....	122

## ÍNDICE DE TABLAS

Pág.

Tabla 1-1. Distintas visiones del origen y descripción de drenaje ácido, tomando en consideración el punto de vista de la ciencia y de la industria.....	2
Tabla 2-1. Parámetros de calidad del agua de los ríos involucrados. El río Azufre tiene un pH extremadamente ácido, mientras que el río Caracarani es más neutro. La diferencia entre ambos permite la formación de varias razones de mezcla al momento de juntar sus aguas .....	16
Tabla 2-2. Clases utilizadas para comparar las mediciones de tamaño de partícula hechas por el LISST-100X acerca de las partículas NIST 1017b contra la información entregada por el fabricante de las partículas .....	22
Tabla 3-1. Diámetros medios de los experimentos de mezcla y de las razones de mezcla involucradas por sí solas. La razón de mezcla R_ÁC1 (pH=3.1) luego de ser trasladada a R_MC (pH=2.88) es la que presenta los mayores tamaños de partículas mientras que R_BÁS (pH=4.3) los tamaños más pequeños .....	45
Tabla 3-2. Luego de sonicar las razones de mezcla aumenta considerablemente la variabilidad entre las muestras, incluso con RSD cercanos al 90% .....	51
Tabla 3-3. Evolución del pH, conductividad eléctrica y turbiedad en el tiempo para cada experimento de mezcla. La tendencia general para cada parámetro medido se mantiene en el tiempo .....	69
Tabla B-1. Parámetros de calidad del agua de las razones de mezcla solas.....	97
Tabla. B-2. Diámetros medios correspondientes al experimento de mezcla de R_ÁC1 en R_MC .....	98
Tabla B-3. pH, conductividad eléctrica y turbiedad en el tiempo para R_ÁC1 en R_MC .....	99
Tabla B-4. Diámetros medios correspondientes al experimento de mezcla de R_ÁC2 en R_MC .....	102
Tabla B-5. pH, conductividad eléctrica y turbiedad en el tiempo para R_ÁC2 en R_MC .....	103

Tabla B-6. Diámetros medios correspondientes al experimento de mezcla de R_BÁS en R_MC .....	106
Tabla B-7. pH, conductividad eléctrica y turbiedad en el tiempo para R_BÁS en R_MC .....	106
Tabla C-1. Tabla de muestreo de experimento de mezcla.....	114
Tabla E-1. Tabla de muestreo para el experimento de control de partículas .....	121
Tabla F-1. Características de partículas estándar monodispersas y polidisperas a utilizar para evaluar el desempeño analítico del LISST-100X .....	122

## ÍNDICE DE FIGURAS

Pág.

Figura 1-1. Modelo conceptual de una confluencia afectada por drenaje ácido. Se generan distintos frentes de mezcla y razones de mezcla representadas por $R_i$ , aguas abajo se produce mezcla completa entre ambos ríos. ....	12
Figura 1-2. Modelo conceptual plasmado en la confluencia Azufre-Caracarani, donde se observan los frentes ácido (mayor influencia del río Azufre), frente básico (mayor influencia del río Caracarani) y frente de mezcla. En cada uno de estos frentes se van generando distintas razones de mezcla que implican partículas propias de cada mezcla. ..	13
Figura 2-1. Etapas del estudio de la confluencia como modelo. La etapa de observación da las bases para el comienzo de la investigación, luego la segunda etapa entrega los datos necesarios para en la etapa final analizar y sacar conclusiones y perspectivas respecto al tema de estudio.....	18
Figura 2-2. Esquema de lo que se abordará en esta tesis, donde para (a) se realizaron experimentos de formación de varias razones de mezcla de manera independiente, para (b) se realizaron experimentos de formación de partículas y su posterior transferencia a la razón de mezcla completa. Finalmente, (c) se evaluó el desempeño analítico del LISST-100X .....	19
Figura 2-3. Distribución acumulada de las partículas estándar NIST 1017b. El rango de tamaños presente en las partículas va desde 100 a 400 $\mu\text{m}$ .....	21
Figura 2-4. Histograma de frecuencia comparativo entre la información entregada por el fabricante y las mediciones de tamaño realizadas por el LISST.100X para una repetición al azar. Se observa que los histogramas son similares con mayores diferencias entre los diámetros de partícula entre 200 y 300 $\mu\text{m}$ .....	23
Figura 2-5. Distribución acumulada comparativa entre la información entregada por el fabricante de las partículas NIST 1017b y las mediciones realizadas por el LISST-100X, donde la distribución medida experimentalmente es menor para cada tamaño de partícula.....	24

Figura 2-6. Resultado de la frecuencia obtenida luego de medir con el LISST-100X las 10 repeticiones del experimento .....	25
Figura 2-7. RSD de la frecuencia promedio según cada diámetro de partícula. Las mayores variaciones en las mediciones ocurren para los tamaños superiores a 350 $\mu\text{m}$ ....	26
Figura 2-8. Dilución progresiva de partículas estándar LISST-100X. A medida que aumentan las diluciones la fracción de mayor tamaño de las partículas estándar se va perdiendo.....	27
Figura 2-9. Setup experimental para evaluación del desempeño analítico del LISST-100X con $\text{FeCl}_3$ .....	29
Figura 2-10. Setup experimental inicial. En esta imagen se observa la celda de flujo utilizada en un principio para ubicar los sensores que medirían pH, conductividad eléctrica y turbiedad. Posteriormente se eliminó esta celda por la acumulación de partículas en ella .....	30
Figura 2-11. Esquema de jarra con sistema de medición multi-parámetro incorporado, esta jarra reemplazó a la celda de flujo utilizada en un principio.....	31
Figura 2-12. Setup experimental del circuito, se destacan la jarra con los sensores de medición incorporados y el LISST-100X que corresponde al instrumento que registrará la distribución de tamaño de partículas .....	33
Figura 3-1. Heterogeneidad de mezcla en la confluencia Azufre-Caracarani. (a) El sitio de estudio se ubica en el Altiplano, cercano a la frontera chilena- peruana. (b) Seis transectos fue utilizados para caracterizar la heterogeneidad generada aguas abajo de la confluencia. (c) La relación entre el pH y las razones de mezcla exhibe un comportamiento no lineal, característica de titulaciones ácido-base. (d) La relación entre la conductividad eléctrica y las razones de mezcla muestra un comportamiento lineal, lo que sugiere un comportamiento conservativo de los iones mayores. (e) A medida que se avanza hacia la razón de mezcla complete, el rango de razones de mezcla disminuye. ....	40
Figura 3-2. DTP representativa para una razón de mezcla 0.11 en el transecto ubicado a 54 m de la junta de los ríos. Se observan tres modas de tamaño de partículas de diámetros 5, 25 and 300 $\mu\text{m}$ . Para simplificar el análisis cada moda se representa con una	

burbuja, donde la ubicación del centro de la burbuja en el eje Y indica el tamaño de la moda a la que pertenece y el área del círculo correspondiente es proporcional a la concentración volumétrica de la moda..... 41

Figura 3-3. En el transecto ubicado a 25 m modas de menor predominan. A medida que aumenta la distancia desde la junta de los ríos se genera un aumento en la concentración de partículas más grandes hasta los 92 m. Luego a mayores distancias (173 y 182 m) las modas de mayor tamaño disminuyen su concentración mientras que las modas de menor tamaño aumentan su concentración..... 43

Figura 3-4. Distribución de concentración volumétrica total en función de la razón de mezcla para cada transecto. Para transectos hasta 69 m se observan concentraciones volumétricas bajas para todas las razones de mezcla, mientras que en el transecto de los 92 m la concentración volumétrica total aumenta, alcanzando un peak a una razón de mezcla cercana a 0.15..... 44

Figura 3-5. pH de las razones de mezclas antes y después de sonicar, luego de sonicar las muestras experimentan un leve aumento de su pH ..... 47

Figura 3-6. Conductividad eléctrica de la razones de mezcla antes y después de ser sonicadas. Se observa que las razones con mayor cantidad de agua del río Azufre (razones más altas) tienen una mayor conductividad ..... 48

Figura 3-7. Turbiedad de las muestras antes y después de ser sonicadas. La turbiedad es el parámetro más variable, puesto que se ve determinado por el pH..... 49

Figura 3-8. Los diámetros medios de las partículas son altamente variables, puesto que son dependiente de la cinética y condiciones de mezcla que se den en cada razón de mezcla..... 50

Figura 3-9. Variación de DTP en función de las razones de mezcla en experimentos de laboratorio (sonicado (b) y sin sonicar (a y c)). (a) y (b) muestran un área de burbujas proporcional a la concentración volumétrica, mientras que (c) muestra un área proporcional a la concentración de As. Se observa un patrón bimodal en las DTPs, con una concentración volumétrica máxima para una  $R \sim 0.2$ . La sonicación no cambia el patrón bimodal, pero aumenta la concentración de las partículas de menor tamaño. Razones de

mezcla altas (mayor volumen de Azufre) produce suspensiones de partículas con mayor [As]. (d) Relación entre el pH y las razones de mezcla. ....	53
Figura 3-10. Distribución de tamaño de tres razones de mezcla sin sonicar, la diferencia de concentración promedio está determinada por la composición de aguas de cada razón y por lo tanto por el pH que poseen .....	54
Figura 3-11. Desviación estándar promedio de las concentraciones registradas por cada razón de mezcla y para cada diámetro de partícula. Se observa que la mayor variabilidad se da para diámetros entre 16.8 y 45.3 $\mu\text{m}$ .....	55
Figura 3-12. pH y conductividad eléctrica durante la primera etapa del experimento de control de partículas de la razón de mezcla final. Ambos parámetros presentan tendencias opuestas, sin embargo, se dan algunos tiempos en donde los parámetros se mantienen constantes para cada caso .....	57
Figura 3-13. Distribución de tamaño de partícula durante los primeros 20 min del experimento de control de partículas. Se observa una baja concentración de partículas producto del tiempo que se mantuvo la mezcla .....	58
Figura 3-14. pH y conductividad eléctrica durante la segunda etapa del experimento de control de partículas de la razón de mezcla final. Estos parámetros presentan tendencias opuestas .....	59
Figura 3-15. Distribución de tamaño de partícula durante la segunda etapa del experimento de control de partículas. Se observa que la concentración de partículas luego de la filtración es casi despreciable .....	60
Figura 3-16. Evolución temporal de la concentración de aluminio y hierro durante la segunda etapa del experimento de control de partículas. El hierro se mantiene constante, mientras que el aluminio tiende a aumentar hacia las 24 hrs de iniciado el experimento ..	61
Figura 3-17. Evolución temporal de la concentración de arsénico, cobre y zinc durante la segunda etapa del experimento de control de partículas. La concentración de arsénico tiende a disminuir al igual que lo ocurrido en los experimentos de traslado de partículas .....	61
Figura 3-18. Cambios de las DTPs experimentados luego de trasladar las partículas formadas hacia la razón de mezcla completa. Se observa un patrón bimodal en general,	

donde todas las razones de mezcla convergen hacia un patrón de DTP similar al cabo de 4 h.....	66
Figura 3-19. DTPs de las razones de mezcla iniciales antes ser trasladadas hacia R_MC. Se observa un patrón bimodal para las razones de mezcla ácidas, mientras que la razón de mezcla básica presenta mayor concentración de partículas de mayor tamaño.....	67
Figura 3-20. Evolución de la concentración de aluminio disuelto en el tiempo para cada experimento de mezcla. La concentración de aluminio se mantiene relativamente constante para cada razón de mezcla.....	71
Figura 3-21. Evolución de la concentración de hierro disuelto en el tiempo para cada experimento de mezcla. La concentración de hierro no sufre grandes cambios en el tiempo para cada razón de mezcla.....	71
Figura 3-22. Evolución de la concentración de cobre disuelto en el tiempo para cada experimento de mezcla. La tendencia del cobre es a aumentar con el tiempo .....	72
Figura 3-23. Evolución de la concentración de zinc disuelto en el tiempo para cada experimento de mezcla. El zinc es altamente variable en su concentración para todas las razones de mezcla.....	73
Figura 3-24. Evolución de la concentración de arsénico disuelto en el tiempo para cada experimento de mezcla. Se observa una atenuación en la concentración de arsénico disuelto, por lo que se espera que mayor concentración de arsénico quede en forma particulada .....	74
Figura 3-25. Relación entre pH, tamaño de partícula y turbiedad para las partículas formadas en R_ÁC1 trasladadas a R_MC. El diámetro de partícula es variable mientras que la turbiedad varía en un rango menor .....	76
Figura 3-26. Relación entre pH, tamaño de partícula y turbiedad para las partículas formadas en R_ÁC2 trasladadas a R_MC. Tanto diámetro como turbiedad oscilan dentro de un menor rango en comparación a la primera razón de mezcla .....	76
Figura 3-27. Relación entre pH, tamaño de partícula y turbiedad para las partículas formadas en R_BÁS trasladadas a R_MC. En el caso de la razón de mezcla de pH más básico existe una mayor variabilidad en el rango de pH, puesto que, las partículas al ser trasladadas a un medio ácido deben estabilizarse .....	77

Figura 3-28. Relación entre arsénico disuelto y tamaño de partícula para cada experimento de mezcla. La razón de mezcla más básica presenta una mayor concentración de arsénico para tamaños de partícula más pequeños .....	78
Figura A-1. Razón 0.01 sin sonicar .....	91
Figura A-2. Razón 0.01 sonicada .....	91
Figura A-3. Razón 0.12 sin sonicar .....	92
Figura A-4. Razón 0.12 sonicada .....	92
Figura A-5. Razón 0.20 sin sonicar .....	93
Figura A-6. Razón 0.20 sonicada .....	93
Figura A-7. Razón 0.30 sin sonicar .....	94
Figura A-8. Razón 0.30 sonicada .....	94
Figura A-9. Razón 0.50 sin sonicar .....	95
Figura A-10. Razón 0.50 sonicada .....	95
Figura B-1. Distribución de tamaño de partícula comparativa en tres instantes de tiempo equivalentes para R_ÁC1 en R_MC .....	101
Figura B-2. Distribución de tamaño de partícula comparativa en tres instantes de tiempo equivalentes para R_ÁC2 en R_MC .....	105
Figura B-3. Distribución de tamaño de partícula comparativa en tres instantes de tiempo equivalentes para R_BÁS en R_MC .....	108
Figura E-1. Esquema del proceso de recolección de sobrenadante .....	119

## RESUMEN

El drenaje ácido es un problema de calidad del agua relevante en cuencas andinas mineras, afectando la sustentabilidad de actividades urbanas, agrícolas e industriales. Las zonas de neutralización de drenaje ácido son dominios reactivos donde los cambios en pH y ambientes químicos favorecen la formación y disolución de partículas de oxihidróxidos de hierro y aluminio. Estas partículas pueden cambiar significativamente la dinámica de metales y metaloides tóxicos a lo largo de la red drenaje a través de procesos de sorción, desorción y sedimentación. Sin embargo, se sabe muy poco sobre el comportamiento de la distribución de tamaños de partícula (DTP) en zonas de mezcla reactiva de drenaje ácido y su relación con la especiación de metales. Este trabajo caracterizó: (a) la DTP para razones de mezcla representativas de la heterogeneidad en una confluencia fluvial; y (b) la respuesta de la DTP y especiación a cambios en ambientes químicos cuando la suspensión migra hacia zonas de mezcla completa. Este trabajo también (c) implementa y describe el desempeño de la técnica LISST (*Laser In Situ Scattering Transmissometry*) para medición de DTP. Como modelo de estudio se usó la mezcla de los ríos Azufre (pH=2, altos metales disueltos) y Caracarani (pH=8, bajos metales disueltos). El análisis de la DTP para razones de mezcla Azufre/Caracarani entre 0,01 y 0,5 mostró que las razones de mezcla de mayor pH presentan tamaños de partículas menores. Se observó que partículas formadas en un ambiente más básico disminuyen su tamaño al ser transferidas al pH de mezcla completa mientras que las partículas formadas en ambientes más ácidos aumentan de tamaño. Las cinéticas de reacción contrastan con las escalas de tiempo del transporte advectivo. La brecha con el equilibrio de mezcla completa muestra un comportamiento diferencial entre metales existiendo así condiciones óptimas para remover cada metal. Esta tesis contribuye a entender mejor las bases que controlan las interacciones químicas-hidrodinámicas en cuencas afectadas por actividades mineras y a identificar oportunidades para mejorar su sustentabilidad.

Palabras clave: arsénico, drenaje ácido, atenuación natural, distribución de tamaño de partículas, metales, *sustentabilidad*

## ABSTRACT

Acid drainage is a relevant water quality problem in Andean watersheds, affecting the sustainability of urban, agricultural and industrial activities. Mixing zones receiving acid drainage are reactive domains where changes in pH and chemical environments favor the formation and dissolution of iron and aluminum oxyhydroxides. These particles can significantly change the dynamics of toxic metals and metalloids throughout the drainage network via sorption, desorption and settling processes. However, little is known about the behavior of particle size distributions (PSDs) in acid drainage mixing zones and their relationship with metal speciation. This work studied (a) the PSDs for mixing ratios that represent the heterogeneity found in fluvial confluences and (b) the response of PSDs and metal speciation to environmental changes found when the particles migrate towards complete mixing conditions. This thesis also (c) implements and describes the performance of the LISST (laser in situ scattering transmissometry) for the measurement of PSDs in natural and laboratory models. The mixing between the Azufre (pH=2, high dissolved metals) and Caracarani (pH=8,3, low dissolved metals) was used as a study model. The analysis of PSDs for Azufre/Caracarani mixing ratios between 0,01 and 0,5 showed that larger particles formed at higher pHs. When relocated from low pHs to full mixing conditions particle sizes increased. The observed reaction kinetics are slow compared to the time scale of advective transport, opening opportunities for engineered controls for the metal flux. The gap between local and full mixing conditions showed a differential behavior depending on the specific metal, which hints different optimal removal conditions for each metal. This work contributes to a better understanding of the chemical-hydrodynamic interactions in watersheds affected by mining and to identify opportunities to improve their sustainability.

Keywords: *arsenic, acid drainage, natural attenuation, particle size distribution, metals, sustainability*

## **1 INTRODUCCIÓN**

Este capítulo explica el contexto teórico de esta tesis y sus preguntas de investigación. En primer lugar se define qué es el drenaje ácido y su impacto ambiental. Luego se describe el rol de las zonas de neutralización y mezcla en la modulación del destino de metales y metaloides a lo largo de la red de drenaje. Se presenta a las confluencias fluviales que reciben drenaje ácido como reactores naturales que tienen el potencial de atenuar la concentración de metales disueltos. A continuación, se identifican brechas relevantes en el conocimiento de su funcionamiento que limitan su uso en esquemas naturales y sustentables de atenuación de drenaje ácido. Se reconoce como crítica la falta de conocimiento sobre la evolución conjunta de la especiación y distribución de tamaño de partícula bajo las condiciones de heterogeneidad que se presentan en una zona de mezcla y neutralización. Finalmente, se discuten dos oportunidades concretas, en donde se representa la confluencia de los ríos Azufre y Caracarani como modelo de estudio y la reciente disponibilidad del método LISST-100X para la determinación in situ de distribución de tamaño de partículas. Finalmente, se discuten preguntas de investigación, hipótesis, y objetivos.

### **1.1 Drenaje ácido de mina: origen e impacto**

Los residuos mineros han sido un tema de interés desde siempre, no sólo por la recuperación de los metales útiles que aún puedan tener, sino también por la contaminación que generan y sus implicancias en la zona donde se ubican las áreas intervenidas y los relaves, considerándose uno de los pasivos ambientales más serios (Akcil et al., 2006, Hudson-Edwards et al., 2011). El costo de la actual y futura remediación mundial de los drenajes ácidos asciende a US\$100 billones y se estima que

durante el año 2000 se produjeron cientos de miles de toneladas por día de desechos provenientes de la minería (Hudson-Edwards et al., 2011)

Se entiende como fuentes de generación de drenaje ácido a zonas alteradas o residuos que liberan flujos de pH ácido y altas concentraciones de sales y metales disueltos. Estos se producen por la reacción de minerales sulfurados con oxígeno al ser puestos en contacto con el agua (Johnson et al., 2005, Sarmiento et al., 2009). Así, los drenajes ácidos liberan a los medios acuáticos ácido sulfúrico, metales y metaloides como hierro (Fe), aluminio (Al), arsénico (As), cobre (Cu) y zinc (Zn). Los drenajes ácidos también pueden ser de origen natural, ya sea asociados a la intemperización de rocas con mineralizaciones sulfuradas o a fuentes hidrotermales. La tabla 1.1 presenta una selección de definiciones y descripción del origen de drenaje ácido provenientes de artículos científicos y *reviews* altamente citados en el último tiempo.

Tabla 1-1. Distintas visiones del origen y descripción de drenaje ácido, tomando en consideración el punto de vista de la ciencia y de la industria

Autor	Definición
Akcil et al., 2006	<i>Acid Mine Drainage (AMD) is produced when sulfide-bearing material is exposed to oxygen and water. The production of AMD usually- but not exclusive- occurs in iron sulfide-aggregated rocks. Although this process occurs naturally, mining can promote AMD generation simply through increasing the quantity of sulfides exposed. Naturally-occurring bacteria can accelerate AMD production by assisting in the breakdowns of sulfide minerals.</i>
Hudson-Edwards et al., 2011	<i>The process whereby low-pH water (pH &lt; 5.6) is formed from the mining induced weathering of sulfide minerals. The term is also used to describe the low-pH water itself.</i>
Johnson et al., 2005	<i>The major cause is the accelerated oxidation of iron pyrite (FeS<sub>2</sub>) and other sulphidic minerals resulting from the exposure of these minerals to both oxygen and water, as a consequence of the mining and processing of metal ores and coals. Many metals occur chiefly as sulfide ores (e.g., zinc in sphalerite), and these tend to be associated with pyrite, which is the most abundant sulfide mineral on the planet. Likewise, coal deposits contain variable (generally 1–20%) amounts of “pyritic-sulfur” (a generic term that includes</i>

	<i>other iron sulfide minerals such as marcasite) as well as organic sulfur.</i>
International Network for Acid Prevention, 2011	<i>Acid rock drainage is formed by the natural oxidation of sulfide minerals when exposed to air and water. Activities that involve the excavation of rock with sulfide minerals, such as metal and coal mining, accelerate the process. The drainage produce from the oxidation process may be neutral to acidic, with or without dissolved heavy metals, but always contains sulfate. ARD results from a series of reactions and stages that typically proceed from neutral to more acidic pH conditions.</i>

La movilidad de las especies tóxicas asociadas a los drenajes ácidos puede ser afectada por variados procesos físicoquímicos (e.g., advección, dispersión, sedimentación, precipitación, coprecipitación, disolución, adsorción y desorción). Según Nordstrom et al. (2011) la movilidad de los contaminantes de drenaje ácido es regulada por cuatro factores: la ocurrencia (determinada por la presencia o ausencia de la fuente contaminantes), la abundancia (si el contaminante está en cantidad suficiente como para provocar un cambio), la reactividad (correspondiente a las reacciones y controles físicoquímicos del flujo de contaminantes), y la hidrología (relacionada con las fuentes y variabilidad espacio temporal del flujo de agua que transporta los contaminantes).

Las confluencias fluviales que reciben drenaje ácido son quizás los puntos de la cuenca que más relevancia tienen en el control del destino y especiación química de los contaminantes. Sin embargo, su estudio detallado es muy reciente y ha abierto muchas interrogantes científicas que se necesita resolver para entender su funcionamiento y disponer de conocimiento que ayude evaluar y controlar los impactos del drenaje ácido (Leiva et al., 2011, Ríos et al., 2011, Guerra et al., 2016 (a),(b), Guerra et al., 2012, Abarca et al., 2014, Guerra et al., 2014). A continuación, se conceptualiza el rol de las confluencias y zonas de mezcla, y se discute con mayor detalle la importancia de la especiación de contaminantes en ambientes fluviales.

## 1.2 El rol de las zonas de mezcla en el control del flujo de metales

Las zonas donde se mezcla el drenaje ácido con los escurrimientos receptores son verdaderos reactores naturales que pueden determinar el destino de los contaminantes en la red de drenaje. Las zonas de mezcla que ocurren en las confluencias fluviales son dominios reactivos que favorecen la ocurrencia de procesos químicos que cambian la especiación de los metales (e.g., pasan desde la fase disuelta a la fase sólida). El funcionamiento de la confluencia responde a las condiciones hidrodinámicas (distribución de velocidades y heterogeneidad espacial de la mezcla) e hidrología del sitio (determina las razones de mezcla y calidades afluentes).

En las zonas de mezcla ocurren variados procesos: la neutralización del drenaje ácido, aumentan las concentraciones de metales como Fe, Al, As, Cu y Zn en el curso receptor. Durante el proceso de neutralización del drenaje ácido se forman partículas de oxihidróxidos de Fe (HFO) y Al (HAO) a partir del Fe y Al que originalmente se encontraban disueltos bajo condiciones de bajo pH. Tanto los HFO como los HAO sorben microelementos tóxicos como As, Cu y Zn sobre su superficie, de modo que contribuyen a atenuar las concentraciones disueltas de estos metales. Por su parte, las partículas formadas pueden sedimentar a lo largo de la red de drenaje dependiendo de su tamaño y de las condiciones hidrodinámicas que encuentren. La acumulación de partículas enriquecidas por metales en zonas favorables hidrodinámicamente pueden dar lugar a la formación de reservorios de contaminantes (e.g. embalses en el caso extremo), que luego son movilizados si las condiciones hidrológicas e hidrodinámicas son adecuadas (e.g., temporada de crecidas).

Las zonas de mezcla y neutralización de drenaje ácido en las confluencias fluviales operan en forma análoga a una planta de tratamiento de coagulación-floculación. Los sistemas de tratamiento diseñados primero tienen un reactor de mezcla rápida donde ocurren las reacciones de precipitación y sorción, luego un proceso de coagulación-

floculación, y finalmente un proceso de sedimentación. Tal como en los sistemas diseñados, podría pensarse que los sistemas naturales podrían de alguna forma manipularse para aumentar la remoción de los contaminantes o para cambiar su especiación hacia formas menos tóxicas. Pero cualquier mejora requiere de una comprensión acabada de las reacciones involucradas, sus cinéticas, y las características de las partículas que se forman. Eso es un desafío importante en una confluencia natural porque son mucho más complejas que los reactores de las plantas de tratamiento. Es difícil controlar la dosis de coagulante, hay heterogeneidad espacial asociada a que no hay mezcla completa, y los tiempos de retención hidráulicos no son fácilmente manipulados.

En consecuencia, las zonas de mezcla son dominios reactivos importantísimos dentro de una cuenca que recibe drenaje ácido, pero se necesita desarrollar mucho conocimiento específico si se desea entender su funcionamiento y pensar en usarlas como una alternativa más sustentable de controlar el destino de los contaminantes en una cuenca que recibe drenaje ácido.

### **1.3 Avances y desafíos en el conocimiento de la especiación de metales en zonas de mezcla**

#### **1.3.1 Especies comúnmente encontradas en medios acuáticos y dependencia del pH**

El tamaño de las partículas y la forma química en la que se encuentran los contaminantes (e.g. forma disuelta vs asociada a una partícula) determinan la movilidad y disponibilidad de metales tóxicos como As, Cu y Zn (Sodre et al., 2012). Múltiples

estudios muestran como el pH de la solución es clave para determinar la especiación química de un contaminante (e.g., Boulton, 1996, Munk et al., 2004). La oxidación de Fe (II) a Fe (III) es favorecida a pH entre 2 y 4,5; los minerales de HFO precipitan también en un rango de pH similar; mientras que el Al (III) tiende a precipitar a un pH entre 5 y 7,5 (Nordstrom et al., 2011). En el caso del arsénico, las especies típicamente encontradas en ambientes acuáticos son As (III) y As (V) como arsenito ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ) y arsenato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ). Los estados de oxidación típicos del Fe son Fe (II) y Fe (III), que al asociarse a OH forma los HFO (*hydrous ferric oxides*, también descritos como  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ ). El Al se presenta típicamente en ambientes acuáticos como Al(III), que al asociarse a OH forma los HAO (*hydrous aluminum oxides*, también descritos como  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ ). Tanto los HFO como los HAO pueden adsorber sobre su superficie As, Cu y Zn. De éstos, el As es el más estudiado hasta el momento, que tiene preferencia por los HFO por sobre los HAO (Raven et al., 1998, Jain et al., 1999, Masue et al., 2007, Casiot et al., 2009). Por otro lado, el cobre se encuentra típicamente en medios acuáticos como Cu (II), capaz de formar hidróxidos, fosfatos y carbonatos. Mientras el Zn se encuentra típicamente como Zn(II) (Muller et al., 2001), quien por su parte tiene mayor afinidad sobre las mezclas de HFO y HAO (Schemel et al., 2007).

### **1.3.2 Asociación de As, Cu y Zn a HFO y HAO y su movilidad ambiental**

La asociación de As, Cu y Zn a HFO y HAO es controlada por la formación de compuestos ternarios entre la superficie de oxihidróxido y el metal. En el proceso también pueden intervenir microorganismos (Webster et al., 1998). Las partículas pueden formar conglomerados con un tamaño mayor denominados flóculos, donde pueden asociarse comunidades de bacterias, partículas orgánicas, y partículas inorgánicas. Así, se forma una estructura porosa con la capacidad de adherirse o viajar en los cuerpos de agua (Liss et al., 1996, Droppo et al., 2001).

Las partículas, pueden sedimentar en el lecho del río, resuspenderse o quedar suspendidas y disponibles para alguna asociación (Droppo et al., 1998). La liberación de las partículas en el lecho del río depende de la velocidad de flujo y de los parámetros de calidad del agua, tales como, pH, fuerza iónica y potencial redox (Kretzschmar et al., 2005). Bajos potenciales redox y la actividad respiratoria microbiana pueden usar el Fe(III) como aceptor de electrones y disolverlo, liberando los metales sorbidos y/o coprecipitados.

Se ha estudiado que la sustitución de aluminio en HFO también contribuye a la adsorción de elementos. Es así como a nivel de laboratorio se propone una sustitución de aluminio en la ferrihidrita, que corresponde a un tipo de HFO, dándole mayor estabilidad, y retrasando su avance a etapas de cristalización posteriores (Adra et al., 2013).

En cuanto al tamaño de las partículas, se ha observado por experiencias propias de laboratorio previas que las partículas que contienen mayor cantidad de aluminio tienden a ser más grandes, además el tamaño de las partículas, ya sean HFO o HAO, se ve afectado por las condiciones bajo las que se forman, es decir, a medida que existe mayor agitación el tamaño esperado de los oxihidróxidos será menor, y viceversa.

El tamaño de las partículas determinará su movilidad en medios acuáticos. Las partículas más pequeñas tendrán mayor probabilidad de viajar distancias más largas hacia aguas abajo antes de sedimentar. Partículas más grandes sedimentarán antes, y su transporte a lo largo del río será más limitado. Por otra parte las partículas más pequeñas tienen la posibilidad de incorporarse al flujo hiporreico, flujo que ocurre a través de los poros de lechos fluviales de grava o arena.

Además, se ha encontrado que partículas de menor tamaño tienen mayor reactividad. Esto se debe a que presentan mayor superficie disponible para adsorción por unidad de

masa. Aunque las partículas de mayor tamaño pueden tener mayor cantidad de sitios de sorción en sus poros internos, eso ocurre principalmente en aquellas partículas de naturaleza orgánica.

### **1.3.3 Especiación de metales en confluencias fluviales**

Nuestro grupo ha sido el primero en estudiar la confluencia entre el río Azufre (pH=2) y el río Caracarani (pH=8) en la cuenca del río Lluta, en la XV Región de Arica y Parinacota. Esta cuenca se caracteriza por la influencia de la minería y fuentes naturales de contaminantes. La composición del río Azufre se debe principalmente a efluentes de antiguos relaves provenientes de la minería del azufre en el Volcán Tacora y de afloramientos hidrotermales en la zona de Aguas Calientes. Las concentraciones típicas de As, Cu y Zn son de 2.5, 0.1 y 13.8 mg/L, respectivamente, que se encuentran predominantemente en la fase disuelta. El río Caracarani presenta concentraciones totales mucho menores de As, Cu y Zn, correspondientes a 0.13 mg/L, 0 mg/L y 0.02 mg/L, respectivamente. Los balances de masa disponibles para esta confluencia indican que en esta confluencia la concentración disuelta de As se atenúa para algunas condiciones hidrológicas por sobre el 50%. Esta reducción se asocia a la presencia de precipitados anaranjados y lechosos que se han asociado a HFO y HAO. Eso hace muy relevante entender los procesos que producen esta atenuación. Nuestro grupo ha realizado múltiples estudios en la cuenca del río Lluta que han ayudado a entender los procesos que controlan el destino del As en esta cuenca. (Leiva et al., 2014, Contreras et al., 2014, Guerra et al., 2015 (a),(b)).

La cuenca del Lluta no es la única que presenta confluencias reactivas. Se han estudiado otros casos de confluencias de ríos en donde se juntan aguas de características distintas resultando en una mezcla de similares características a la ocurrida entre el Azufre y el

Caracarani. Ese es el caso del área del Dillon Reservoir, Colorado, donde el Snake River, de pH es de 3 se junta con el arroyo Deer Creek, formando una mezcla a pH=6.3 que se estabiliza entre 5.2 y 5.3 río abajo cuando ocurre la mezcla completa entre ambos. En esta confluencia también se forma un precipitado blanquecino en la zona de mezclado y en el lecho del río, que corresponde hidrosulfato de Al con presencia de Fe y C orgánico (Munk et al., 2004). Además, los sedimentos del Dillon Reservoir están enriquecidos con Cu, Pb, Zn, entre otros, los que son sorbidos principalmente por HFO y HAO. El origen de estos metales se debe a la reacción de los minerales del lecho y a flujos provenientes de residuos mineros en las cercanías de los cursos de agua (Munk et al., 2004).

Otro caso de estudio es el río Amous en Francia, quien recibe al arroyo Reigous afectado por drenaje ácido, que tiene concentraciones de As, Fe, Zn y Pb elevadas. En la zona de mezcla entre ambos cuerpos de agua, el arroyo Reigous con un pH ácido y el río Amous, con un pH cercano a 7, se forma una zona de transición, donde se observa la formación y precipitación de HFO, HAO y óxidos de Mn (Casiot et al., 2009), los que contribuyen al proceso de remoción de As y Zn.

Un caso de ríos casi tan ácidos como el río Azufre se da en España, con los ríos Tinto y Odiel, ubicados en la Faja Pirítica Ibérica. Sus pH se encuentran entre 2.2 y 3.6 y contienen altas concentraciones de metales disueltos. Esta zona está enriquecida con Fe, Zn, Cu, Pb, Ag, As, Sb, Au y Sn, producto de antiguas faenas mineras. Se observa además formación de HFO que actúan como sorbentes de los metales disueltos (Braungardt et al., 2003).

Aunque los casos anteriores han sido estudiados con distintos grados de profundidad, existe un denominador en común: ninguno ha estudiado en forma conjunta la distribución de tamaño de partículas y la especiación de los metales en las zonas de mezcla. Esto se debe a dos factores: (i) los estudios se han enfocado en generar una descripción geoquímica del sitio, poniendo un énfasis menor en la conceptualización y estudio de los procesos subyacentes; y (ii) a diferencia de las técnicas para medir otras

variables (pH, conductividad, turbidez, metales) no se dispone de una técnica ampliamente disponible para medir distribución de tamaño de partículas in situ.

#### **1.3.4 LISST: una técnica de última generación que ha sido empleada para caracterizar in situ la distribución de tamaño de partículas en ambientes marinos**

El estudio de la distribución de tamaño de partículas in situ se ha hecho más alcanzable en los últimos años gracias al desarrollo del método LISST: *Laser In Situ Scattering Transmissometry* (Agrawal et al., 2000). La empresa Sequoia desarrolló el LISST-100X que permite realizar mediciones en condiciones naturales. A diferencia de otras técnicas de *laser scattering* como el Mastersizer 2000 de Malvern, el LISST 100X puede sumergirse en la muestra y puede operarse en forma *benchtop* o in situ.

El LISST-100X (*Laser In-situ Spectroscopy Transmissory*), tipo C, es capaz de detectar diámetros de partículas entre 2,5 y 500  $\mu\text{m}$ . Entrega información sobre la distribución del tamaño de partícula y la concentración volumétrica, entre otros parámetros. Este equipo ha sido utilizado para el estudio del tamaño de partícula principalmente en el estudio de ambientes marinos, tanto en laboratorio como en terreno, donde puede sumergirse hasta una profundidad de 300 m. El equipo está compuesto por un emisor de rayos láser, una celda de muestreo y el cuerpo del equipo, el que cuenta con 32 anillos en su interior. Por la óptica del proceso, cada anillo está asociado a la detección de un tamaño de partícula específico.

Pese a la facilidad en el uso del LISST-100X, su desempeño analítico debe ser evaluado al aplicarse a nuevos tipos de ambientes, como son las zonas de mezcla y neutralización de drenaje ácido. Algunos estudios en laboratorio han comparado los resultados del LISST con otros instrumentos para otros tipos de muestra. Se han obtenido resultados

aceptables respecto a su precisión, pero se ha reportado que el LISST-100X tiende a subestimar el tamaño medio de las partículas entre un 10 y 20%, aumentando el error para los tamaños de partícula más grande (Gartner et al., 2001).

Entre las principales limitaciones del LISST-100X se encuentra la interferencia de burbujas, las que son registradas como una partícula de gran tamaño. Otra limitación es la presencia de alta turbiedad en las muestras analizadas. Respecto a esto, hemos observado experimentalmente que para turbiedades mayores a 40 NTU, el instrumento no es capaz de detectar la distribución del tamaño de partícula.

En consecuencia, el uso del LISST 100X presenta una oportunidad única de estudiar la distribución de tamaños de partícula en confluencias fluviales.

#### **1.4 Preguntas de investigación y objetivos de la tesis**

La discusión previa permite conceptualizar el funcionamiento de en una confluencia reactiva e identificar hipótesis, preguntas de investigación y objetivos de esta tesis.

La Figura 1-1 muestra esquemáticamente una confluencia fluvial donde se mezcla de un drenaje ácido con un escurrimiento receptor de mayor alcalinidad. La mezcla de los flujos produce una distribución de velocidades en la confluencia que genera a su vez una distribución de razones de mezcla espacialmente heterogénea. A medida que el flujo avanza hacia aguas abajo se produce una homogeneización creciente, llegando eventualmente a condiciones de mezcla completa. Cada razón de mezcla genera elementos de fluido con un pH característico, y por lo tanto, con distintas tendencias a formar partículas y asociar metales. Las partículas formadas bajo un ambiente químico asociado a una razón de mezcla específica migran a través de otros ambientes químicos,

potencialmente alcanzando el equilibrio bajo las condiciones de mezcla completa. Así, el funcionamiento químico de una confluencia no se puede asociar al de un reactor completamente mezclado.

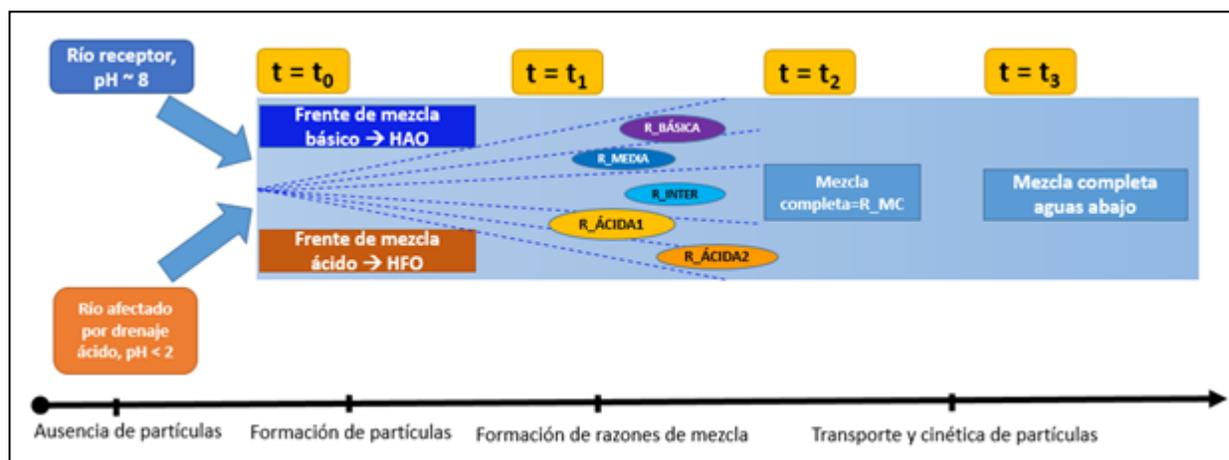


Figura 1-1. Modelo conceptual de una confluencia afectada por drenaje ácido. Se generan distintos frentes de mezcla y razones de mezcla representadas por  $R_i$ , aguas abajo se produce mezcla completa entre ambos ríos.

El modelo conceptual anterior puede llevarse al sistema natural (figura 1-2), en donde la mezcla de las aguas de los ríos Azufre y Caracarani genera una variedad de razones de mezcla, algunas de ellas influenciadas en mayor medida por el río Azufre (frente ácido), aquellas de pH menor, y otras por el río Caracarani (frente básico), pH mayor. Además se observan de manera conceptual, representados mediante la línea punteada, los transectos (sección transversal), los que fueron seleccionados aguas abajo de la confluencia con el objetivo de estudiar el comportamiento de las partículas a lo largo del río.



Figura 1-2. Modelo conceptual plasmado en la confluencia Azufre-Caracarani, donde se observan los frentes ácido (mayor influencia del río Azufre), frente básico (mayor influencia del río Caracarani) y frente de mezcla. En cada uno de estos frentes se van generando distintas razones de mezcla que implican partículas propias de cada mezcla.

#### 1.4.1 Preguntas de investigación

Al analizar las Figuras 1-1 y 1-2 surgen diversas preguntas relevantes para el destino y comportamiento de los metales en la red de drenaje: ¿cómo son las distribuciones de tamaño de partícula para distintas razones de mezcla?, ¿cómo cambia química y físicamente la suspensión de partículas al ser trasladada desde su ambiente de formación a las condiciones de mezcla completa?, ¿alcanza la suspensión el equilibrio en relación a las longitudes donde ocurre la mezcla completa?, ¿existen razones de mezcla que favorezcan la formación de partículas más grandes?, ¿existe un comportamiento diferencial entre los metales o todos siguen un mismo patrón de asociación y cinética de reacción?. Al considerar que se dispone del método LISST es posible agregar las siguientes preguntas: ¿se puede observar las distribuciones de tamaño de partícula en procesos de neutralización con esta técnica?, ¿qué variabilidad tienen los experimentos y

mediciones con el LISST?, ¿qué desempeño analítico tiene frente a materiales de referencia?

### **1.4.2 Hipótesis**

La distribución de tamaño de partículas y especiación de metales en una zona de mezcla y neutralización de drenaje ácido responde a un rango de razones de mezcla más que a una razón de mezcla completa propia de un reactor completamente agitado. La suspensión de partículas no alcanza un equilibrio instantáneo al lograrse las condiciones de mezcla concreta. En este contexto, la técnica LISST es capaz de entregar información útil sobre la dinámica de la distribución de tamaños de partícula.

### **1.4.3 Objetivos**

El objetivo general de este trabajo es mejorar los modelos conceptuales y cuantitativos de los procesos que regulan el comportamiento geoquímico de las confluencias fluviales que reciben drenaje ácido, aportando información sobre el comportamiento de la distribución de tamaños de partícula y especiación de metales en zonas de mezcla y neutralización de drenaje ácido. En un contexto más amplio se espera que esta tesis contribuya a entender mejor las bases que controlan las interacciones químicas-hidrodinámicas en cuencas afectadas por actividades mineras y a identificar oportunidades para mejorar su sustentabilidad.

Los objetivos específicos de esta tesis son:

- (a) caracterizar la distribución de tamaño de partículas para razones de mezcla representativas de la heterogeneidad en una confluencia fluvial;
- (b) caracterizar la respuesta de la distribución de tamaño de partículas y especiación de metales frente a cambios en ambientes químicos cuando la suspensión migra hacia zonas de mezcla completa; y
- (c) implementar y describir el desempeño de la técnica LISST (*Laser In Situ Scattering Transmissometry*) para medición de distribución de tamaño de partículas en zonas de mezcla y neutralización de drenaje ácido

## 2 DISEÑO EXPERIMENTAL

### 2.1 La confluencia como un modelo experimental

La confluencia de los ríos Azufre y Caracarani se usó como modelo de estudio experimental. Estos ríos están ubicados en la cuenca del río Lluta en la XV región de Arica y Parinacota, en el norte de Chile. El río Azufre aporta la mayor cantidad de contaminantes producto de una antigua mina de azufre llamada Azufrera Tacora y afloramientos hidrotermales ubicados en el área de Aguas Calientes en los faldeos del volcán Tacora (Leiva et al., 2014, Guerra et al., 2016 (a),(b)).

Tabla 2-1. Parámetros de calidad del agua de los ríos involucrados. El río Azufre tiene un pH extremadamente ácido, mientras que el río Caracarani es más neutro. La diferencia entre ambos permite la formación de varias razones de mezcla al momento de juntar sus aguas

Parámetro	Unidad	Río Azufre	Río Caracarani
pH	-	1.9	7.25
Conductividad Eléctrica	mS/cm	11.57	1.43
Temperatura	°C	13.9	11.7
Alcalinidad	mg CaCO <sub>3</sub> /L	<0.5	127
SO <sub>4</sub> -2	mg/L	3104	407
Cl-	mg/L	1320	159
Na+	mg/L	360	167
K+	mg/L	92	20.3
Ca+2	mg/L	293	110
Mg+2	mg/L	174	46.6
Fe Total	mg/L	59.1	0.42
Fe Disuelto (<0.45 μm)	mg/L	59.2	0.49
Al Total	mg/L	145.2	0.5
Al Disuelto (<0.45 μm)	mg/L	140.4	0.08
As Total	mg/L	2	0.1
As Disuelto (<0.45 μm)	mg/L	1.9	0.09

La confluencia del río Azufre y Caracarani se ha considerado como un modelo de estudio debido a su importancia a nivel local, y además porque el equipo de trabajo que ha participado de esta investigación tiene amplio conocimiento de la zona. Se han realizado múltiples campañas a terreno que han permitido caracterizar el lugar a profundidad y con esto aumentar el conocimiento de las interacciones y de la influencia temporal y estacional en los procesos que se llevan a cabo en la confluencia.

Esta tesis se definió fundamentalmente sobre la base de trabajo en el laboratorio, considerando la naturaleza de las preguntas de investigación y objetivos. Aunque se realizó toma de muestras y algunas mediciones con LISST en terreno, esta tesis explora preguntas más básicas sobre el proceso subyacente por sobre una descripción del sistema complejo. En ese mismo sentido, se empleó condiciones estandarizadas de agitación que proveen los equipos de *Jar Test*, dado que no se buscaba reproducir la complejidad de la hidrodinámica del lugar. El único nivel de complejidad tomado de las condiciones de terreno fue el uso de aguas reales provenientes de estos ríos.

Para llevar a cabo lo anterior se validaron los instrumentos a utilizar, en particular el LISST-100X con la ayuda de material de referencia compuesto por partículas de vidrio estandarizadas.

El esquema que sigue a continuación busca identificar las etapas que llevaron a considerar la confluencia como un modelo experimental.

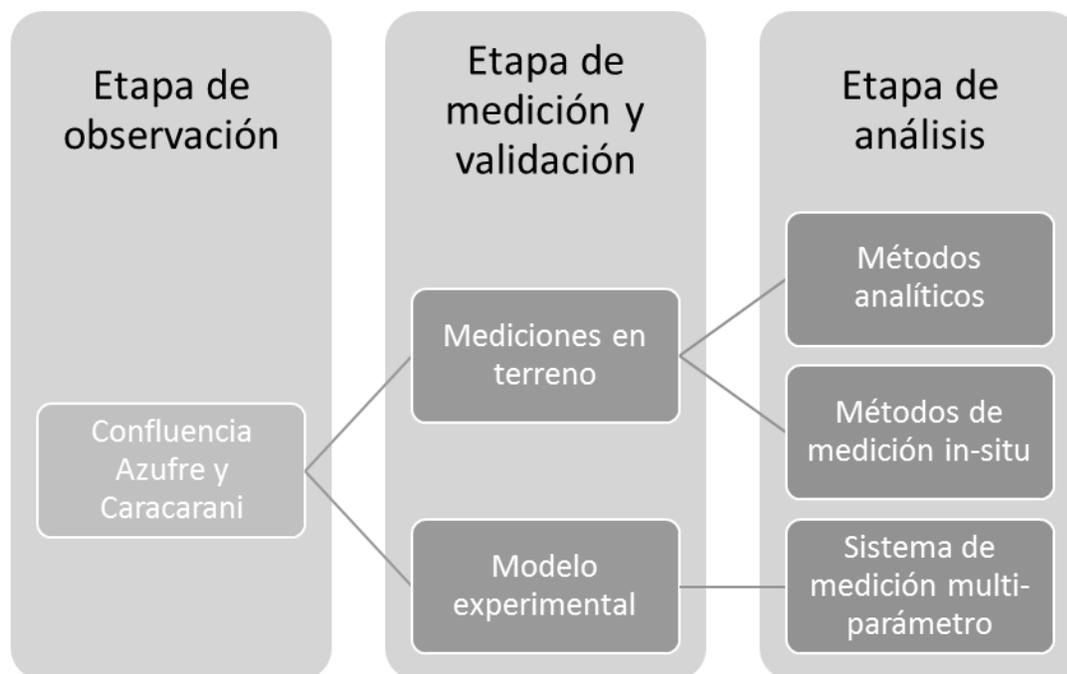


Figura 2-1. Etapas del estudio de la confluencia como modelo. La etapa de observación da las bases para el comienzo de la investigación, luego la segunda etapa entrega los datos necesarios para en la etapa final analizar y sacar conclusiones y perspectivas respecto al tema de estudio

El diseño experimental sigue los objetivos específicos de esta investigación. La figura 2-2 muestra de manera esquemática la relación entre los componentes experimentales de esta tesis: (a) caracterización para razones de mezcla Azufre/Caracarani entre 0.01 (pH=2.3) y 0.5 (pH=6.2); (b) caracterización de la transición desde condiciones de formación (razón básica o  $R_{BÁS}$ ,  $R=0.12$ , pH=4.3, y dos razones ácidas  $R_{ÁC1}$ ,  $R=0.2$ , pH=3.1 y  $R_{ÁC2}$ ,  $R=0.3$ , pH=2.7) hasta la razón de mezcla completa  $R_{MC}$  ( $R=0.25$ , pH=2.88); y (c) evaluación del desempeño analítico del LISST-100X para medir las distribuciones de tamaño de partícula.

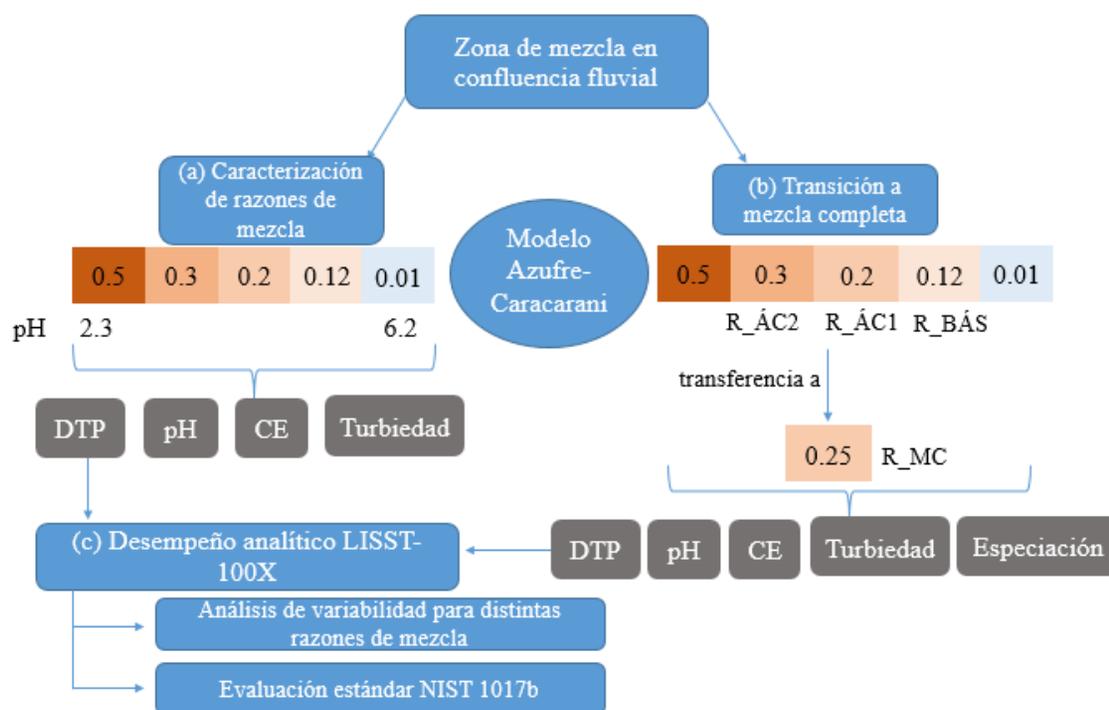


Figura 2-2. Esquema de lo que se abordará en esta tesis, donde para (a) se realizaron experimentos de formación de varias razones de mezcla de manera independiente, para (b) se realizaron experimentos de formación de partículas y su posterior transferencia a la razón de mezcla completa. Finalmente, (c) se evaluó el desempeño analítico del LISST-100X

## **2.2 Evaluación del desempeño analítico del sistema experimental**

### **2.2.1 Evaluación del desempeño analítico del LISST-100X con partículas de tamaño conocido**

#### **a) Evaluación del desempeño analítico del LISST-100X con NIST 1017b**

Esta experiencia evaluó el desempeño del LISST-100X tipo C frente a un patrón de referencia. Se usó partículas de vidrio certificadas por el *National Institute of Standards and Technology*, correspondientes al estándar NIST 1017b, con diámetros de partícula entre 100 y 400  $\mu\text{m}$ . Debe destacarse que la disponibilidad de materiales de referencia para distribución de tamaño de partículas es bastante limitada y este estándar es el más cercano a la distribución de tamaño de partículas observadas en los experimentos de la confluencia. La información entregada por el fabricante acerca de la fracción másica acumulada por cada tamaño se muestra en la Figura 2-3.

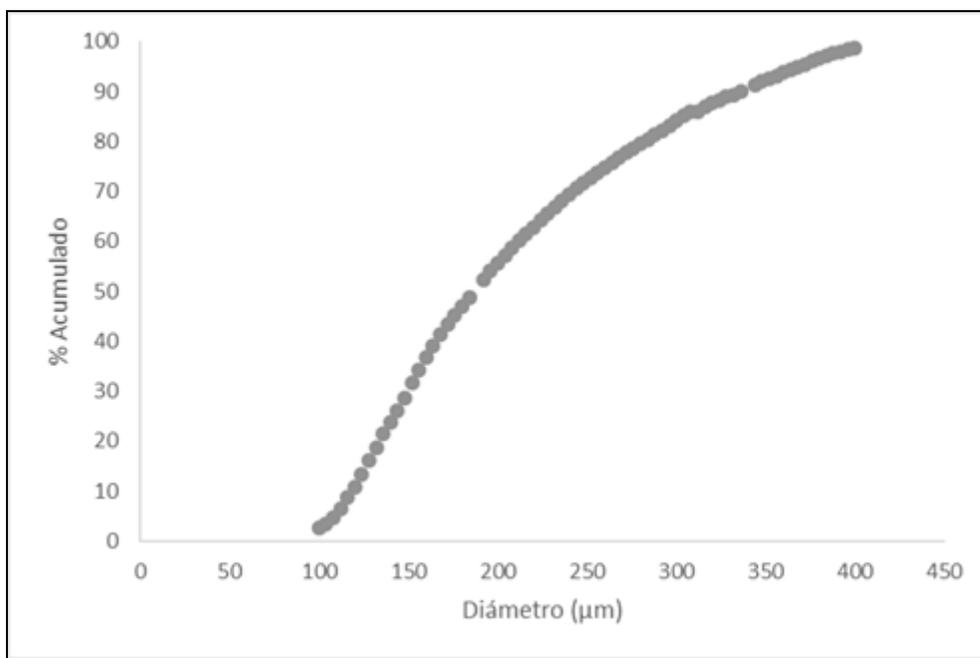


Figura 2-3. Distribución acumulada de las partículas estándar NIST 1017b. El rango de tamaños presente en las partículas va desde 100 a 400  $\mu\text{m}$

La metodología consistió en agregar 500 mg de las partículas certificadas en 100 mL de dispersante hexametáfosfato con una concentración de 50 g/L dentro de la celda con agitación del LISST-100X con agitación máxima y luego registrar en tiempo real (*real time session*) durante 150 mediciones la distribución de tamaño de partícula de éstas, con un *background* previamente registrado de agua milliQ. Se relizaron 10 repeticiones del experimento donde cada repetición consistió en registrar 150 mediciones. Para cada repetición se utilizó una muestra de partículas en solución distinta.

Para el análisis de resultados se estudió tanto la frecuencia de las concentraciones por cada categoría de diámetro como la distribución acumulada por diámetro. Los intervalos entregados por el LISST-100X se usaron como guía para agrupar las categorías entregadas por el fabricante de las partículas estándar y así se obtuvieron las siguientes clases:

Tabla 2-2. Clases utilizadas para comparar las mediciones de tamaño de partícula hechas por el LISST-100X acerca de las partículas NIST 1017b contra la información entregada por el fabricante de las partículas

Número de la clase	Valor mínimo ( $\mu\text{m}$ )	Valor máximo ( $\mu\text{m}$ )
1	2,5	104
2	104	122
3	122	144
4	144	170
5	170	201
6	201	237
7	237	280
8	280	331
9	331	390
10	390	460

La figura 2-4 muestra la comparación entre las partículas NIST 1017b y los resultados de una repetición (promedio de sus 150 mediciones correspondientes) realizada por el LISST-100X. La figura 2-5 representa la distribución acumulada para ambos casos, nuevamente los valores de ambas distribuciones se ven similares, sin embargo, las mediciones experimentales muestran resultados de menor frecuencia para cada diámetro de partícula.

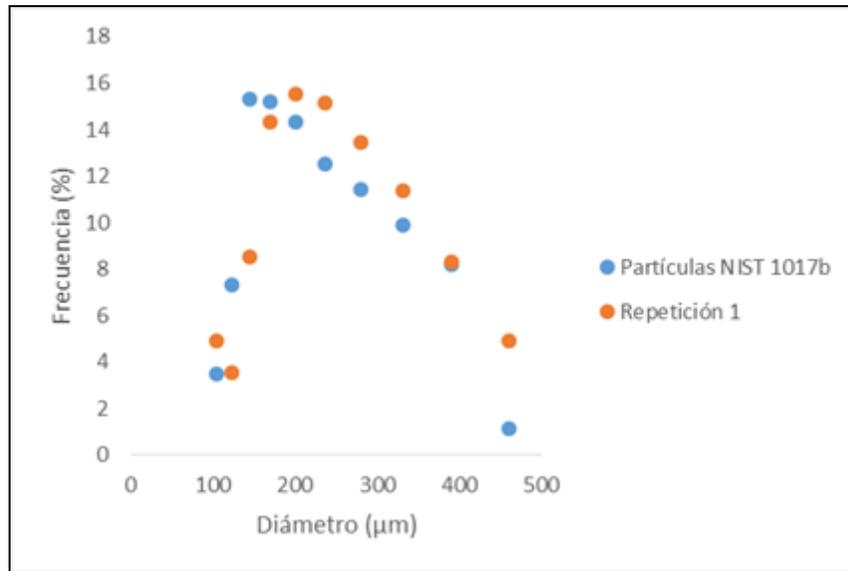


Figura 2-4. Histograma de frecuencia comparativo entre la información entregada por el fabricante y las mediciones de tamaño realizadas por el LISST.100X para una repetición al azar. Se observa que los histogramas son similares con mayores diferencias entre los diámetros de partícula entre 200 y 300 µm

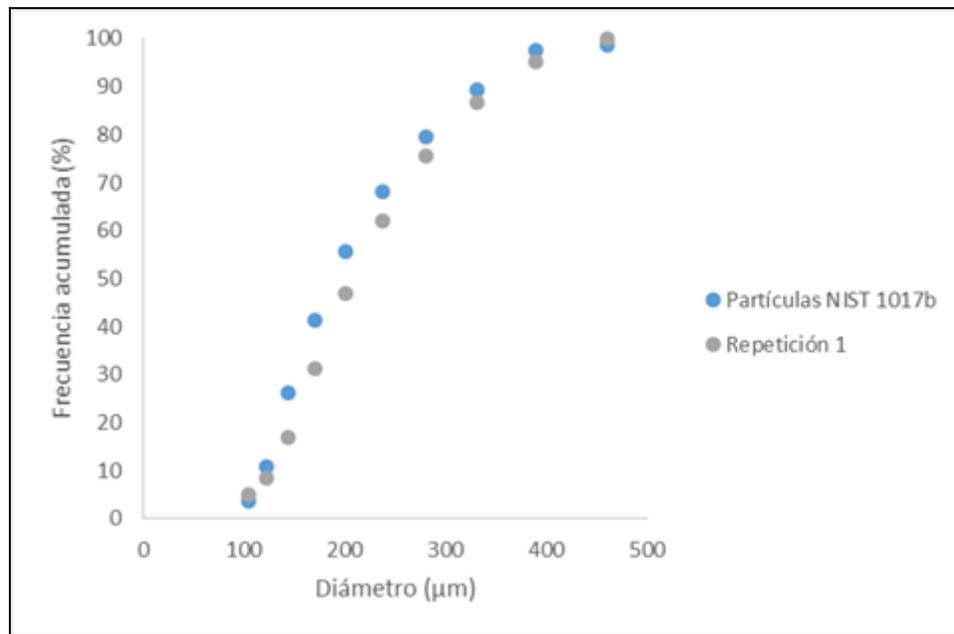


Figura 2-5. Distribución acumulada comparativa entre la información entregada por el fabricante de las partículas NIST 1017b y las mediciones realizadas por el LISST-100X, donde la distribución medida experimentalmente es menor para cada tamaño de partícula

La figura 2-6 muestra el mismo resultado anterior, sin embargo en esta oportunidad se exhiben todas las repeticiones realizadas. Para valores menores a 120  $\mu\text{m}$  los resultados de la frecuencia obtenida difieren en mayor medida de la establecida por el estándar NIST 1017b.

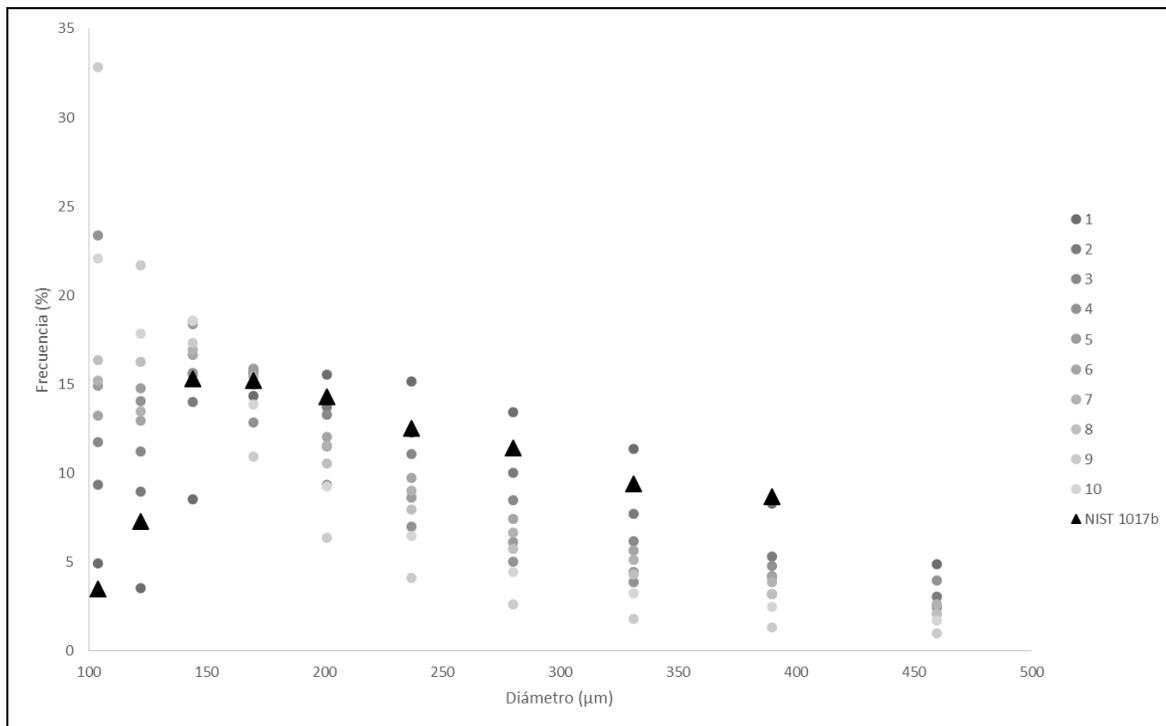


Figura 2-6. Resultado de la frecuencia obtenida luego de medir con el LISST-100X las 10 repeticiones del experimento

Para ver la variabilidad experimentada por las mediciones según cada tamaño de partícula se agruparon todas las mediciones de las concentraciones promedio por cada repetición del experimento de evaluación del desempeño analítico y se calculó la desviación estándar de cada una de las mediciones en cada una de las categorías de diámetro. Los resultados de desviación estándar muestran que existe gran variabilidad para tamaños de partículas ubicados en las categorías menores a 122  $\mu\text{m}$ . Era predecible que existiera mayor desviación para los tamaños inferiores a 100  $\mu\text{m}$ , puesto que las partículas NIST 1017b presentan muy poca cantidad para estos diámetros, dándose una mayor presencia de partículas para diámetros mayores a los 100  $\mu\text{m}$ .

Además se analizó el indicador *Relative Standard Deviation* (RSD) (Figura 2-7), que corresponde la razón porcentual entre la desviación estándar y el promedio. En el caso

de los diámetros entre 170 y 390  $\mu\text{m}$  la desviación fue desde 1.50 a 2.98, luego para el tramo de tamaño superior a 350  $\mu\text{m}$  la variabilidad fue mayor, con un RSD cercano al 30 %.

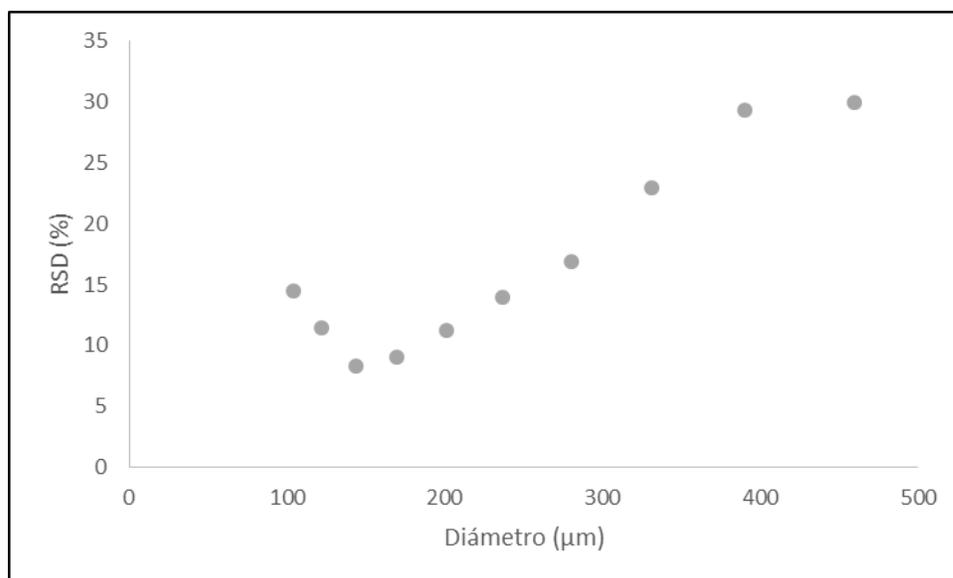


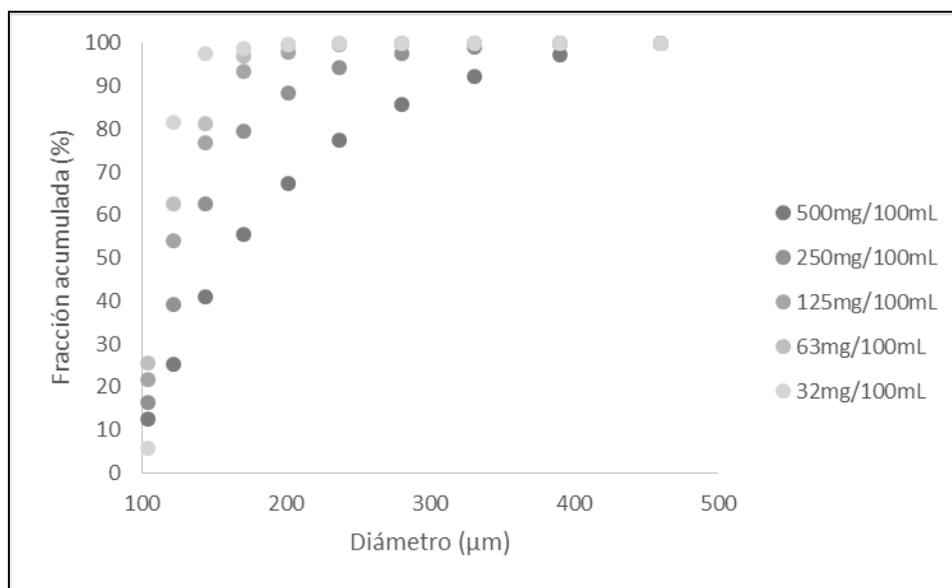
Figura 2-7. RSD de la frecuencia promedio según cada diámetro de partícula. Las mayores variaciones en las mediciones ocurren para los tamaños superiores a 350  $\mu\text{m}$

De acuerdo a lo anterior las mediciones experimentales realizadas por el LISST-100X se ajustan adecuadamente al rango de tamaño de las partículas certificadas (entre 122 y 400  $\mu\text{m}$ ), exceptuando por los diámetros cercanos a 100  $\mu\text{m}$ .

**b) Evaluación del desempeño analítico del LISST-100X iniciando con una solución de NIST 1017b y luego diluyendo la partículas progresivamente**

En el experimento de dilución, se constató que el equipo puede medir de manera adecuada hasta concentraciones de 32 mg/100mL de estándar NIST 1017b. Sin

embargo, durante las diluciones se fue perdiendo la fracción gruesa de la muestra, por lo que fue cambiando la distribución, concentrándose en la clase entre los 100 y 140  $\mu\text{m}$ . Una posible causa de esta situación es que la mezcla en la cámara de agitación no es perfecta, por lo que las partículas gruesas, al tener mayor velocidad de sedimentación, se acumulan en el fondo de la cámara. Luego, al ser removida parte de la muestra por el orificio en el fondo de la cámara, la fracción gruesa se pierde. Este hecho también alerta sobre la imposibilidad de recuperar el estándar de la solución, sin que este pierda la distribución certificada por el fabricante.



### 2.2.2 Prueba inicial del setup experimental y LISST-100x con un sistema simple de precipitación de una solución de FeCl<sub>3</sub>

Al titular una solución de FeCl<sub>3</sub> (pH<3) con una solución básica se produce la formación de partículas de ferrihidrita (Fe(OH)<sub>3(s)</sub>). La dosificación de FeCl<sub>3</sub> es una estrategia ampliamente usada en tratamiento de aguas para formar partículas que ayudan a remover turbiedad y metales. De esta forma, se diseñó e implementó un experimento que permitiera medir simultáneamente la distribución de tamaño de partículas, la turbiedad, el pH y la conductividad eléctrica. Se empleó una bomba peristáltica para dosificar la solución alcalina sobre la solución de FeCl<sub>3</sub>.

La Figura 2-9 presenta el setup experimental logrado, la suspensión de partículas se ubicó de dentro de una jarra de 2 L de capacidad. Este experimento permitió evaluar las condiciones óptimas de recolección de datos y detectar algunos *artifacts* que pueden ocurrir al emplear este sistema de medición. Aunque las partículas formadas no tenían tamaños estandarizados, este experimento permitió ver si efectivamente el LISST-100X presenta mediciones razonables en relación a la observación cualitativa del sistema (formación de partículas pequeñas para bajo pH y partículas grandes para pHs altos). Adicionalmente permitió realizar una contrastación cuantitativa de parámetros entregados por LISST (i.e., volumen total de partículas, volumen de partículas por diámetros) contra la medición de la turbidez.

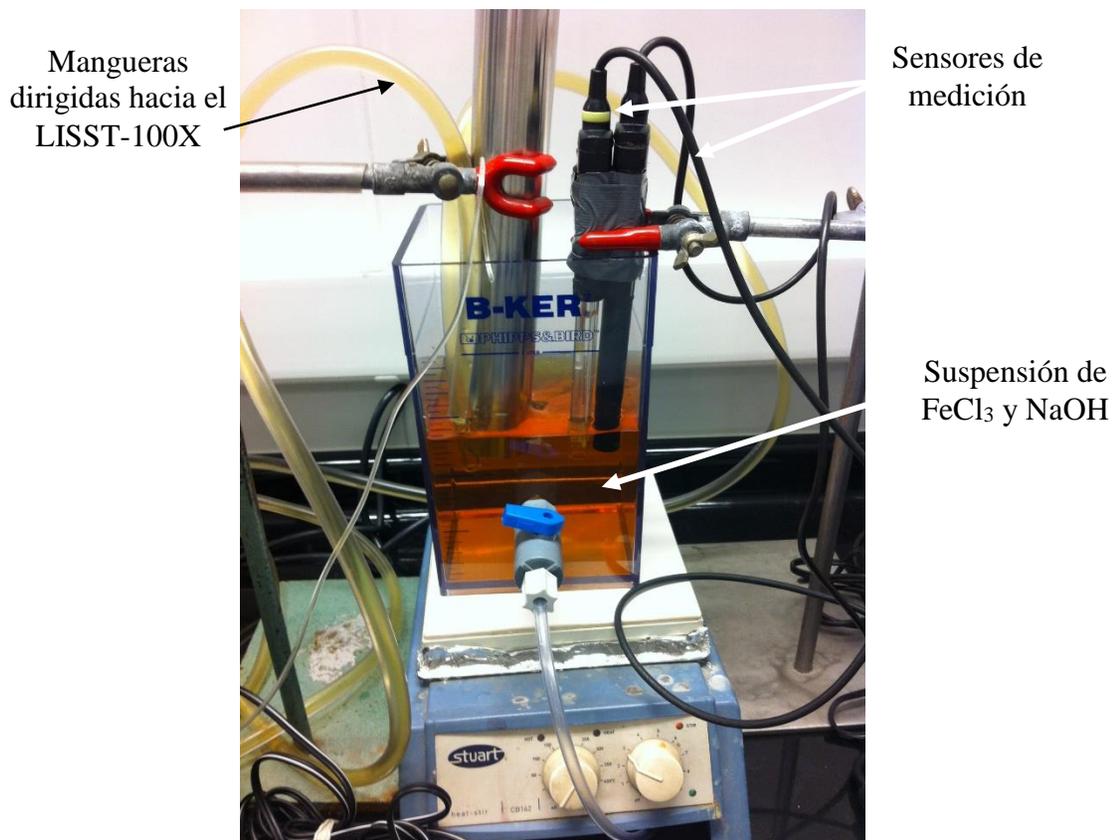


Figura 2-9. Setup experimental para evaluación del desempeño analítico del LISST-100X con FeCl<sub>3</sub>

### 2.2.3 Evaluación del desempeño analítico del setup experimental

Para lograr el registro de todos los parámetros de manera continua se pensó en una estación de medición intermedia, es por esto que en primera instancia se diseñó un *setup* experimental que consideraba una celda de flujo intermedia (Figura 2-10) entre la jarra que contiene la mezcla de las aguas y el LISST-100X.

En esta celda de flujo se ubicaban los sensores de pH, conductividad eléctrica y turbiedad, sin embargo, al momento de finalizado el experimento y al retirar los sensores

se observó que existían partículas acumuladas en el fondo de la celda. Estas partículas constituían un problema en las mediciones, puesto que alteraban las mediciones de turbiedad, aumentándolas notoriamente y además alteraban las mediciones del LISST-100X ya que aumentaban el tamaño registrado de las partículas de la mezcla, producto de la recepción de estas partículas de mayor tamaño.

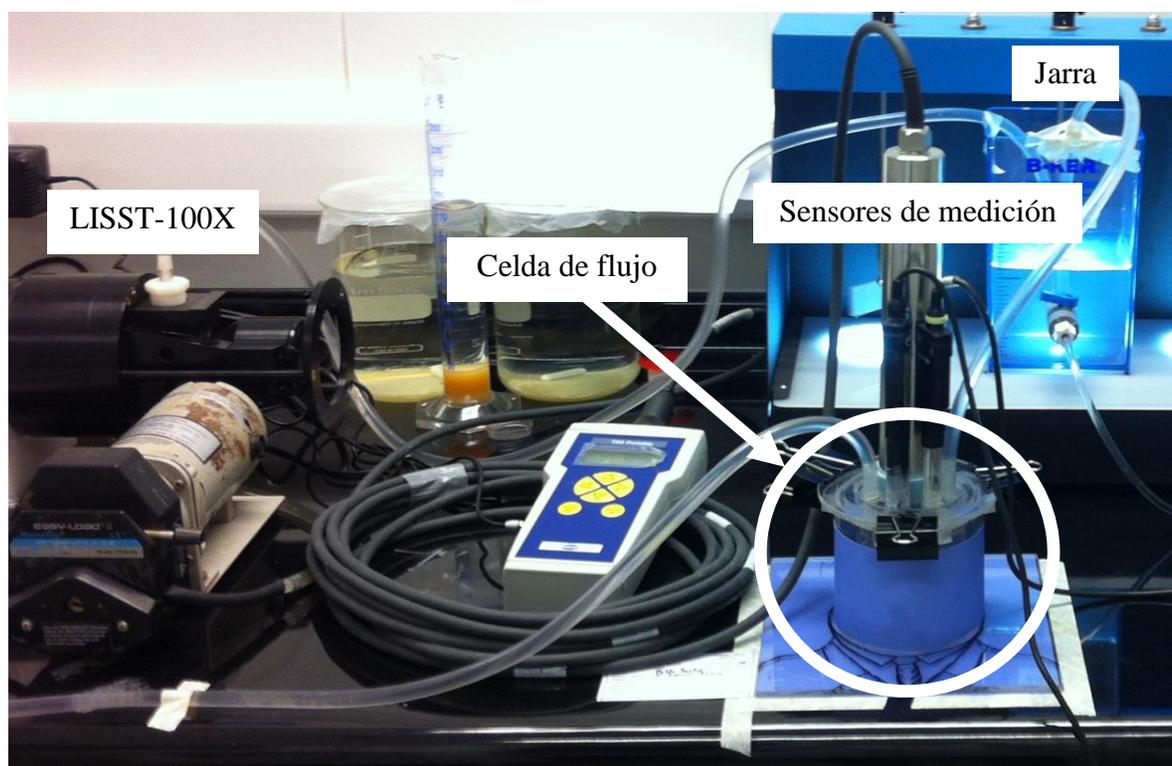


Figura 2-10. Setup experimental inicial. En esta imagen se observa la celda de flujo utilizada en un principio para ubicar los sensores que medirían pH, conductividad eléctrica y turbiedad. Posteriormente se eliminó esta celda por la acumulación de partículas en ella

Finalmente para solucionar este inconveniente se diseñó una nueva jarra (Figura 2-11), la que contendrá tanto los sensores de pH, conductividad eléctrica y turbiedad, como la mezcla. De esta forma, se evita la acumulación de partículas y la circulación desde la

jarra hasta el LISST-100X es más directa, evitando posibles acumulaciones de partículas que introducen *artifact* en las mediciones.

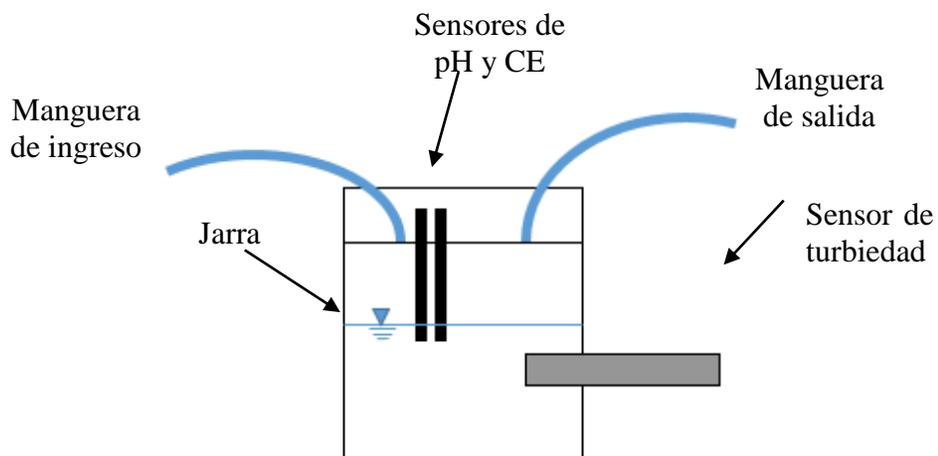


Figura 2-11. Esquema de jarra con sistema de medición multi-parámetro incorporado, esta jarra reemplazó a la celda de flujo utilizada en un principio.

### 2.3 Mediciones de transecto en terreno

Se seleccionaron 6 transectos desde la junta de los ríos hasta aproximadamente 200 m aguas abajo. En cada transecto se registraron pH y conductividad eléctrica, mediante un medidor multiparámetro portátil HQ40d, y además se registraron DTPs mediante el LISST-100X.

Las razones de mezcla correspondientes a cada transecto fueron estimadas para cada punto con un balance de masa asumiendo que el ion cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) se comporta como un trazador conservativo (Schemel et al., 2006).

## 2.4 Experimento de mezcla

Considerando el modelo conceptual de la figura 1-1 y la discusión de preguntas de investigación y objetivos se realizó 4 mezclas de aguas reales con distintas razones volumétricas Azufre/Cararacarani. Ellas se denominan por simplicidad R\_ÁC1 (pH=3.1), R\_ÁC2 (pH=2.7), R\_BÁS (pH=4.3) y R\_MC (pH=2.88). Aunque los valores de las razones de mezcla son adimensionales, sus unidades serían  $L_{Azufre}/L_{Cararacarani}$ .

Las razones de mezcla ácida son representativas de ambientes de formación pertenecientes al frente ácido de mezcla (R\_ÁC1=0.2, pH=3.1; R\_ÁC2=0.3, pH=2.7). La razón de mezcla básica corresponde a un ambiente de formación representativo del frente alcalino (R\_BÁS=0.12, pH=4.3). La razón de mezcla completa corresponde al modelo de ambiente químico que encuentran las partículas una vez que la composición del río es homogénea, o sea que se ha alcanzado condiciones de mezcla completa (R\_MC=0.25, pH=2.88).

Para la formación de las partículas se utilizaron jarras con agitación programada, con el objetivo de simular el proceso de mezcla de las aguas en la confluencia. Para esto se siguió el siguiente procedimiento, en primer lugar se mezclaron los volúmenes de aguas de ambos ríos dentro de las jarras de acuerdo a la razón de mezcla predeterminada, 2 L de mezclas para cada razón de mezcla, luego se agitaron bajo la rutina que sigue a continuación; 300 rpm por 10 segundos, 50 rpm por 10 minutos, 300 rpm por 10 segundos y finalmente a 50 rpm por 20 minutos (Yu et al., 2011, Yukselen et al., 2004), se siguió esta rutina puesto que permitía la formación de las partículas. Posteriormente se dejaron sedimentar las partículas por 1 hora, de manera de lograr su recolección y luego cambiarlas de ambiente. Este procedimiento se realizó para cada una de las razones de mezcla. En el caso de las razones iniciales (R\_ÁC1, R\_ÁC2 y R\_BÁS) luego de que las partículas sedimentaron, se extrajeron aproximadamente 300 mL y fueron

agregados a la razón final (R\_MC). La razón de mezcla final fue formada bajo la misma rutina de agitación que las mezclas anteriores sólo que en este caso posterior a su formación, se descartaron las partículas formadas en la razón de mezcla final o receptora filtrando con una membrana Isopore de policarbonato de 0.45  $\mu\text{m}$ .

Para la puesta en marcha del experimento se dispuso de un circuito (Figura 2.12), compuesto por una jarra que contiene la razón de mezcla a tratar y un sistema de medición multi-parámetro, que incluye sondas de pH, conductividad eléctrica, turbiedad y el LISST-100X para la medición de la distribución de tamaño de partícula, todo esto impulsado por una bomba que permite la circulación del agua, como se muestra en el esquema.

El registro de pH, conductividad, turbiedad y tamaño de partículas se realizó de manera continua durante las 48 h que demoró el experimento, mientras que se extrajeron muestras para metales disueltos en los siguientes tiempos: 30 s, 1 min, 2 min, 3 min, 5 min, 10 min, 20 min, 40 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 24 h y 48 h.

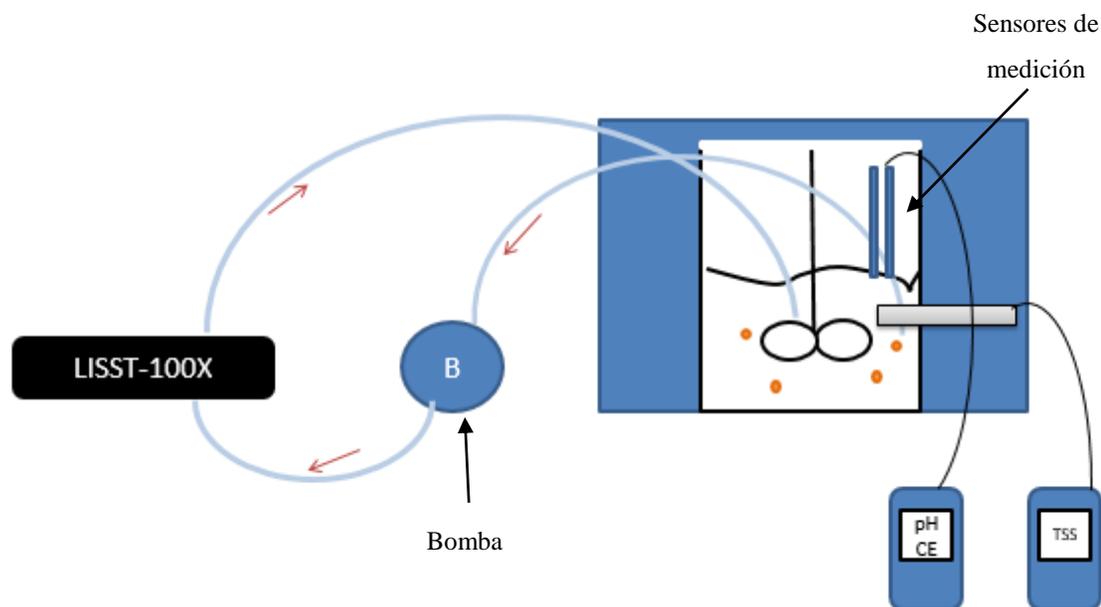


Figura 2-12. Setup experimental del circuito, se destacan la jarra con los sensores de medición incorporados y el LISST-100X que corresponde al instrumento que registrará la distribución de tamaño de partículas

## 2.5 Experimento de línea de base aportada por la razón de mezcla final

Dado el enfoque de los experimentos de transferencia de partículas desde su razón de formación a la razón de mezcla completa, es posible que el ambiente receptor tenga una evolución temporal propia independiente de la adición de partículas que vienen de otros ambientes. En otras palabras, la evolución química y de la distribución de tamaño de partículas de los experimentos de transferencia pueden tener un componente de línea de base asociado a la evolución de la razón de mezcla completa posterior a la eliminación de partículas formadas inicialmente en la razón de mezcla completa.

Para observar que sucedía con las partículas dentro de la razón de mezcla final por sí sola, se desarrolló un experimento de control y monitoreo de la razón de mezcla de manera independiente, en donde, se registraron mediciones de pH, conductividad eléctrica, distribución de tamaño de partícula mediante el LISST-100X y se tomaron muestras de metales disueltos.

Se dividió el experimento en dos etapas:

- Etapa 1: consistió en la formación de la razón de mezcla final R\_MC (pH=2.88) y el registro del pH, conductividad eléctrica y distribución de tamaño de partícula durante los primeros 20 minutos.
- Etapa 2: consecutivamente a la primera etapa del experimento se filtró la razón de mezcla R\_MC (pH=2.88) con un filtro de 0.45  $\mu\text{m}$  y se registraron pH, conductividad eléctrica, distribución de tamaño de partícula y metales disueltos durante las siguientes 24 horas. El objetivo de la filtración en esta etapa es simular lo que ocurre en los experimentos de mezcla y observar si existe formación de partículas posterior al proceso de filtrado.

## **2.6 Experimento de estudio de varias razones de mezcla antes y después de sonicar**

Para caracterizar las partículas de manera independiente, es decir, previamente a ser trasladadas hacia otro ambiente químico se realizó un experimento de control de tamaño de las partículas en donde se registraron mediciones de manera continua con el LISST-100X, para las mezclas antes de ser sonicadas y después de ser sonicadas mediante un *Vibra-cell ultrasonic probe* (Sonics, CT, USA), al 30% de su potencia.

Se prepararon 5 razones de mezcla distintas que abarcan un rango de pH aproximadamente entre 2.3 y 6.4. Para cada una de ella se realizaron 4 repeticiones del experimento. Las razones estudiadas fueron las siguientes: 0.01, 0.12, 0.20, 0.30, 0.50.

## **2.7 Métodos Analíticos**

### **2.7.1 Medidor de pH y conductividad eléctrica**

Para la medición de conductividad eléctrica y pH se utilizó el medidor portátil (HQ40d Portable meter, HACH, CO, USA). Tiene una memoria interna para almacenar 500 resultados, conexión a USB para la exportación de los datos y además tiene conexión disponible para dos sondas de manera simultánea, de pH y conductividad eléctrica en este caso. El dispositivo fue programado para registrar mediciones cada 30 segundos durante la primera hora de experimento y cada 15 minutos por el resto de la experiencia.

### 2.7.2 Medidor de turbiedad

Para medir la turbiedad se utilizó un medidor portátil (TSS portable meter, HACH, CO, USA), cuyo rango de medición es de 0.001 hasta 9999 NTU, tiene una capacidad de almacenar 290 valores de medición. Se utilizó para medir de manera continua registrando los principales valores de turbiedad durante los tiempos cercanos a la toma de muestras para el análisis de metales.

### 2.7.3 Laser In-Situ Scattering and Transmissometry (LISST-100X)

Para la medición de tamaño de partícula se usó el LISST-100X (LISST-100X, Type C, Sequoia Scientific Inc., WA, USA), instrumento que utiliza el principio de refracción de rayos láser (Agrawal et al., 2000) para obtener la distribución de tamaño de las partículas y concentración volumétrica. Cuenta con un emisor de rayos láser, una celda receptora de la muestra y un receptor del haz de rayos láser difractado, en el interior del cuerpo del equipo están presentes los 32 anillos que capturan los distintos diámetros de las partículas analizadas. Para este experimento se utilizó una celda de flujo conectada al circuito, con capacidad para contener 100 mL.

Antes de iniciar la medición es necesaria la recolección del *background* del instrumento, con el objetivo de evaluar el correcto funcionamiento del equipo y observar si los anillos se encuentran alineados (Sequoia Scientific, 2004). Para ello se utilizó agua filtrada a 0.45  $\mu\text{m}$  proveniente de R\_MC (pH=2.88). Las mediciones se realizaron de manera continua en tiempo real, utilizando el modo *real time* del instrumento, es decir, durante las 48 horas de duración del experimento, el instrumento estuvo registrando mediciones instantáneas sobre el tamaño de las partículas. Las mediciones obtenidas fueron

procesadas de acuerdo a las indicaciones presentes en el manual del instrumento para así obtener el diámetro promedio de las partículas presentes. Además se utilizó un programa en MATLAB para obtener una distribución de tamaño depurada.

#### **2.7.4 Medición de metales disueltos**

Las muestras destinadas a medición de metales disueltos fueron filtradas a 0.45  $\mu\text{m}$  y luego acidificadas con  $\text{HNO}_3$ . Luego de tener las muestras se realizaron diluciones para enviarlas analizar, específicamente se realizaron dos diluciones, dilución 2.5 y 20, ambas con  $\text{HNO}_3$  1%.

Para el análisis se utilizó un *Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer* (ICP-OES, Optima 7300 V, Perkin Elmer, USA). Se determinaron dos diluciones para abarcar todos los elementos de interés (As, Cu, Zn, Al y Fe, principalmente).

### **3 RESULTADOS**

En este capítulo se muestran los resultados de las caracterizaciones de partículas, correspondientes a los objetivos específicos a) y b). Por otra parte, los resultados asociados al desempeño analítico del método LISST (objetivo c) se muestran en el capítulo anterior, dado que se asocia a la descripción del método analítico. Además de algunos resultados obtenidos del trabajo en terreno en la confluencia Azufre-Caracarani.

#### **3.1 Antecedentes de campaña a terreno**

##### **3.1.1 Distribución espacial de los parámetros de calidad del agua**

El pH y conductividad eléctrica muestran un comportamiento heterogéneo aguas abajo de la confluencia. La figura 3-1 muestra la variabilidad del pH y conductividad eléctrica de acuerdo a las distintas razones de mezcla estimadas en los 6 transectos estudiados. A medida que el agua de mueve aguas abajo se observa como el rango de razones de mezcla se hace más pequeño, acercándose progresivamente a la razón de mezcla completa (pH~2.8). La relación entre el pH y la razón de mezcla tiene un comportamiento no lineal, lo que es característico de titulaciones ácido-base, hecho que ocurre en este caso al juntarse un río de pH~2 (Azufre) con uno de pH~8 (Caracarani). Por su parte, entre la conductividad eléctrica y la razón de mezcla existe un comportamiento lineal, lo que sugiere un comportamiento conservativo de los iones mayores dentro de la confluencia.

Las razones de mezcla fueron estimadas asumiendo que el ion cloruro se comportaba como un trazador conservativo. Este supuesto es adecuado en la medida que el ion

cloruro no participa significativamente en reacciones de precipitación, mientras que el sulfato es más probable que participe en la formación de hidrosulfato durante el proceso de neutralización (Bigham et al., 1990, Munk et al., 2002, Schemel et al., 2006, Mosley et al., 2014, Asta et al., 2015). Sin embargo, la relación lineal entre las razones de mezcla estimadas sugiere que la conversión de sulfato en hidrosulfato no es significativa. Estas observaciones sugieren que mientras distintas especies sólidas se pueden estar formando en los frentes de mezcla ácido y básico, éstas se mueven a lo largo del río cambiando las características químicas del agua hasta llegar a la mezcla completa.

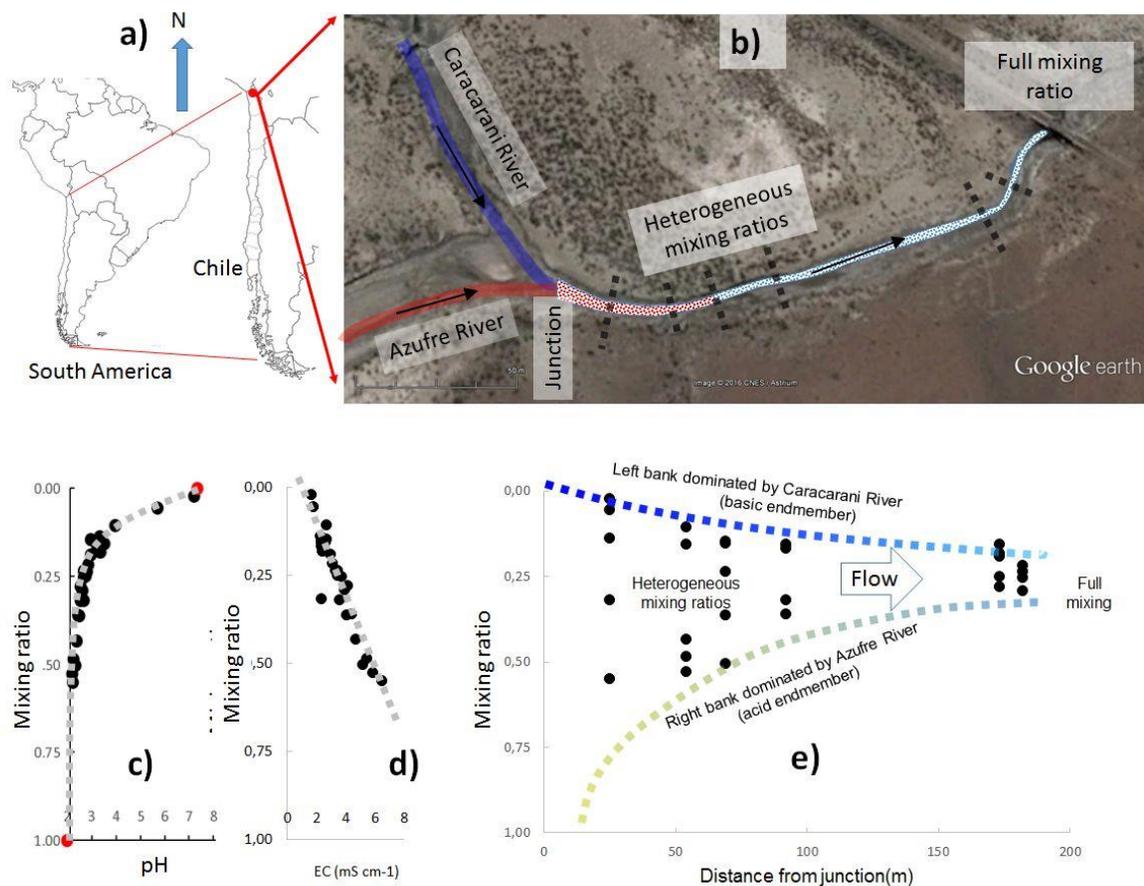


Figura 3-1. Heterogeneidad de mezcla en la confluencia Azufre-Caracarani. (a) El sitio de estudio se ubica en el Altiplano, cercano a la frontera chilena- peruana. (b) Seis transectos fue utilizados para caracterizar la heterogeneidad generada aguas abajo de la confluencia. (c) La relación entre el pH y las razones de mezcla exhibe un comportamiento no lineal, característica de titulaciones ácido-base. (d) La relación entre la conductividad eléctrica y las razones de mezcla muestra un comportamiento lineal, lo que sugiere un comportamiento conservativo de los iones mayores. (e) A medida que se avanza hacia la razón de mezcla completa, el rango de razones de mezcla disminuye.

### 3.1.2 Distribución de tamaño de partícula en los transectos

La figura 3-2 muestra una DTP característica (diámetro de partícula vs concentración volumétrica) para una razón de mezcla de 0.11 (pH=3.88) dentro del transecto ubicado a 54 m de la junta de los ríos.

Para representar e identificar tendencias en DTP se elaboraron gráficos de burbujas. Cada moda de tamaño de partícula se representa con una burbuja, donde la ubicación del centro de la burbuja en el eje Y indica el tamaño de moda a la que pertenece y el área del círculo es proporcional a la concentración volumétrica de la moda. Tres modas de tamaño se extrajeron de esta DTP: 5, 25 y 300  $\mu\text{m}$ . Para cada moda se estimó una concentración volumétrica total:  $\sim 18 \mu\text{L L}^{-1}$  (moda de 5  $\mu\text{m}$ ),  $\sim 123 \mu\text{L L}^{-1}$  (moda de 123  $\mu\text{m}$ ), y  $\sim 45 \mu\text{L L}^{-1}$  (moda de 300  $\mu\text{m}$ ).

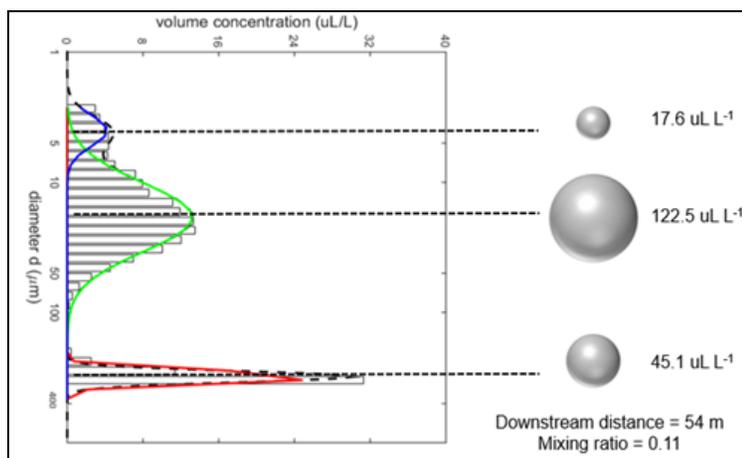


Figura 3-2. DTP representativa para una razón de mezcla 0.11 en el transecto ubicado a 54 m de la junta de los ríos. Se observan tres modas de tamaño de partículas de diámetros 5, 25 and 300  $\mu\text{m}$ . Para simplificar el análisis cada moda se representa con una burbuja, donde la ubicación del centro de la burbuja en el eje Y indica el tamaño de la moda a la que pertenece y el área del círculo correspondiente es proporcional a la concentración volumétrica de la moda.

La figura 3-3 muestra la DTP de los seis transectos estudiados usando los gráficos de burbuja. En este caso para la mayoría de las muestras, se observa un patrón de distribución de tamaño bimodal con diámetros característicos de ~50 y 300  $\mu\text{m}$ . A los 25 m de la junta, partículas de menor tamaño predominan, luego ocurre un aumento en la concentración de las partículas de mayor tamaño. A mayores distancias (173 y 182 m) la moda de mayor tamaño disminuye su concentración de 250  $\mu\text{L L}^{-1}$  a ~20  $\mu\text{L L}^{-1}$ , mientras que la moda de menor tamaño aumenta su concentración respecto al transecto ubicado a los 92 m. Las variaciones en las DTP en terreno pueden atribuirse a diversos procesos, entre ellos, floculación/desagregación de partículas, sedimentación/resuspensión de partículas y formación/disolución de fases sólidas. Se ha observado que el pH controla el tamaño de las partículas, valores de pH altos determinan partículas de mayor tamaño cuando existe presencia de aluminio (Adra et al., 2013) debido a la formación de oxihidróxidos de aluminio (HAO) para pH mayor a 6 (Nordstrom et al., 2011, Nordstrom et al., 2015). Por el contrario, pH bajos cercanos a 3.5 determinan la formación de precipitados de hierro, como oxihidróxidos de hierro (HFO) (Raven et al., 1998, Jain et al., 1999, Masue et al., 2007, Casiot et al., 2009).

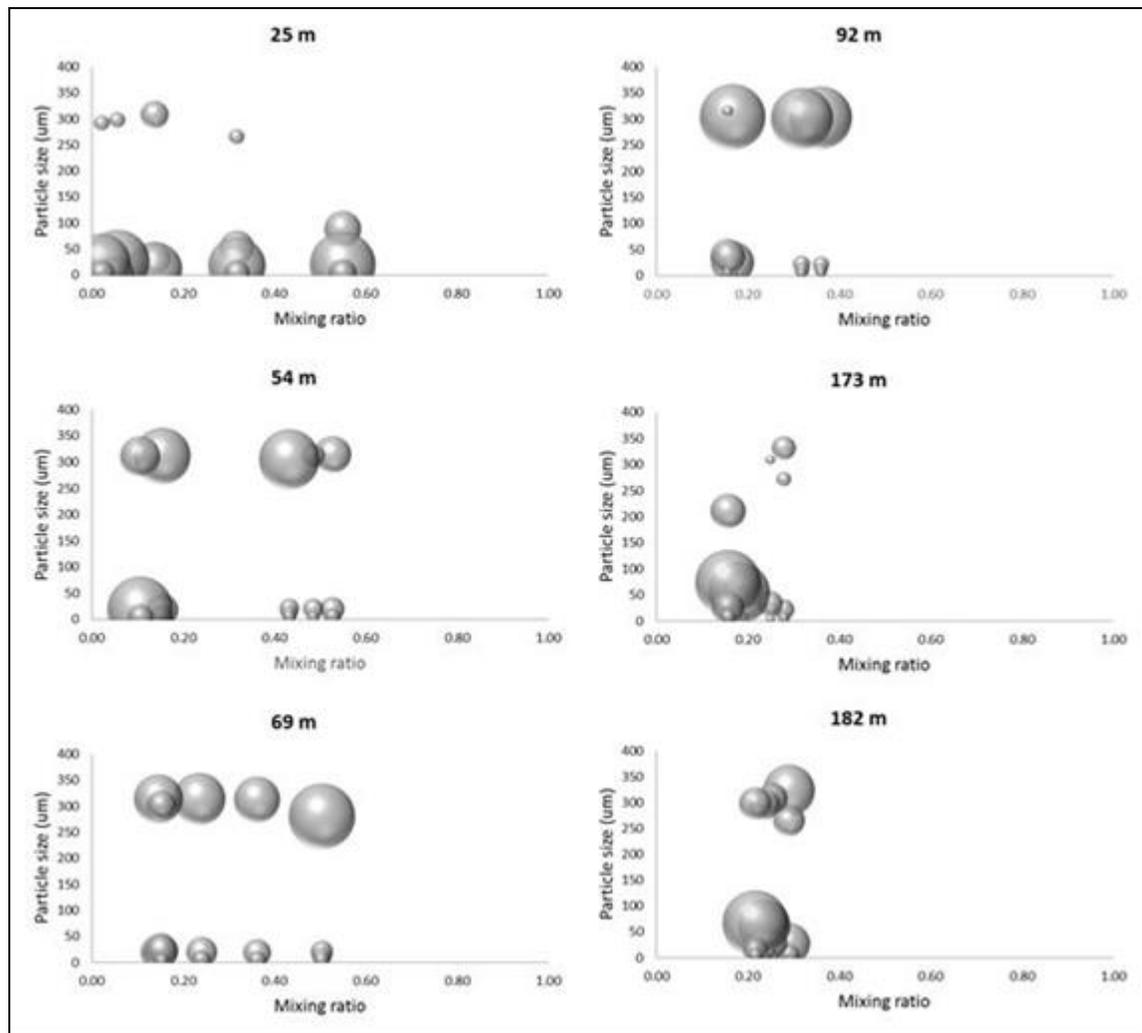


Figura 3-3. En el transecto ubicado a 25 m modas de menor predominan. A medida que aumenta la distancia desde la junta de los ríos se genera un aumento en la concentración de partículas más grandes hasta los 92 m. Luego a mayores distancias (173 y 182 m) las modas de mayor tamaño disminuyen su concentración mientras que las modas de menor tamaño aumentan su concentración.

La distribución del volumen total de partículas en función de la razón de mezcla fue analizada para cada transecto estudiado (Figura 3-4), donde se indica como la concentración volumétrica de las partículas evoluciona a través de las distintas zonas de mezcla. Desde 25 a 69 m aguas abajo de la confluencia se observan menores

concentraciones volumétrica ( $<150 \mu\text{L L}^{-1}$ ) para todas la razones de mezcla. La concentración volumétrica total de partículas aumenta significativamente a los 92 m, mientras que se observa el peak de concentración para una razón de mezcla de 0.15 (pH=3.43). Cabe destacar que la concentración total de partículas es bastante constante a través del transecto ubicado a 25 m agua debajo de la junta de los ríos. Estos resultados sugieren que no solo la distribución de tamaño de partícula es un factor clave para la DTP, sino también la cinética y las condiciones hidrodinámicas juegan un papel fundamental en la generación de las DTPs.

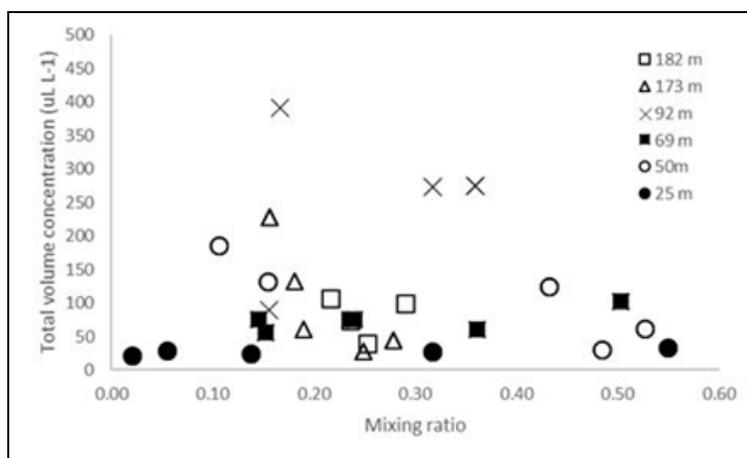


Figura 3-4. Distribución de concentración volumétrica total en función de la razón de mezcla para cada transecto. Para transectos hasta 69 m se observan concentraciones volumétricas bajas para todas las razones de mezcla, mientras que en el transecto de los 92 m la concentración volumétrica total aumenta, alcanzando un peak a una razón de mezcla cercana a 0.15.

### 3.2 Caracterización de partículas formadas en distintas razones de mezcla

Las razones de mezcla iniciales fueron caracterizadas mediante el instrumento LISST-100X, para estas razones se obtuvieron los diámetros medios independientes por cada razón. La tabla que sigue a continuación muestra los diámetros obtenidos para cada razón de mezcla inicial y también para las partículas luego de ser trasladadas a la razón final.

Tabla 3-1. Diámetros medios de los experimentos de mezcla y de las razones de mezcla involucradas por sí solas. La razón de mezcla R\_ÁC1 (pH=3.1) luego de ser trasladada a R\_MC (pH=2.88) es la que presenta los mayores tamaños de partículas mientras que R\_BÁS (pH=4.3) los tamaños más pequeños

Razón de Mezcla	Diámetro ( $\mu\text{m}$ )			
	Medio Total	Máximo	Mínimo	Desviación Estándar
R_ÁC1- R_MC	85.78	175.82	14.77	47.77
R_ÁC2- R_MC	28.73	45.55	26.04	1.81
R_BÁS- R_MC	19.21	20.62	17.60	0.79
R_ÁC1 sola	32.47	35.45	29.93	1.17
R_ÁC2 sola	32.18	35.32	29.98	0.97
R_BÁS sola	40.12	43.89	37.65	1.13

El tamaño de las partículas pertenecientes a R\_MC (pH=2.88) y R\_ÁC2 (pH=2.7) es similar en su formación, mientras que las partículas provenientes de la razón R\_BÁS (pH=4.3) son de un mayor tamaño, esto se puede explicar porque se espera que en las partículas provenientes de esta última mezcla exista formación de oxihidróxidos de

aluminio, los que son más grandes que las partículas ricas en hierro. Por otro lado, las partículas formadas en R\_BÁS (pH=4.3) al ser trasladadas a R\_MC (pH=2.88) disminuyen su tamaño considerablemente, puesto que se vieron enfrentadas a un pH cercano a 2.8 notablemente menor a su pH de formación 4.3. Las partículas formadas en R\_ÁC1 (pH=3.1) aumentan en tamaño luego de ser trasladadas a la mezcla final, mientras que aquellas formadas en R\_ÁC2 (pH=2.7) disminuye en tamaño, sin embargo, no de manera tan drástica como las proveniente de R\_BÁS (pH=4.3), puesto que el pH de formación de las partículas de R\_ÁC2 (pH=2.7) es similar al pH de la razón de mezcla final, ya que, esta razón contiene mayor cantidad de agua del río Azufre lo que le da un carácter más ácido.

### **3.3 Caracterización experimental de la distribución de tamaño de partículas de varias razones de mezcla**

#### **3.3.1 Parámetros de calidad química: pH, conductividad eléctrica y turbiedad**

Los valores de pH corresponden a los esperados según el contenido de agua del río azufre en cada mezcla, es decir, las mezclas más ácidas son las que contienen más Azufre. Además se observa que entre las razones 0.12 y 0.20 existe un quiebre en el pH, puesto que entre las mezclas mayores el valor del pH no varía tanto como en el caso anterior. Esto podría coincidir con una estabilización de estas mezclas, tal vez si se probara con una razón de mezcla aun mayor (0.8 por ejemplo) el salto en pH sería menor comparativamente.

Comparando los valores de pH para las muestras antes y después de sonicar, en general el pH aumenta luego de sonicar la muestra, esto puede explicarse porque la sonicación

deja las partículas elementales de la muestra y con esto en algún caso se podrían haber separado algunos enlaces de oxihidróxidos y con esto se libera  $\text{OH}^-$  lo que provoca un leve aumento en el pH.

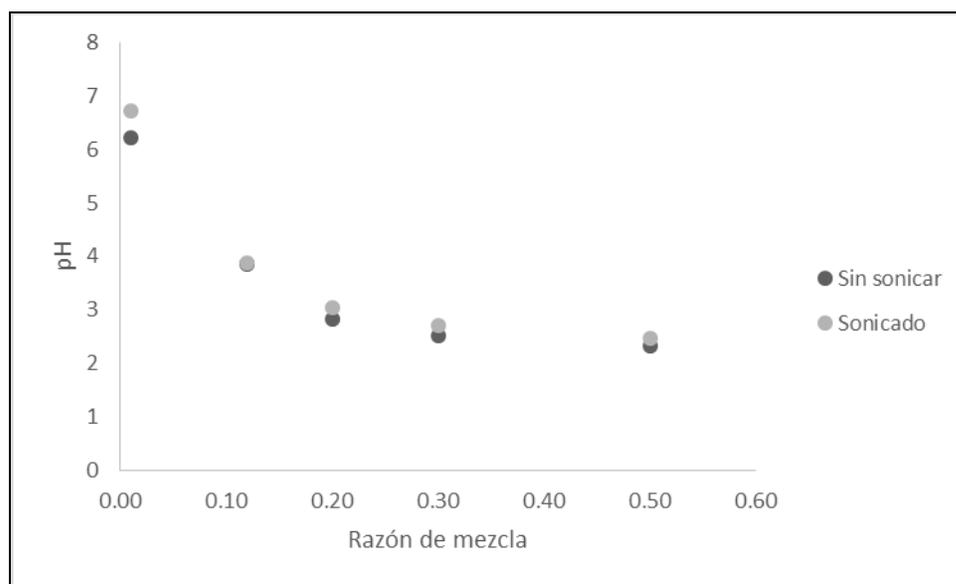


Figura 3-5. pH de las razones de mezclas antes y después de sonicar, luego de sonicar las muestras experimentan un leve aumento de su pH

La mayor cantidad de metales en solución son aportados por las aguas del río Azufre, puesto que éste es quien presenta los mayores niveles de metales y con esto una conductividad eléctrica mucho mayor a la presente en el río Caracarani, aproximadamente 10 veces mayor. Es por esta razón que a medida que la razón de mezcla aumenta en cantidad de agua proveniente del río Azufre, la conductividad consecuentemente aumentará. Una conductividad mayor implica que existe mayor cantidad de elementos disueltos que bajo condiciones favorables pudiesen precipitar, además una conductividad más baja se asocia a un mayor pH, lo que ocurre efectivamente y con esto a un mayor formación de HAO, puesto que las condiciones para formación de HAO son un pH mayor a 4, siendo lo óptimo un pH por sobre 5.

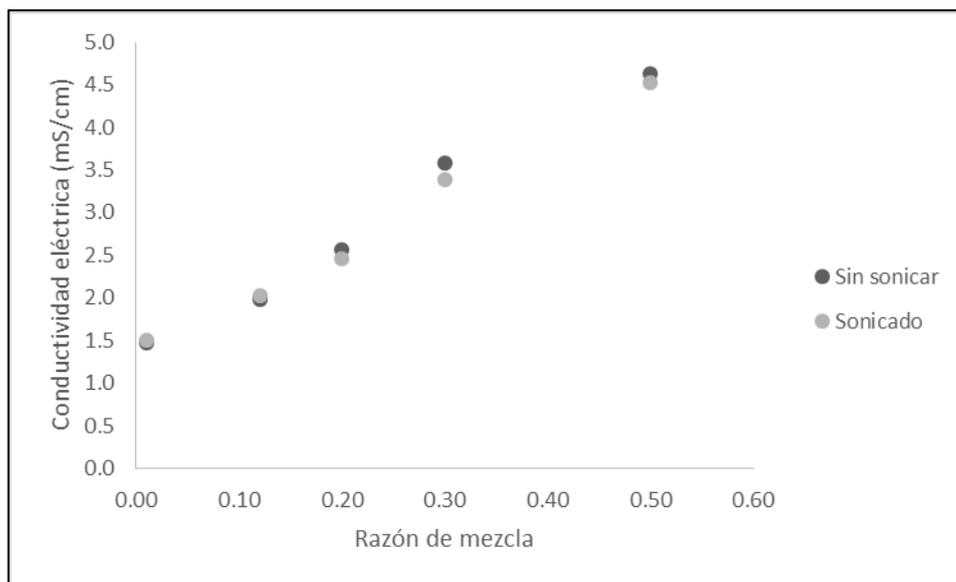


Figura 3-6. Conductividad eléctrica de la razones de mezcla antes y después de ser sonicadas. Se observa que las razones con mayor cantidad de agua del río Azufre (razones más altas) tienen una mayor conductividad

En relación a la turbiedad presente en las razones de mezcla, existe una razón que en particular llama la atención, la razón de mezcla 0.12, puesto que en general se observa una tendencia a la disminución de la turbiedad a medida que aumenta la razón de mezcla, y este caso sale de esa tendencia exponiendo un valor mucho más alto que el de las demás mezclas. En base a lo anterior, puede afirmarse que la cantidad de agua del río Caracarani es la que le confiere la turbiedad a las mezclas, ya que, cuando hay una mayor cantidad de ésta se observa una turbiedad mayor. Por otra parte, luego de la sonicación de las muestras la tendencia es a un aumento en la turbiedad, lo que se explica por un aumento de las partículas de menor tamaño dentro de las mezclas, sin embargo, las diferencias son más notorias para las razones de mayor pH, esto se explica porque las razones de mezcla más ácidas tienen partículas de menor tamaño desde un inicio, por lo que al ser sonicadas el aumento en la concentración de las partículas de menor tamaño no es tanto.

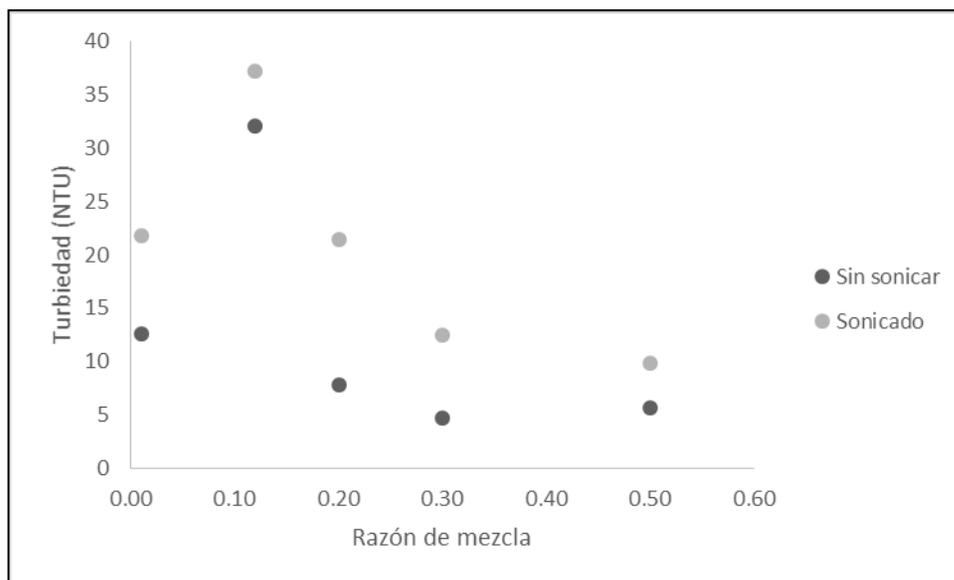


Figura 3-7. Turbiedad de las muestras antes y después de ser sonicadas. La turbiedad es el parámetro más variable, puesto que se ve determinado por el pH

### 3.3.2 Distribución de tamaño de partículas

En general, la principal diferencia entre la muestra antes y después de sonicar, es que luego de sonicar la muestra, aumenta la concentración de partículas de menor diámetro, esto se explica porque la sonicación deja las partículas como partículas elementales mediante la ruptura de los enlaces intermoleculares mediante ultrasonido.

Luego de sonicar se observa que en general los tamaños de partículas disminuyen. Cabe destacar que esto no ocurre para el caso de las razones 0.12 y 0.20, lo que coincide con el quiebre en el pH, donde se observa una variación de pH mucho menor a la experimentada entre las demás razones estudiadas. Si se consideran las distribuciones de tamaños, las partículas de tamaños más grandes que antes de sonicar estaban presentes en las mezclas, desaparecen y se aprecia un aumento en la concentración de los tamaños de partículas más pequeños.

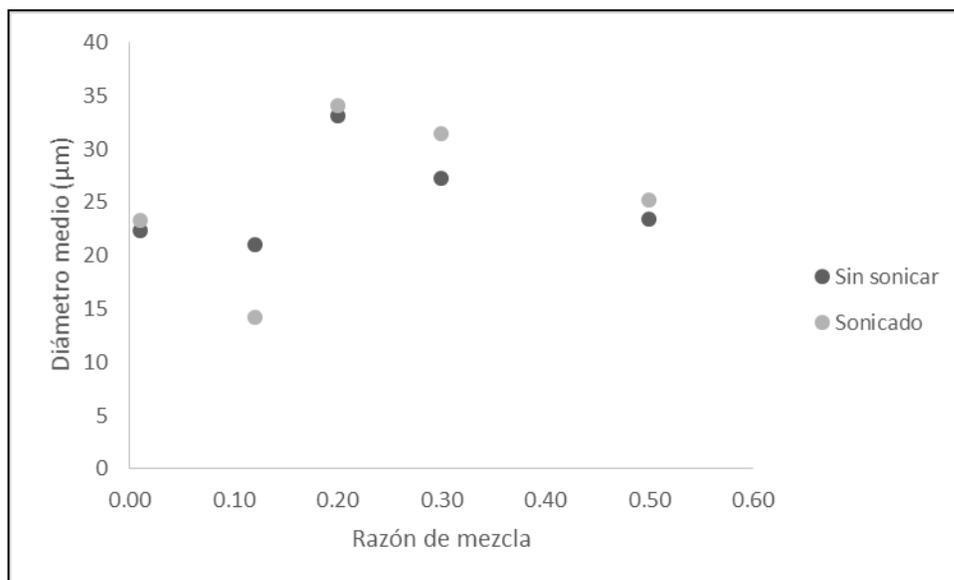


Figura 3-8. Los diámetros medios de las partículas son altamente variables, puesto que son dependiente de la cinética y condiciones de mezcla que se den en cada razón de mezcla

En general la distribución de tamaño de partícula se amplía luego de sonicar la muestra de la razón de mezcla, esto se debe a que en su formación las partículas son sometidas a agitación, la que favorece la agregación de las partículas elementales, que luego de la sonicación vuelven a separarse y quedan en su tamaño original. Aumenta el número de modas luego de la sonicación. La tabla 3-2 muestra como la variabilidad entre las muestras de las razones de mezcla aumenta luego de ser sonicadas, las variaciones para las razones extremas, es decir, la más básica (0.01) y la más ácida (0.5), son extremadamente altas, con RSD cercanos al 100%, lo que indica que pese a que los parámetros utilizados para sonicar fueron los mismos para cada una de las muestras, el proceso en sí genera cierta variabilidad en el diámetro medio de las partículas.

Tabla 3-2. Luego de sonicar las razones de mezcla aumenta considerablemente la variabilidad entre las muestras, incluso con RSD cercanos al 90%

Razón de mezcla	Diámetro medio ( $\mu\text{m}$ )					
	sin sonicar			Sonicado		
	$\bar{x}$	s	RSD	$\bar{x}$	s	RSD
0.01	22.3	1.6	7%	23.3	21.0	90%
0.12	21.1	4.1	19%	14.2	4.4	31%
0.2	33.1	4.6	14%	34.1	3.4	10%
0.3	27.3	3.8	14%	31.4	12.8	41%
0.5	23.5	1.2	5%	25.2	27.4	109%

El rango de tamaño de partícula se mantiene entre las muestras antes y después de sonicar. Sin embargo, la concentración de partículas de menor tamaño aumenta luego de sonicar. La Figura 3-9 muestra la distribución de tamaño de partícula basada en la moda para cada una de las razones de mezcla estudiadas, sin sonicar y sonicadas, además en el anexo A se muestran de manera gráfica las distribuciones de tamaño de partícula. Para el caso de las razones de mezcla 0.01, 0.12 y 0.3 luego de ser sonicadas se eliminaron los valores de diámetro de partículas mayores a  $300 \mu\text{m}$ , puesto que al ser mezcla sonicadas se espera que la mayor concentración de partículas sea de partículas de menor tamaño y no así de diámetros mayores a  $300 \mu\text{m}$ , lo que se puede considerar con *artifacts* en la medición, tales como burbujas, hecho que altera las mediciones del LISST-100X.

Las razones de mezcla antes de ser sonicadas tienden a presentar una distribución de tamaño bimodal, en donde se destaca una moda de tamaño pequeño entre  $10$  y  $15 \mu\text{m}$  y otra de mayor tamaño cercana a  $45 \mu\text{m}$ . Además presentan concentraciones volumétricas totales mayores que luego de ser sonicadas. Las razones de mezcla sonicadas al presentar mayor variedad de tamaño y con esto partícula más pequeñas son candidatas a favorecer la sorción de metales traza, por ejemplo arsénico. Es decir, partículas

sonicadas tenderán a sorber elementos en mayor medida que aquellas partículas que no han sido sonicadas.

Las DTPs muestran distribuciones multimodales bajo las condiciones de laboratorio. En general, se observa un patrón bimodal para todas las razones de mezcla, con modas de tamaños  $\sim 15$  and  $\sim 50 \mu\text{m}$ , y con una mayor concentración volumétrica para una  $R \sim 0.2$  (figura 3-9). La sonicación no cambia el patrón de la DTP, pero aumenta la concentración volumétrica de las modas de menor tamaño. La energía transferida a la suspensión de partículas busca desagregar las partículas y llevarlas a sus tamaños elementales. Además, razones de mezcla de mayor valor (mayor volumen de agua del río Azufre) producen suspensiones con mayores concentraciones de As particulado (e.g.  $[\text{As}] \sim 0.7 \text{ mg L}^{-1}$  para  $R=0.5$ , mientras que  $[\text{As}] \sim 0.04 \text{ mg L}^{-1}$  para  $R=0.01$ ) a pesar de generar suspensiones de menores concentraciones de partículas.

Si se comparan las mediciones de terreno con las obtenidas en el laboratorio, se obtuvieron menores concentraciones volumétricas para los experimentos de laboratorio con modas menores ( $\sim 50 \mu\text{m}$ ). Además la moda  $\sim 300 \mu\text{m}$  obtenida en terreno no se observa en el laboratorio, esto sugiere que la moda  $\sim 50 \mu\text{m}$  en terreno puede atribuirse a subproductos de la neutralización del drenaje ácido, mientras que las modas mayores  $\sim 300 \mu\text{m}$  observadas en las DTPs de terreno pueden atribuirse a procesos de floculación o resuspensión de sedimentos del lecho del río. Hay que agregar que no es posible reproducir las condiciones hidrodinámicas de terreno en el laboratorio.

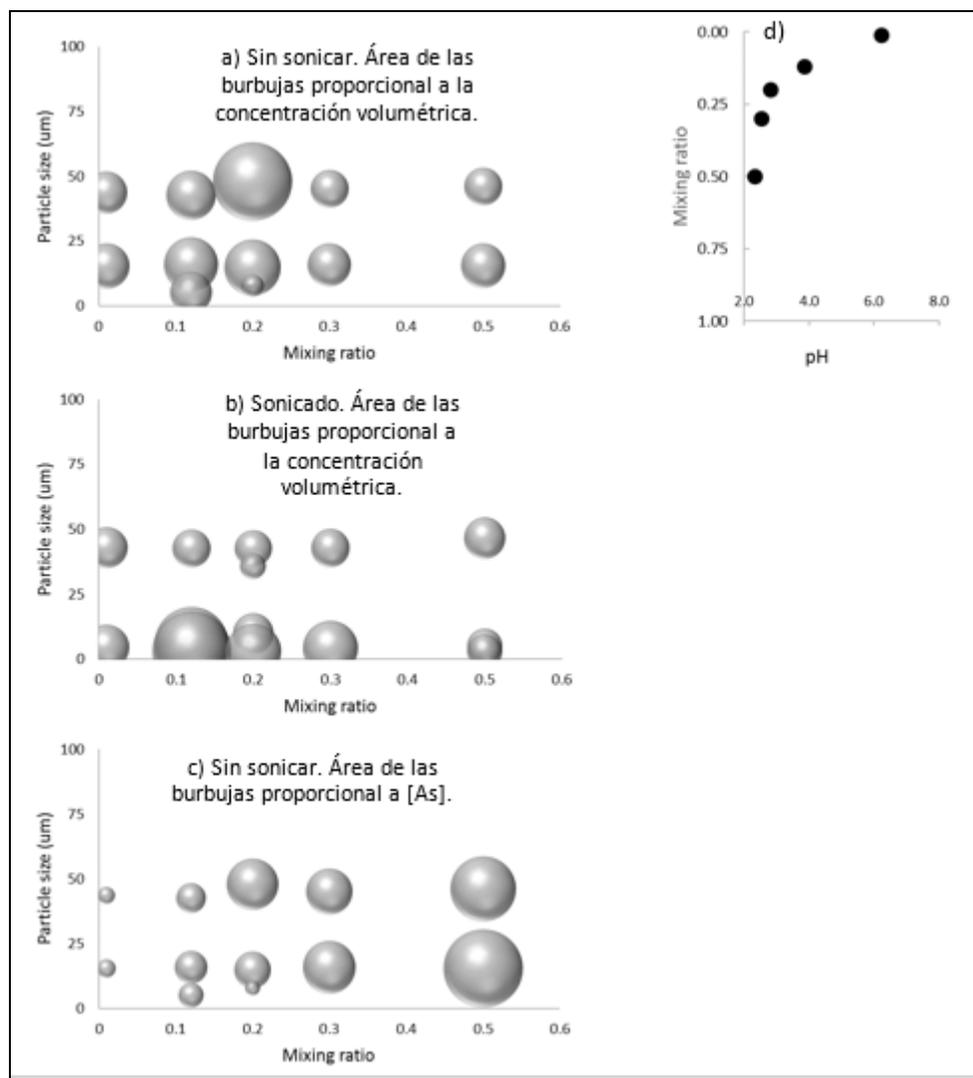


Figura 3-9. Variación de DTP en función de las razones de mezcla en experimentos de laboratorio (sonicado (b) y sin sonicar (a y c)). (a) y (b) muestran un área de burbujas proporcional a la concentración volumétrica, mientras que (c) muestra un área proporcional a la concentración de As. Se observa un patrón bimodal en las DTPs, con una concentración volumétrica máxima para una  $R \sim 0.2$ . La sonicación no cambia el patrón bimodal, pero aumenta la concentración de las partículas de menor tamaño. Razones de mezcla altas (mayor volumen de Azufre) produce suspensiones de partículas con mayor [As]. (d) Relación entre el pH y las razones de mezcla.

En la Figura 3-10 se presentan tres razones de mezcla antes de ser sonicadas con su concentración promedio por cada diámetro de partícula. La razón de mezcla 0.12, tiene un pH promedio de 3.86 y presenta una mayor concentración de partículas, mientras que la razón 0.5, cuyo pH promedio es de 2.31, notablemente más ácida que la anterior, muestra una concentración de partículas menor, esto indica que las razones que contienen mayor cantidad de agua del río Azufre y en consecuencia las de pH menor poseen una menor concentración de partículas. Por el contrario, a mayor pH la concentración de partículas será mayor. La razón de mezcla 0.2, con un pH de 2.82, representa un caso intermedio en cuanto a la concentración de partículas.

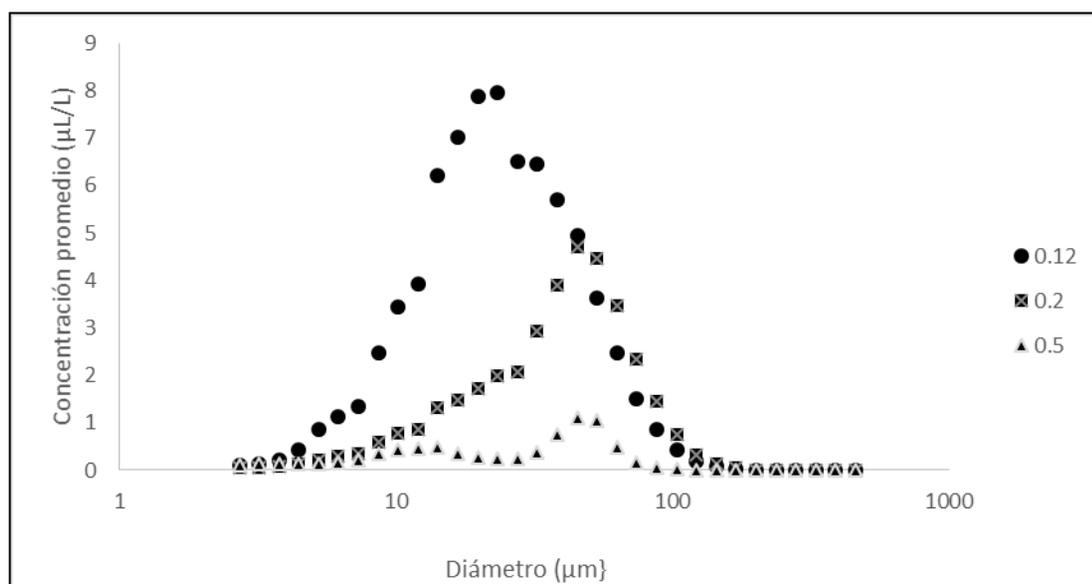


Figura 3-10. Distribución de tamaño de tres razones de mezcla sin sonicar, la diferencia de concentración promedio está determinada por la composición de aguas de cada razón y por lo tanto por el pH que poseen

Para analizar la repetibilidad de las mediciones en el experimento en donde se realizaron varias razones de mezcla. Como en los sistemas naturales las partículas se encuentran sin ser sonicadas se presentarán los resultados para las razones de mezcla sin sonicar. Se

comparó de acuerdo al promedio de la concentración volumétrica de las 4 repeticiones por cada razón de mezcla y también considerando las desviaciones promedio de las concentraciones volumétricas de las 4 repeticiones.

En la Figura 3-11 se muestran las desviaciones estándar en conjunto (4 repeticiones) de los promedios de las concentraciones obtenidas para cada razón de mezcla y para cada tamaño de partícula. Las desviaciones estándar de las mediciones varían entre 0.01 y 3.24  $\mu\text{L/L}$ , éste último valor ocurre para la razón de mezcla 0.12. Además los diámetros de partículas que poseen la mayor variabilidad, representada por las desviaciones estándar más altas corresponden al rango entre 16.8 y 45.3  $\mu\text{m}$ . La mayor variabilidad entre los tamaños de partículas entre las repeticiones se genera en la razón de mezcla 0.12, mientras que la razón de mezcla 0.5 posee la menor variación entre las concentraciones correspondientes a cada tamaño de partícula.

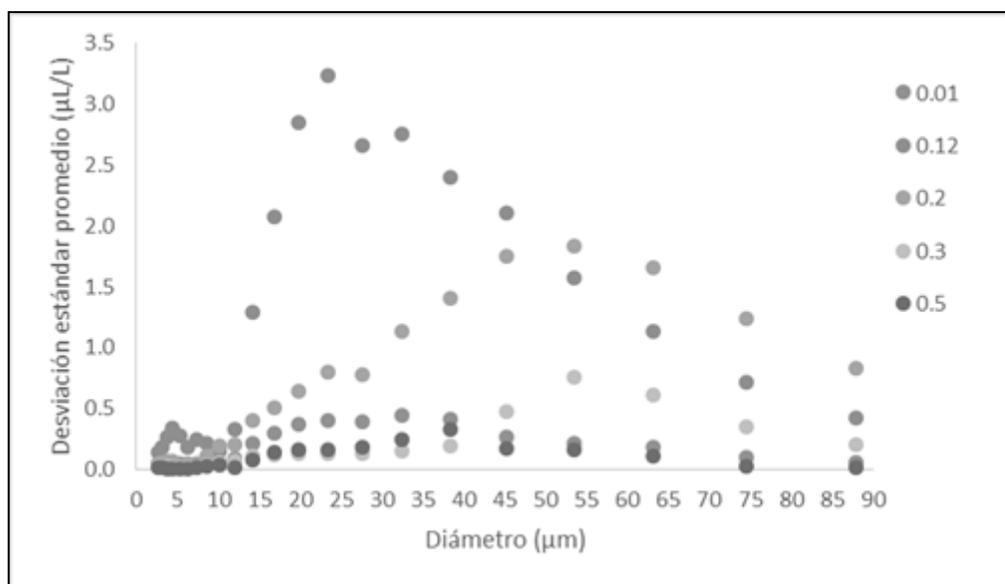


Figura 3-11. Desviación estándar promedio de las concentraciones registradas por cada razón de mezcla y para cada diámetro de partícula. Se observa que la mayor variabilidad se da para diámetros entre 16.8 y 45.3  $\mu\text{m}$

### **3.4 Línea de base aportada por la razón de mezcla final**

#### **3.4.1 Etapa 1: Control de partículas durante los primeros 20 minutos**

Durante esta etapa se utilizó la razón de mezcla recién formada sin extraerle las partículas, puesto que de esta forma se registrarían los parámetros correspondientes al periodo de formación de las partículas.

##### **a) pH y conductividad eléctrica**

Al momento de iniciar el experimento el pH de la razón de mezcla era de 2.70, similar al de esta misma razón en los experimentos de mezcla anteriores. Experimentos en donde correspondía a la razón que recibía las partículas formadas en las razones de mezcla iniciales.

Al cabo de 20 min alcanza un pH de 2.76, observándose un aumento progresivo desde el tiempo 0 hasta los 20 min. Este aumento de pH se debe a que durante este corto tiempo las aguas de ambos ríos se están mezclando y todavía no alcanzan un equilibrio estable. La conductividad durante los primeros 6 min de experimento se mantiene muy variable con alzas y bajas, luego baja hasta una conductividad eléctrica de 3.08 mS/cm, que se mantiene constante por algunos minutos, pese a los valores de conductividad eléctrica cambiantes, ésta no tiene cambios significativos, puesto que se mantiene entre 3.06 y 3.09 mS/cm.

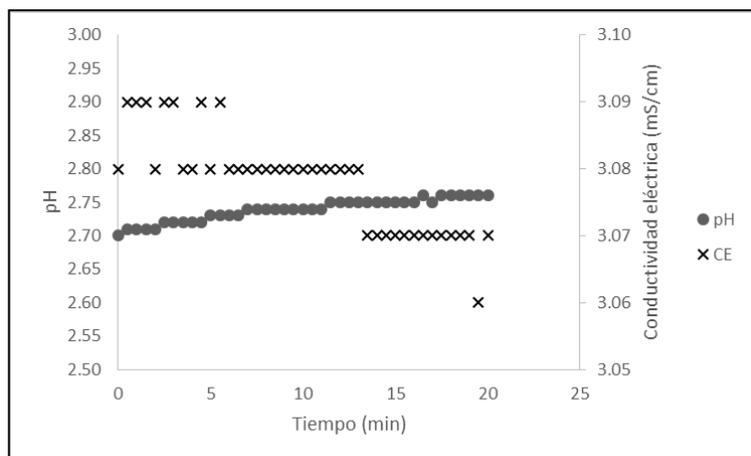


Figura 3-12. pH y conductividad eléctrica durante la primera etapa del experimento de control de partículas de la razón de mezcla final. Ambos parámetros presentan tendencias opuesta, sin embargo, se dan algunos tiempos en donde los parámetros se mantienen constantes para cada caso

### b) Distribución de tamaños de partícula

Transcurridos los primeros 20 minutos luego de la formación de la razón de mezcla R\_MC (pH=2.88) se observa que existe formación de partículas. La distribución de tamaño corresponde a un distribución a simple vista bimodal, sin embargo, si se analizan los tamaños de partícula en detalle se puede distinguir más modas de tamaño.

Principalmente se destacan dos modas que cubren la mayor concentración volumétrica, la primera corresponde a 5.89  $\mu\text{m}$ , partículas muy pequeñas que tienen una mayor probabilidad de sorber elementos traza y que además por su tamaño reducido pueden considerarse como partículas elementales y no como agregados de las mismas.

La segunda moda es cercana a un tamaño de 40  $\mu\text{m}$ , un tamaño intermedio y que abarca una mayor concentración volumétrica dentro de la distribución de tamaño. Además

existe la presencia en menor concentración de un grupo de partículas de moda 141  $\mu\text{m}$ , partículas contrastantemente mayores a las que se presentan en mayor proporción en esta razón de mezcla. Frente a esto cabe preguntarse si en la segunda etapa del experimento de control, las modas de tamaño de partícula se mantendrán o simplemente no se formarán luego de la filtración.

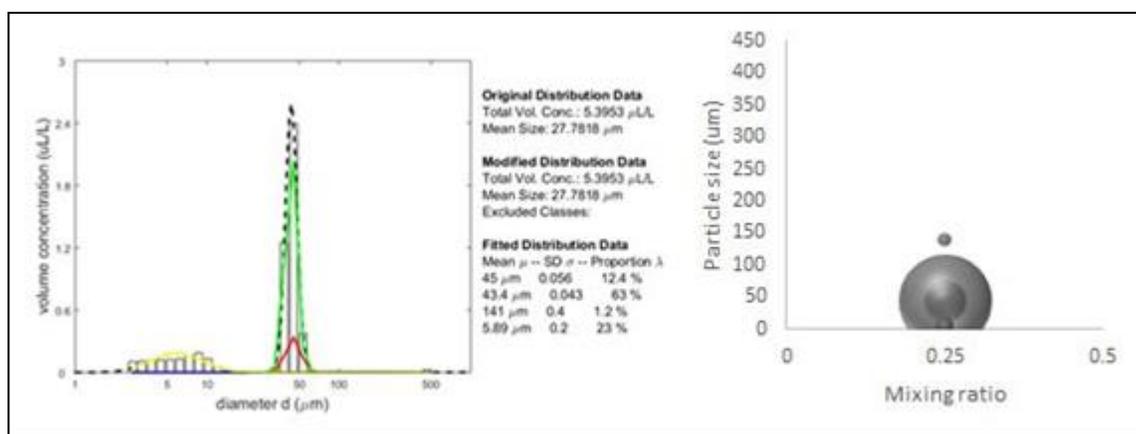


Figura 3-13. Distribución de tamaño de partícula durante los primeros 20 min del experimento de control de partículas. Se observa una baja concentración de partículas producto del tiempo que se mantuvo la mezcla

### 3.4.2 Etapa 2: Control de partículas durante las 24 horas siguientes

#### a) pH y conductividad eléctrica

Se observa que el pH continúa subiendo y no alcanza un equilibrio, esto puede ser un indicio de que existe una cinética en este proceso, y que por lo tanto (como se verá en la sección de distribución de tamaño de partículas) se siguen formando partículas, pese a

que las formadas inicialmente fueron removidas mediante filtración. Sin embargo, a la concentración de estas nuevas partículas es menor a la inicial y su diámetro medio es casi la mitad del alcanzado durante los primeros 20 min.

La conductividad eléctrica luego de la primera etapa del experimento de control continúa disminuyendo, lo que puede indicar sorción, sin embargo, la disminución durante esta etapa no es constante, sino que experimenta periodos de alza y baja. Se observa que disminuye muy rápidamente en el inicio para luego subir y mantenerse casi constante por un periodo de tiempo más largo, esto puede indicar que durante este periodo se alcanza un equilibrio en la cinética de formación de las partículas, esto coincide con un periodo en donde el diámetro medio de las partículas se muestra casi constante.

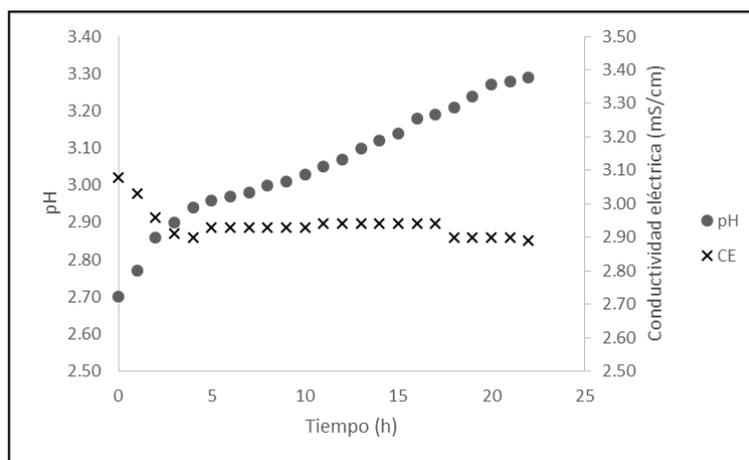


Figura 3-14. pH y conductividad eléctrica durante la segunda etapa del experimento de control de partículas de la razón de mezcla final. Estos parámetros presentan tendencias opuestas

## b) Distribución de tamaño de partícula

Efectivamente existe formación de partículas posterior a la filtración de la mezcla inicial, sin embargo, la concentración volumétrica total es de alrededor de  $2 \mu\text{L/L}$  en comparación a los  $5 \mu\text{L/L}$  de la etapa inicial, lo que indica que la tasa de formación de partículas luego de la filtración es mucho menor, lo que no generaría un problema en los experimento de mezcla iniciales.

La mayor concentración de partículas se da para una moda de  $42 \mu\text{m}$ , coincidente con la moda predominante de la distribución de tamaño de la etapa inicial del experimento. Además la menor moda detectada es cercana a  $8 \mu\text{m}$ , en comparación a los  $5 \mu\text{m}$  de la etapa inicial, confirman que un tamaño de partícula elementales presentes en esta razón de mezcla están en este rango.

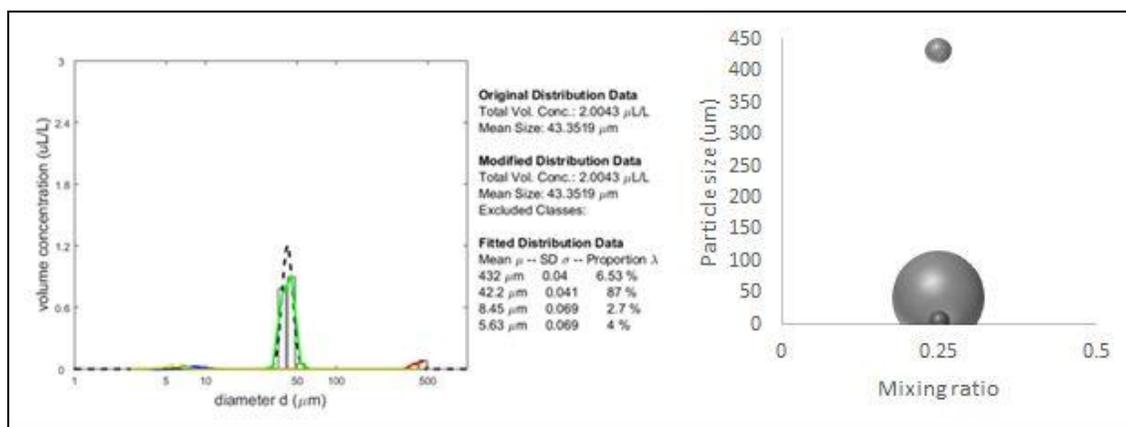


Figura 3-15. Distribución de tamaño de partícula durante la segunda etapa del experimento de control de partículas. Se observa que la concentración de partículas luego de la filtración es casi despreciable

### c) Composición elemental

El comportamiento de las concentraciones en el tiempo coincide con lo ocurrido en el experimento de traspaso de las partículas formadas bajo una razón de mezcla inicial hacia R\_MC (pH=2.88).

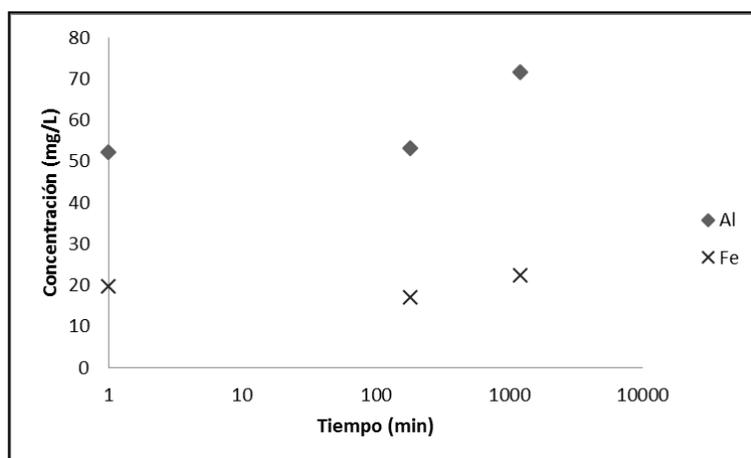


Figura 3-16. Evolución temporal de la concentración de aluminio y hierro durante la segunda etapa del experimento de control de partículas. El hierro se mantiene constante, mientras que el aluminio tiende a aumentar hacia las 24 hrs de iniciado el experimento

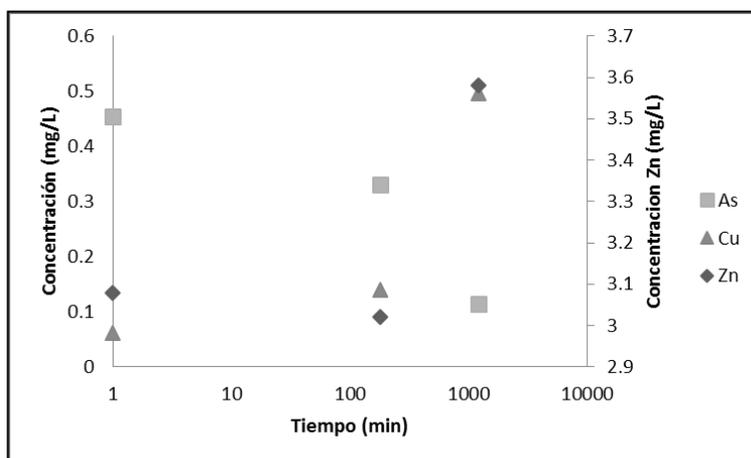


Figura 3-17. Evolución temporal de la concentración de arsénico, cobre y zinc durante la segunda etapa del experimento de control de partículas. La concentración de arsénico tiende a disminuir al igual que lo ocurrido en los experimentos de traslado de partículas

### **3.5 Respuesta de la suspensión al ser llevada desde su ambiente de formación al ambiente de mezcla completa**

#### **3.5.1 Distribución de tamaño de partículas**

##### **a) Partículas R\_ÁC1 luego de ser trasladadas a R\_MC**

La evolución en el tiempo de la distribución del tamaño de las partículas nos entrega información de los distintos tamaños que se generan en la mezcla (Figura 3.18). En un inicio se observan dos modas de tamaño de partícula, una pequeña (12.1  $\mu\text{m}$ ) y otra de mayor tamaño (35.6  $\mu\text{m}$ ), la distribución de mayor tamaño es muy similar a correspondiente a R\_ÁC1 (pH=3.1) sola (Figura 3.19), donde el diámetro medio es de 32.47  $\mu\text{m}$ , por lo que resulta lógico este resultado, ya que, las mediciones corresponden a cuando recién se inició el experimento.

En cuanto a la razón R\_ÁC1 (pH=3.1) por sí sola, se observa una distribución bimodal, con una moda de partículas de menor tamaño de 5.19  $\mu\text{m}$  y una de mayor tamaño de 20.3  $\mu\text{m}$ . Si bien, las distribuciones de la razón de mezcla sola y de la mezcla luego del traslado de las partículas son similares en cuanto a forma, se observa que las partículas luego de ser trasladadas aumentan en tamaño respecto a su origen, aumentando el valor de la moda tanto para las partículas pequeñas como para las grandes.

Al cabo de una hora la distribución se desplaza hacia tamaños menores de partículas, hecho que se explica con el cambio de pH que experimentan las partículas al ser trasladadas a una razón de mezcla (R\_MC, pH=2.88) de pH menor que el de su formación. Se observa que el ajuste a la distribución de moda de menor tamaño no es tan bueno a simple vista y su tamaño es muy pequeño, lo que puede ser resultados de la desagregación de las partículas pertenecientes a la distribución de menor tamaño inicial.

Se observa que entre el instante 1 h y 4 h se alcanza una distribución de tamaño casi estable. En cuanto a la situación observada a las 4 h, es posible afirmar que se mantienen las distribuciones alcanzadas a la hora, por lo que podrían estar estabilizándose las partículas, esto coincide con que el pH entre 1 y 3 horas casi no cambia (2.8, 2.78, 2.77). Si se compara lo ocurrido transcurridas 4 horas del experimento con las 24 horas, es posible observar que la distribución de tamaño de partícula predominante se desplaza hacia diámetros mayores, con una moda de 150  $\mu\text{m}$ . Esta distribución es mucho mayor que la existente al inicio del experimento, lo que puede ser explicado por la sorción de arsénico a los oxihidróxidos de Fe (puesto que su formación es más favorable por pH en contraste con HAO), situación que se observa en las concentraciones de As, donde ocurre una disminución de éste en el tiempo.

#### **b) Partículas de R\_ÁC2 luego de ser trasladadas a R\_MC**

En el inicio del experimento se observan dos distribuciones de tamaño más definidas (Figura 3.18), una de mayor tamaño, con una moda de 46.6  $\mu\text{m}$  pero con menor concentración y otra de menor tamaño con una moda de 14.2  $\mu\text{m}$  y con una concentración de partículas mucho mayor que la anterior. Comparando con la razón de mezcla sola (Figura 3.19), ésta posee dos distribuciones con modas de 19.3 y 5.78  $\mu\text{m}$ , lo que indica que las partículas luego de ser trasladadas aumentan en tamaño, sin embargo las partículas pertenecientes a la distribución de tamaño más pequeña son bastante similares a las originales, por lo que se puede decir, que las partículas de tamaño mayor o intermedio son aquellas que sufren los mayores cambios, o bien, se están formando partículas nuevas.

Transcurrida una hora de experimento, las partículas disminuyen en tamaño y tienden a estabilizarse, la distribución predominante se concentra en una moda de 11.8  $\mu\text{m}$ , similar a la distribución predominante inicial, la desaparición de las partículas de moda 46.6  $\mu\text{m}$  puede ser porque estas a lo mejor eran agregados de partículas más pequeñas que luego del cambio de pH se desestabilizaron y se desagregaron quedando como partículas independientes de menor tamaño.

Se observa que al igual que en el caso de R\_ÁC1 (pH=3.1), también se estabilizan las partículas entre 1 h y 4 h, donde se mantiene el tamaño de partícula para la distribución de mayor y menor tamaño.

A las 24 horas la situación continua igual, por lo que puede afirmarse que en caso de R\_ÁC2 (pH=2.7), las partículas sufren cambios en tamaño hasta la primera hora y luego se mantienen estables, con distribuciones de tamaño constantes. Cabe destacar que en comparación a R\_ÁC1 (pH=3.1), en este caso no existen partículas finales de gran tamaño, puesto que las partículas iniciales no presentaban tendencia hacia un mayor tamaño, siempre fueron predominantes aquellas más pequeñas.

### **c) Partículas de R\_BÁS luego de ser trasladadas a R\_MC**

Se esperaría que esta razón de mezcla tuviera tamaño de partícula mayores, sin embargo, al ser la que contiene menor cantidad de agua del río Azufre, contiene menos cantidad de metales, por lo tanto, la cantidad de Al esperada es menor, sin embargo, la concentración de partículas de mayor tamaño presentan una mayor concentración volumétrica. Pese a esto, al analizar la razón de mezcla original (Figura 3.19), las partículas presentan un tamaño mucho mayor que luego de ser trasladadas, lo que corrobora que para este caso, debido al pH, existen partículas de HAO y HFO.

En general se observa que R\_BÁS (pH=4.3) contiene partículas más estables que las razones de mezcla anteriores (Figura 3.18), puesto que, pese a que el cambio de pH desde el pH de formación de las partículas hasta el pH de la razón de mezcla final, es más drástico, las partículas mantienen su distribución casi constante. Se observan cambios entre el inicio del experimento y la primera hora, en donde la DTP unimodal se transforma a una DTP bimodal, con la generación de una moda de tamaño menor, lo que puede explicarse con la desagregación de HAO que pudieron formarse en R\_BÁS (pH=4.3) sola y que tras ser trasladadas hacia una razón de mezcla de pH menor (R\_MC) se produjo la desagregación en partículas de menor tamaño.

A las 24 horas se mantienen las dos distribuciones de tamaño descritas anteriormente, solo que esta vez, están más definidas y la concentración de la distribución menor disminuye.

En este trabajo se ha utilizado la variable de razón de mezcla para analizar el comportamiento de las DTPs de una confluencia afectada por drenaje ácido. Sin embargo, es importante destacar que el pH es la variable controladora de la respuesta geoquímica del sistema y por lo tanto de las DTPs. El pH no fue elegido para mostrar la dinámica del sistema, puesto que la mayoría de los cambios ocurren en un rango de pH muy pequeño.

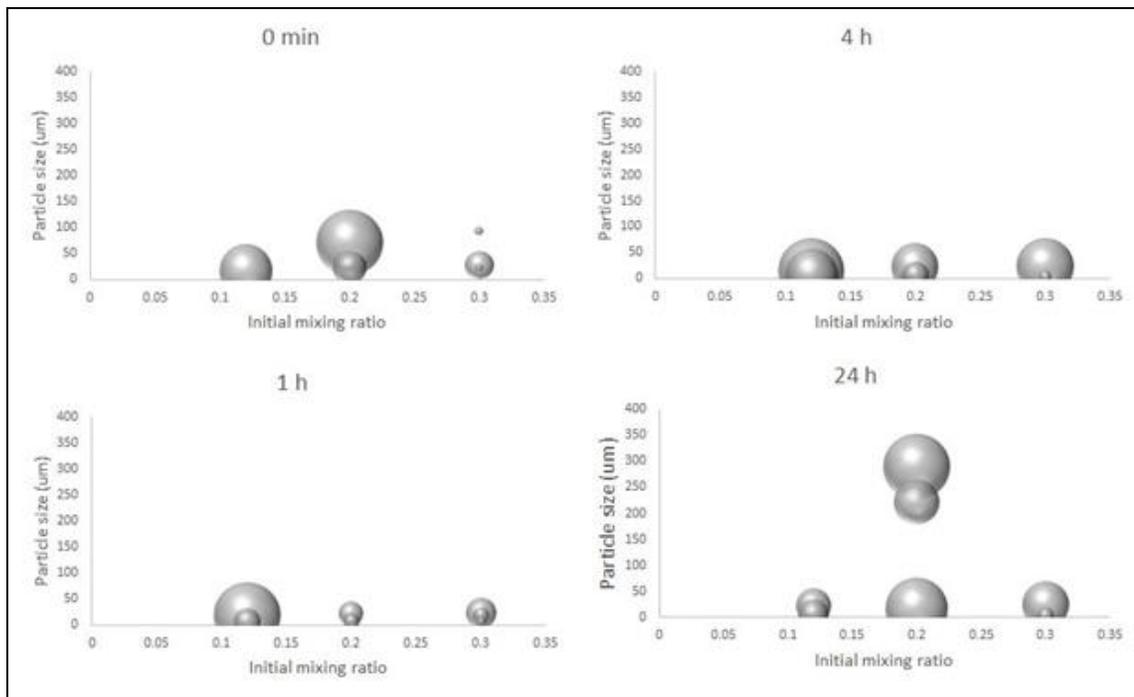


Figura 3-18. Cambios de las DTPs experimentados luego de trasladar las partículas formadas hacia la razón de mezcla completa. Se observa un patrón bimodal en general, donde todas las razones de mezcla convergen hacia un patrón de DTP similar al cabo de

4 h.

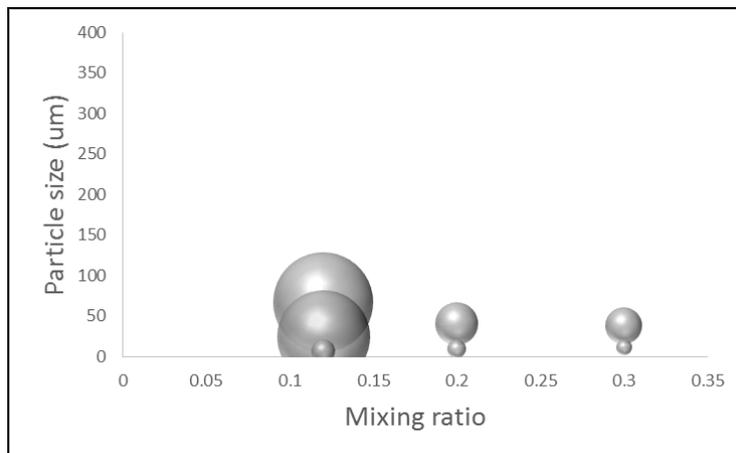


Figura 3-19. DTPs de las razones de mezcla iniciales antes ser trasladadas hacia R\_MC. Se observa un patrón bimodal para las razones de mezcla ácidas, mientras que la razón de mezcla básica presenta mayor concentración de partículas de mayor tamaño.

### 3.5.2 Parámetros de calidad del agua: pH, CE y turbiedad

La tabla 3-3 muestra las mediciones para los distintos tiempos, luego del traspaso de las partículas desde las razones de mezcla iniciales hasta la razón de mezcla final. Puesto que la cantidad de agua proveniente del río azufre es mayor en la formación de las partículas de R\_ÁC2 (pH=2.7), el menor pH para este caso en comparación con R\_ÁC1 (pH=3.1) resulta coherente, en cuanto a esto, la turbiedad de la mezcla entre las partículas provenientes de R\_ÁC2 (pH=2.7) y el agua de R\_MC (pH=2.88, sin partículas), es mayor que para el caso de R\_ÁC1 (pH=3.1) y R\_MC (pH=2.88) por la misma razón anterior, un pH más ácido desagrega las partículas provocando que aumente la turbiedad. Además la progresiva disminución de pH para el caso de las razones R\_ÁC1 (pH=3.1) y R\_ÁC2 (pH=2.7) puede explicarse con la formación de HFO, puesto que este proceso involucra la hidrólisis del ión ferroso lo que produce la liberación de  $H^+$  causando un pH menor (Lee et al., 2003).

En el caso de la razón de mezcla R\_BÁS, ésta es de carácter más básico que R\_ÁC1 y R\_ÁC2 y por sí sola presenta un pH alrededor de 4.3, por lo que los resultados de pH, al ser traspasadas sus partículas hacia la razón de mezcla final, se muestran más dispersos, hecho que se puede explicar porque existe una mayor diferencia en cuanto a pH entre la razón de formación de las partículas y la razón que las recibe finalmente, donde ésta última no es capaz de mantener el pH (como ocurría con R\_ÁC1 y R\_ÁC2) y termina con un pH mucho más alto que el que tenía originalmente. Además el aumento de pH puede explicarse por la liberación de hidroxilos provenientes de los oxihidróxidos de Al que contenía R\_BÁS en su formación y que al momento de trasladarse a una razón de mezcla más ácida son liberados provocando un aumento variable de pH.

En el caso de la conductividad, al evaluar los valores para las aguas de los ríos antes de la confluencia, es decir, sin mezclarse entre sí, la conductividad del río Azufre es de 11.4 mS/cm y del Caracarani es de 1.40 mS/cm, la diferencia en la conductividad de ambos ríos se debe a la mayor presencia de iones en las aguas del Azufre (i.e.  $[K^+]_{Azufre}=1254$  mg/L,  $[K^+]_{Caracarani}=224$  mg/L). De esta forma la razón de mezcla que contiene mayor cantidad de agua del río Azufre (R\_ÁC2, pH=2.7) tiene una mayor conductividad. La conductividad de la razón R\_BÁS (pH=4.3) es más estable que R\_ÁC1 (pH=3.1) y R\_ÁC2 (pH=2.7), se observa que hacia el final del experimento baja un poco, hecho que no ocurre con R\_ÁC1 y R\_ÁC2, al ocurrir esto puede que los elementos presentes en solución no estén precipitando lo que da paso para pensar que podrían estar ocurriendo otro procesos, tales como, sorción o desorción desde los oxihidróxidos de Fe y Al. Además en el caso de las razones de mezcla más ácidas y en la razón de mezcla más básica, se observa que la conductividad disminuye con el tiempo, lo que se puede explicar con la formación de HFO (Lee et al., 2003), puesto que la CE se asocia a la concentración de iones disueltos en el agua, y con esto a una disminución de la concentración de Fe, ya que pasa a formar parte de HFO y se encuentra como Fe particulado.

Valores de conductividad más variables pueden producirse porque la adsorción de cationes en HFO es menor en ambientes de pH bajo que en aquellos a pH mayor, y esto se puede explicar por la repulsión electrostática entre los cationes metálicos y las cargas positivas del mineral y de la superficie de las partículas (Braungardt et al., 2003).

Tabla 3-3. Evolución del pH, conductividad eléctrica y turbiedad en el tiempo para cada experimento de mezcla. La tendencia general para cada parámetro medido se mantiene en el tiempo

Tiempo (min)	pH			Conductividad Eléctrica (mS/cm)			Turbiedad (NTU)		
	R_ÁCIDA1- R_MC	R_ÁCIDA2- R_MC	R_BÁSICA- R_MC	R_ÁCIDA1- R_MC	R_ÁCIDA2- R_MC	R_BÁSICA- R_MC	R_ÁCIDA1- R_MC	R_ÁCIDA2- R_MC	R_BÁSICA- R_MC
0.5	2.80	2.60	2.57	2.95	3.45	2.97	2.90	13.40	10.00
1	2.85	2.63	2.43	2.89	3.46	2.95	4.33	13.50	10.20
2	2.83	2.59	1.65	3.00	3.56	2.96	4.44	13.50	10.20
3	2.84	2.63	2.43	3.01	3.40	2.96	4.34	14.20	10.20
5	2.83	2.62	3.01	2.30	3.51	2.95	4.47	14.00	11.50
10	2.83	2.59	2.97	2.97	3.43	2.92	4.59	13.70	11.30
20	2.70	2.61	2.65	2.90	3.54	2.95	4.61	14.10	10.70
40	2.78	2.64	2.36	3.07	3.49	2.89	4.88	14.50	10.40
60	2.80	2.64	2.09	2.95	3.46	2.92	4.92	14.20	10.30
120	2.78	2.66	2.56	2.84	3.43	2.86	5.26	15.20	10.00
180	2.77	2.68	2.42	2.99	3.55	2.85	5.36	15.00	9.92
240	2.77	2.68	2.74	2.96	3.46	2.85	5.72	15.60	10.00

### 3.5.3 Composición química de las partículas: concentraciones de Al, Fe, Cu, Zn y As

Se realizaron mediciones de metales disueltos y totales a lo largo del tiempo. En el caso de los metales disueltos las mediciones se realizaron para cada tiempo de muestreo, mientras que para metales totales sólo se midió a los 30 s, 4 h y finalizado el experimento a las 48 h. Además se midieron metales totales y disueltos para las razones R\_ÁC1 y R\_ÁC2 solas.

**a) Al y Fe**

Aluminio y hierro disueltos se comportan de manera opuesta entre sí, mientras que el aluminio aumenta en el tiempo, el hierro disminuye levemente su concentración, mostrándose casi constante en el tiempo. Dado el bajo pH (cerca de 2,6) presente en ambas situaciones experimentales, el aumento de aluminio se explica por su liberación desde las partículas formadas al inicio del experimento, al mezclar aguas de los ríos Azufre y Caracarani, para cada una de las razones iniciales, además a este pH aluminio de forma particulada como HAO no se alcanza a formar. La concentración de Al disuelto presenta menor variación en la razón de mezcla más básica, lo que se debe a este pH favorece la formación de HAO, por lo que el Al presente se encuentra en mayor medida en forma particulada.

Las concentraciones de hierro disminuyen en un principio, producto de la disolución de las partículas al momento del cambio de ambiente. Luego la concentración de hierro disuelto se estabiliza, manteniéndose casi constante, es en este punto cuando el arsénico se sorbe a las partículas de oxihidróxidos de hierro, disminuyendo su concentración disuelta.

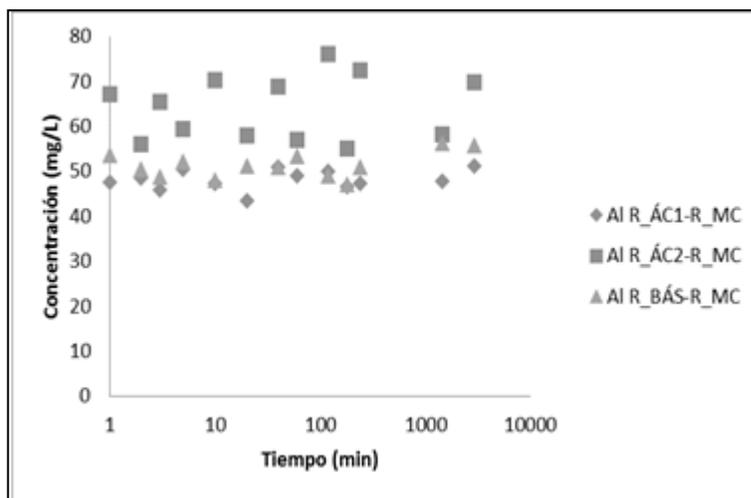


Figura 3-20. Evolución de la concentración de aluminio disuelto en el tiempo para cada experimento de mezcla. La concentración de aluminio se mantiene relativamente constante para cada razón de mezcla

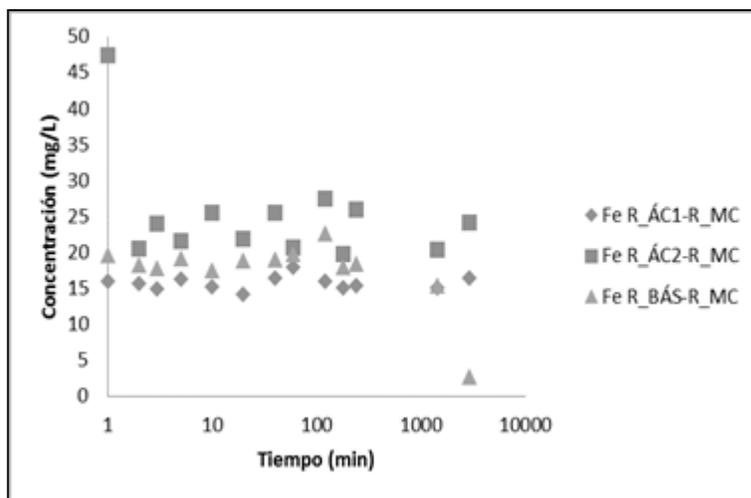


Figura 3-21. Evolución de la concentración de hierro disuelto en el tiempo para cada experimento de mezcla. La concentración de hierro no sufre grandes cambios en el tiempo para cada razón de mezcla

## b) Cu y Zn

Por su parte las concentraciones de elementos como el cobre y zinc, quienes se sorben en oxihidróxidos de hierro, aumentan con el tiempo en el caso de R\_ÁC1 (pH=3.1) y R\_ÁC2 (pH=2.7), lo que puede indicar que estos elementos se desorben de las partículas provenientes de las razones de mezcla iniciales. Sin embargo, para la razón R\_BÁS (pH=4.3), ocurre lo contrario, la concentración de Zn disuelto disminuye con el tiempo, lo que indica que se está sorbiendo sobre los oxihidróxidos, teniendo mayor afinidad por los HAO. Lo anterior es esperable, puesto que bajo este pH se dan las condiciones para la formación de los HAO, en contraste de las razones provenientes de pH más bajos.

Al comparar las concentraciones provenientes de los tres casos se obtuvieron los siguientes resultados; As, Fe y Al:  $R_{\text{ÁC1}} < R_{\text{BÁS}} < R_{\text{ÁC2}}$ , dado lo anterior se infiere que las concentraciones de la fase particulada serán en orden inverso, pese a esto, si se observan los valores obtenidos para el As disuelto, se infiere que la sorción de éste es mayor en el caso de R\_BÁS, puesto que el porcentaje sorbido alcanza un 71%, seguido de R\_ÁC1 y R\_ÁC2, con un 53 y 31% respectivamente.

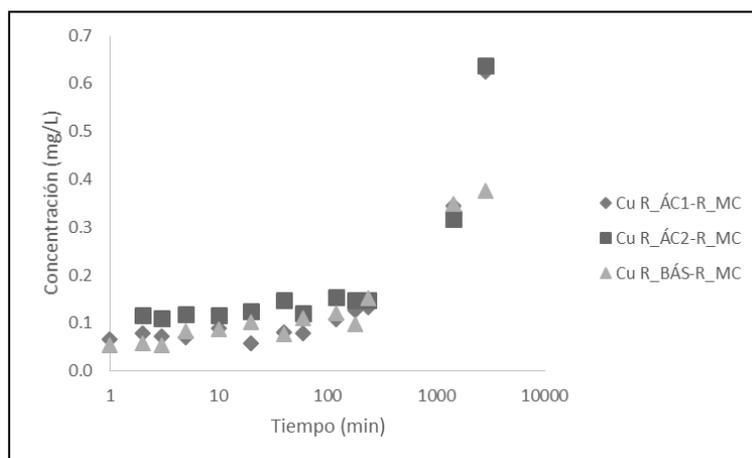


Figura 3-22. Evolución de la concentración de cobre disuelto en el tiempo para cada experimento de mezcla. La tendencia del cobre es a aumentar con el tiempo

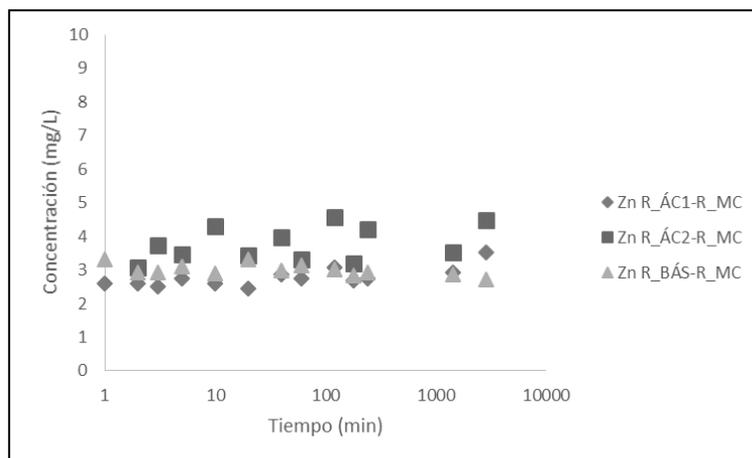


Figura 3-23. Evolución de la concentración de zinc disuelto en el tiempo para cada experimento de mezcla. El zinc es altamente variable en su concentración para todas las razones de mezcla

### c) As

La evolución en el tiempo del arsénico en los experimentos de mezcla tiene una tendencia a la disminución de su concentración para cada una de las combinaciones de razones de mezcla. Esto quiere decir que pese al origen de las partículas, ya sea que se formen en una razón de mezcla de pH más ácido o más básico, su comportamiento temporal respecto a la concentración de arsénico será similar.

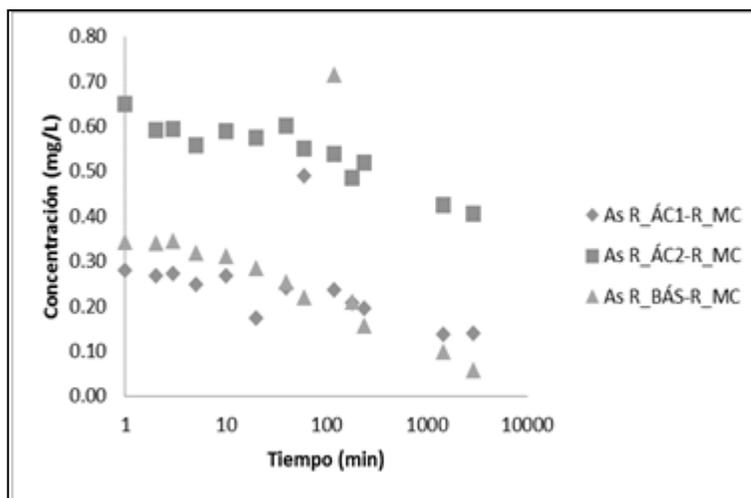


Figura 3-24. Evolución de la concentración de arsénico disuelto en el tiempo para cada experimento de mezcla. Se observa una atenuación en la concentración de arsénico disuelto, por lo que se espera que mayor concentración de arsénico quede en forma particulada

En la figura 3-24 se observa la evolución temporal para el arsénico disuelto, en el caso de las partículas formadas en R\_ÁC2 (pH=2.7) y luego trasladadas a R\_MC (pH=2.88), se presenta la mayor concentración de arsénico para cada tiempo, esto se explica porque la razón de mezcla de origen de las partículas es la más ácida y con esto el arsénico que se encuentra adherido a los HFO/HAO se disuelve y aumenta la concentración en la fase disuelta.

Caso contrario a lo que ocurre con R\_ÁC1 (pH=3.1) y R\_BÁS (pH=4.3) donde la concentración disuelta de arsénico es menor, lo que indicaría que las partículas presentes en estas mezclas tienden a sorber una mayor cantidad de éste.

### **3.5.4 Análisis integrado de parámetros de calidad y distribución de tamaño de partículas**

En el caso de R\_ÁC1 (pH=3.1) los tamaños de partículas son bastante variables, pese a que el rango de pH que presenta es más acotado, en comparación a las demás razones de mezcla. Por su parte la turbiedad es casi constante, producto de la poca variabilidad del pH.

Los diámetros de las partículas de la razón R\_ÁC2 (pH=2.7) son mucho más pequeños que los correspondientes a R\_ÁC1 (pH=3.1), esto puede ser producto de que en este caso el pH final alcanzado es menor, lo que se ve acompañado de una turbiedad mayor, consecuencia de la presencia de partículas más pequeñas.

El rango de pH para la razón de mezcla R\_BÁS (pH=4.3) es amplio, puesto que existe una mayor diferencia entre el pH de la razón de mezcla de formación de las partículas y el pH de la razón de mezcla final, las partículas al ser trasladadas a una razón de mezcla más ácidas demoran más tiempo en alcanzar un pH relativamente estable. Además el diámetro es menor que en los casos anteriores, pese a que, el diámetro de las partículas de la razón R\_BÁS por sí sola debiera ser mayor. El mayor tamaño es producto de que estas partículas contienen una mayor cantidad de Al en su estructura y este elemento les otorga un mayor tamaño, en comparación a las partículas ricas en Fe.

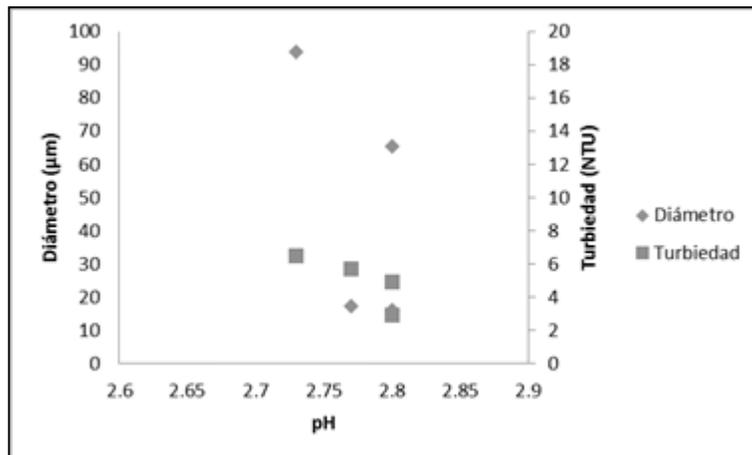


Figura 3-25. Relación entre pH, tamaño de partícula y turbiedad para las partículas formadas en R\_ÁC1 trasladadas a R\_MC. El diámetro de partícula es variable mientras que la turbiedad varía en un rango menor

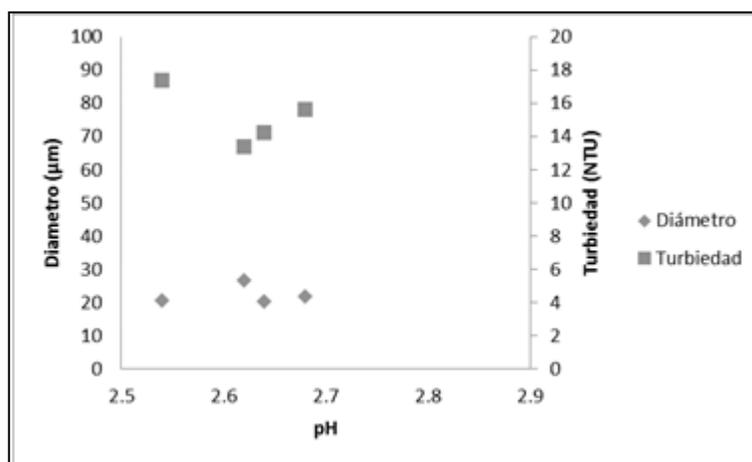


Figura 3-26. Relación entre pH, tamaño de partícula y turbiedad para las partículas formadas en R\_ÁC2 trasladadas a R\_MC. Tanto diámetro como turbiedad oscilan dentro de un menor rango en comparación a la primera razón de mezcla

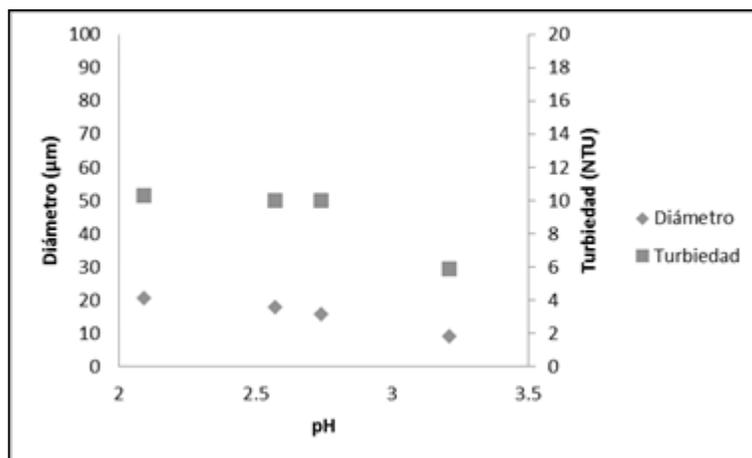


Figura 3-27. Relación entre pH, tamaño de partícula y turbiedad para las partículas formadas en R\_BÁS trasladadas a R\_MC. En el caso de la razón de mezcla de pH más básico existe una mayor variabilidad en el rango de pH, puesto que, las partículas al ser trasladadas a un medio ácido deben estabilizarse

En general, tamaños menores de partículas se asocian a concentraciones de As más altas, esto se explica porque las partículas más pequeñas tienen una mayor capacidad de sorber As. En el caso de R\_ÁC1 (pH=3.1) tanto la concentración de As como los diámetros de las partículas correspondientes son muy variables en comparación a las demás razones de mezclas. Pese a que existe diferencia en el pH alcanzado por las razones de mezcla R\_ÁC2 (pH=2.7) y R\_BÁS (pH=4.3), los diámetros de las partículas son bastante similares.

Por su parte, en la razón R\_BÁS, cuyo pH alcanzado, es mayor en comparación a los otros casos, se observa que los diámetros medios de las partículas son más pequeños y que además varían menos que en las demás razones de menor pH.

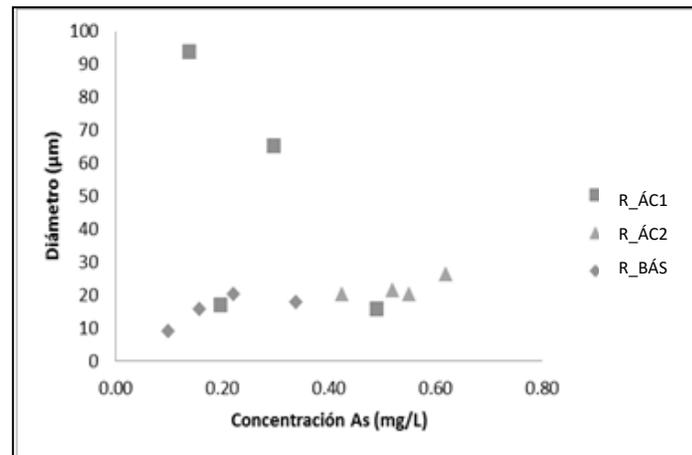


Figura 3-28. Relación entre arsénico disuelto y tamaño de partícula para cada experimento de mezcla. La razón de mezcla más básica presenta una mayor concentración de arsénico para tamaños de partícula más pequeños

## 4 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Esta tesis caracteriza el comportamiento de la distribución de tamaño de partículas en un modelo de mezcla de drenaje ácido y la relaciona con la especiación de metales. Las conclusiones específicas se pueden dividir en tres ámbitos:

- a) Comportamiento para distintas razones de mezcla local
  - Las mediciones de terreno mostraron en general DTPs con un comportamiento bimodal, con modas de tamaño de partículas de  $\sim 50$  y  $\sim 300$   $\mu\text{m}$ . Para distancias más cercanas a la confluencia se observaron mayores concentraciones volumétricas de partículas de menor tamaño, mientras que a medida que los transectos se van alejando de la junta aumenta la concentración de las partículas de mayor tamaño. Los parámetros químicos confirman la presencia de un frente de mezcla ácido ( $\text{pH}\sim 2$ ) y un frente de mezcla básico ( $\text{pH}\sim 8$ ), con el potencial de formar distintas especies sólidas. Sin embargo, las partículas van trasladándose a lo largo del río hasta alcanzar la mezcla completa ( $\text{pH}\sim 2.8$ ).
  - Diferencias en el tamaño de las partículas estudiadas en terreno y laboratorio se generan principalmente porque en laboratorio no es posible replicar de manera exacta las condiciones hidrodinámicas generadas en la confluencia real, lo que provoca que en el sistema natural se formen partículas de mayor tamaño y/o se favorezca la agregación de partículas más pequeñas.
  - Las distintas razones de mezcla generan, como era de esperar, distintas condiciones de pH, turbiedad, y conductividad eléctrica, con valores característicos de una respuesta no lineal.

- La distribución de tamaño de partículas presenta en general dos modas para el sistema analizado, uno en torno a los 15  $\mu\text{m}$  y otro en torno a los 45  $\mu\text{m}$ , difiriendo en la proporción y volumen de partículas según la razón de mezcla.
- El pH es un factor clave que regula la ocurrencia de partículas. Para pH menores (mayor razón de mezcla) hay menor volumen de partículas, por ejemplo para el caso de la razón de mezcla 0.5 la concentración volumétrica total fue de 9.9  $\mu\text{L/L}$  mientras que para pH mayores se observa mayor volumen de partículas, este es el caso de la razón 0.12 con una concentración volumétrica total de 20.8  $\mu\text{L/L}$ . Para menores pHs se observa una tendencia a formar suspensiones de partículas con menor diámetro, cercanos a 15  $\mu\text{m}$ .
- Se observa que las muestras sonicadas también tienen dos modas predominantes, pero de tamaño menor. La moda más pequeña baja a alrededor de los 5  $\mu\text{m}$  (vs 25  $\mu\text{m}$ ), mientras que la moda más grande baja 40  $\mu\text{m}$  (vs 45  $\mu\text{m}$ ). Esto sugiere que para condiciones no sonicadas (más semejantes a las condiciones naturales) existe una agregación de partículas de menor diámetro.
- Razones de mezcla de valores más altos, es decir, con mayor volumen de agua del río Azufre en su composición producen suspensiones con mayores concentraciones de As, pese a que su DTP tiene partículas de menor tamaño.

b) Transición desde razón de mezcla local a razón de mezcla completa

- Cuando las partículas son trasladadas a un ambiente químico distinto al que se formaron se producen cambios en la distribución de tamaños de partículas y en la especiación de los metales. Las partículas formadas en ambientes más básicos que el ambiente de mezcla completa disminuyen su tamaño y volumen de

partículas. Las partículas formadas en ambientes levemente más ácidos que la razón de mezcla completa tienden a aumentar su tamaño y volumen de partículas. Esto indica que las propiedades de sedimentación de las suspensiones de partículas cambian en la zona de mezcla reactiva desde su formación hasta su condición de mezcla completa.

- La especiación de metales cambia cuando las partículas son trasladadas desde su ambiente de formación al ambiente de mezcla completa. Cada metal tienen un comportamiento particular, en el caso del arsénico, su concentración disminuye en el tiempo, mientras que para el cobre ocurre el proceso contrario. Zinc y hierro describen un comportamiento similar, en donde se mantienen relativamente constante. Finalmente el aluminio experimenta una leve alza en su concentración hacia el final del experimento.
- La cinética que caracteriza la transición hacia la mezcla completa contrasta con las escalas de tiempo del transporte advectivo. En otras palabras, el tiempo requerido para alcanzar la estabilización de la especiación y distribución de tamaño de partículas es mayor al tiempo que demora en alcanzarse la mezcla completa.

#### c) Desempeño de la técnica LISST

- La técnica LISST permite identificar cambios in situ en las distribuciones de tamaño de partículas en zonas de mezcla reactiva y neutralización de drenaje ácido. Esta capacidad sin embargo no llega a la escala de nanopartículas (inferiores a 1  $\mu\text{m}$ ), ni tampoco permitiría observar sobre 400  $\mu\text{m}$ .
- Los resultados de DTP deben considerar un análisis de variabilidad tanto en la repetibilidad del experimento como en la estabilidad temporal de la medición experimental. Las mediciones de LISST tienen una estabilidad temporal

satisfactoria, con desviaciones estándares inferiores al 3 % después de 150 mediciones. Por otro lado, al realizar reproducciones de la misma razón de mezcla se observaron resultados con mayor variabilidad, en donde la desviación estándar era mayor para diámetros entre 45 y 60  $\mu\text{m}$ , y en general para razones de mezcla de mayor pH.

- El análisis de un material de referencia certificado (NIST 1017b) demostró un desempeño analítico adecuado con desviaciones estándar que superaban el 5 % en el rango de distribuciones de tamaño asociado a el estándar (100 a 400  $\mu\text{m}$ ). Sin embargo, debe notarse que este es un rango superior al de las DTPs observadas en los experimentos de mezcla. Lamentablemente NIST no dispone de un patrón de referencia con una distribución más favorable para menores tamaños de partícula.
- El uso del LISST-100X en estudios de campo es un tema que se debiera abordar con mayor frecuencia, no tan sólo por la facilidad en el aprendizaje de la técnica sino también porque la DTP es una dimensión que se debería considerar en el estudio de metales provenientes de drenaje ácido, ya que parece ser un factor clave en determinar el destino de los metales en una red de drenaje.

Los resultados de este trabajo son una primera aproximación a un tema complejo, de modo que se plantean las siguientes perspectivas para mejorar y ampliar este trabajo:

- Se debe explorar con mayor detalle las oportunidades de usar el conocimiento obtenido en este trabajo para detectar oportunidades de controlar flujo de metales en cuencas impactadas por drenaje ácido. Por ejemplo para reducir el flujo de algunos contaminantes se podría diseñar sistemas de sedimentación que permitan sacar partículas bajo condiciones óptimas de tamaño y concentración de contaminantes.

- Todavía es necesario realizar mayores avances en la validación y evaluación del desempeño analítico de la técnica LISST. En el caso particular de los resultados presentados en esta investigación sería necesario adquirir y evaluar un material de referencia que permita conocer el desempeño del instrumento para distribuciones de partícula inferiores a los 100  $\mu\text{m}$ , que corresponde al rango de partículas encontradas (ver Anexo F).

## BIBLIOGRAFÍA

Abarca, M., Arce, G., Montecinos, M., Guerra, P., Pastén, P. (2014, diciembre). *Enhancing the natural removal of As in a reactive fluvial confluence receiving acid drainage*. Póster presentado a 2014 AGU Fall Meeting, San Francisco, Estados Unidos.

Adra, A., Morin, G., OnaNguema, G., Menguy, N., Maillot, F., Casiot, C., Brest, J. (2013). Arsenic Scavenging by Aluminum Substituted Ferrihydrites in a Circumneutral pH River Impacted by Acid Mine Drainage. *Environmental Science & Technology*, 47(22), 1278412792.

Agrawal, Y. C., & Pottsmith, H. C. (2000). Instruments for particle size and settling velocity observations in sediment transport. *Marine Geology*, 168(1-4), 89-114.

Akcil, A., & Koldas, S. (2006). Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, 14(12-13), 1139-1145.

Asta MP, Calleja ML, Perez-Lopez R, Auque LF. (2015). Major hydrogeochemical processes in an Acid Mine Drainage affected estuary. *Mar. Pollut. Bull.*, 91: 295-305.

Bigham JM, Schwertmann U, Carlson L, Murad E. (1990). A Poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid-mine waters. *Geochim Cosmochim Acta*, 54: 2743-2758.

Boult, S. (1996). Fluvial metal transport near sources of acid mine-drainage: Relationships of soluble, suspended and deposited metal. *Mineralogical Magazine*, 60(399), 325-335.

Braungardt, C. B., Achterberg, E. P., Elbaz-Poulichet, F., & Morley, N. H. (2003). Metal geochemistry in a mine-polluted estuarine system in Spain. *Applied Geochemistry*, 18(11), 1757-1771.

Casiot, C., Egal, M., Elbaz-Poulichet, F., Bruneel, O., Bancon-Montigny, C., Cordier, M. A., . . . Aliaume, C. (2009). Hydrological and geochemical control of metals and arsenic in a Mediterranean river contaminated by acid mine drainage (the Amous River, France); preliminary assessment of impacts on fish (*Leuciscus cephalus*). *Applied Geochemistry*, 24(5), 787-799.

Contreras, M. T., Mullendorff, D., Pasten, P., Pizarro, G. E., Paola, C., & Escauriaza, C. (2015). Potential accumulation of contaminated sediments in a reservoir of a high-Andean watershed: Morphodynamic connections with geochemical processes. *Water Resources Research*, 51(5), 3181-3192.

Droppo, I. G. (2001). Rethinking what constitutes suspended sediment. *Hydrological Processes*, 15(9), 1551-1564.

Droppo, I. G., Walling, D. E., & Ongley, E. D. (1998). Suspended sediment structure: implications for sediment and contaminant transport modelling. *Modelling Soil Erosion, Sediment Transport and Closely Related Hydrological Processes*, (249), 437-444.

Leiva, E., Ríos, P., Escauriaza, C., Bonilla, C., Pizarro, G., Pastén, P. (2011, agosto). *Arsenic mobilization in a high Andean watershed impacted by legacy mining*. Ponencia presentada a 2011 Goldschmidt Conference, Praga, República Checa.

Leiva, E. D., Ramila, C. D. P., Vargas, I. T., Escauriaza, C. R., Bonilla, C. A., Pizarro, G. E., . . . Pasten, P. A. (2014). Natural attenuation process via microbial oxidation of arsenic in a high Andean watershed. *Science of the Total Environment*, 466, 490-502.

Gartner, J. W., Cheng, R. T., Wang, P. F., & Richter, K. (2001). Laboratory and field evaluations of the LISST-100 instrument for suspended particle size determinations. *Marine Geology*, 175(1-4), 199-219.

Guerra, P., Pastén, P., Pizarro, G., Simonson, K., Escauriaza, C., González, C., Bonilla, C. (2012, diciembre). The fate of arsenic in sediments formed at river confluence affected by acid mine drainage. Ponencia presentada a 2012 AGU Fall Meeting, San Francisco, Estados Unidos.

Guerra, P., Simonson, K., Bonilla, C., Pizarro, G., Escauriaza, C., González, C., Pastén, P. (2014, diciembre). *Diurnal cycles control the fate of contaminants at Andean river confluence impacted by legacy mining*. Póster presentado a 2014 AGU Fall Meeting, San Francisco, Estados Unidos.

Guerra, P., González, C., Pizarro, G., Escauriaza, C., Pastén, P. (2016 a). *Incomplete mixing in the fate and transport of arsenic at a river affected by acid drainage*. *Water, Air & Pollution*, 227(3),

Guerra, P., Simonson, K., González, C., Gironás, J., Escauriaza, C., Pizarro, G., Bonilla, C., Pastén, P. (2016 b). *Daily freeze-thaw cycles affect the transport of metals in streams affected by acid drainage*. *Water*, 8(3), 74-101.

Hudson-Edwards, K. A., Jamieson, H. E., & Lottermoser, B. G. (2011). Mine Wastes: Past, Present, Future. *Elements*, 7(6), 375-379.

Jain, A., Raven, K. P., & Loeppert, R. H. (1999). Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Surface charge reduction and net OH<sup>-</sup> release stoichiometry. *Environmental Science & Technology*, 33(8), 1179-1184.

Johnson, D. B., & Hallberg, K. B. (2005). Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the Total Environment*, 338(1-2), 3-14.

Kretzschmar, R., & Schafer, T. (2005). Metal retention and transport on colloidal particles in the environment. *Elements*, 1(4), 205-210.

Lee, D. K., Yim, G. J., Ji, S. W., & Cheong, Y. W. (2013). Study on distribution characteristics of some water parameters properties of mine drainage in an oxidation pond, Hwangji-Yuchang coal mine, South Korea. *Environmental Earth Sciences*, 68(1), 241-249.

Leiva, E., Ríos, P., Escauriaza, C., Bonilla, C., Pizarro, G., Pastén, P. (2011, agosto). *Arsenic mobilization in a high Andean watershed impacted by legacy mining*. Ponencia presentada a 2011 Goldschmidt Conference, Praga, República Checa.

Liss, S. N., Droppo, I. G., Flannigan, D. T., & Leppard, G. G. (1996). Floc architecture in wastewater and natural riverine systems. *Environmental Science & Technology*, 30(2), 680-686. doi:10.1021/es950426r

Masue, Y., Loeppert, R. H., & Kramer, T. A. (2007). Arsenate and arsenite adsorption and desorption behavior on coprecipitated aluminum: iron hydroxides. *Environmental Science & Technology*, 41(3), 837-842.

Mosley LM, Shand P, Self P, Fitzpatrick R. (2014). The geochemistry during management of lake acidification caused by the rewetting of sulfuric (pH < 4) acid sulfate soils. *Applied Geochemistry*, 41: 49-61.

Muller, F. L. L., Gulin, S. B., & Kalvoy, A. (2001). Chemical speciation of copper and zinc in surface waters of the western Black Sea. *Marine Chemistry*, 76(4), 233-251.

Munk L, Faure G, Pride DE, Bigham JM. (2002). Sorption of trace metals to an aluminum precipitate in a stream receiving acid rock-drainage; Snake River, Summit County, Colorado. *Applied Geochemistry*, 17: 421-430.

Munk, L. A., & Faure, G. (2004). Effects of pH fluctuations on potentially toxic metals in the water and sediment of the Dillon Reservoir, Summit County, Colorado. *Applied Geochemistry*, 19(7), 1065-1074.

Nordstrom, D. K. (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.

Nordstrom DK, Blowes DW, Ptacek CJ. (2015). Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update. *Applied Geochemistry*, 57: 3-16.

Raven, K. P., Jain, A., & Loeppert, R. H. (1998). Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environmental Science & Technology*, 32(3), 344-349.

Ríos, P. L., Guerra, P. A., Bonilla, C. A., Escauriaza, C. R., Pizarro, G. E., & Pasten, P. A. (2011). Arsenic occurrence in fluvial sediments: Challenges for planning sustainable water infrastructure in the Lluta river basin. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 242, 1.

Sarmiento, A. M., Nieto, J. M., Olias, M., & Canovas, C. R. (2009). Hydrochemical characteristics and seasonal influence on the pollution by acid mine drainage in the Odiel river Basin (SW Spain). *Applied Geochemistry*, 24(4), 697-714.

Sequoia Scientific. (2003). LISST-100X User's Manual. Recuperado de <http://www.sequoiasci.com/wp-content/uploads/2013/07/manual-5.pdf>

Schemel LE, Cox MH, Runkel RL, Kimball BA. (2006). Multiple injected and natural conservative tracers quantify mixing in a stream confluence affected by acid mine drainage near Silverton, Colorado. *Hydrol Process*, 20: 2727-2743.

Schemel, L. E., Kimball, B. A., Runkel, R. L., & Cox, M. H. (2007). Formation of mixed Al-Fe colloidal sorbent and dissolved-colloidal partitioning of Cu and Zn in the Cement Creek - Animas River Confluence, Silverton, Colorado. *Applied Geochemistry*, 22(7), 1467-1484.

Sodre, F. F., Schnitzler, D. C., Scheffer, E. W. O., & Grassi, M. T. (2012). Evaluating Copper Behavior in Urban Surface Waters Under Anthropogenic Influence. A Case Study from the Iguacu River, Brazil. *Aquatic Geochemistry*, 18(5), 389-405.

The International Network for Acid Prevention. (2011). Global Acid Rock Drainage Guide.

Webster, J. G., Swedlund, P. J., & Webster, K. S. (1998). Trace metal adsorption onto an acid mine drainage iron (III) oxy hydroxy sulfate. *Environmental Science & Technology*, 32(10), 1361-1368.

Yu, W. Z., Gregory, J., Campos, L., & Li, G. B. (2011). The role of mixing conditions on floc growth, breakage and regrowth. *Chemical Engineering Journal*, 171(2), 425-430.

Yukselen, M. A., & Gregory, J. (2004). The reversibility of floc breakage. *International Journal of Mineral Processing*, 73(24), 251-259.

**ANEXOS**

## ANEXO A: DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA DE LAS DISTINTAS RAZONES DE MEZCLA

### Razón de mezcla 0.01 antes de ser sonicada

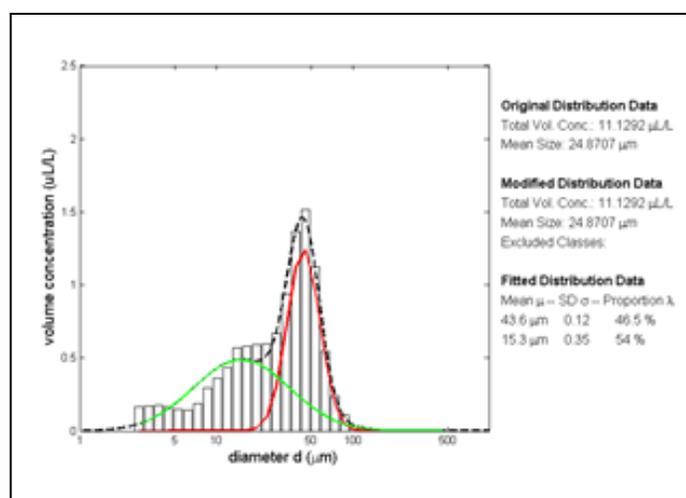


Figura A-1. Razón 0.01 sin sonicar

### Razón de mezcla 0.01 después de ser sonicada

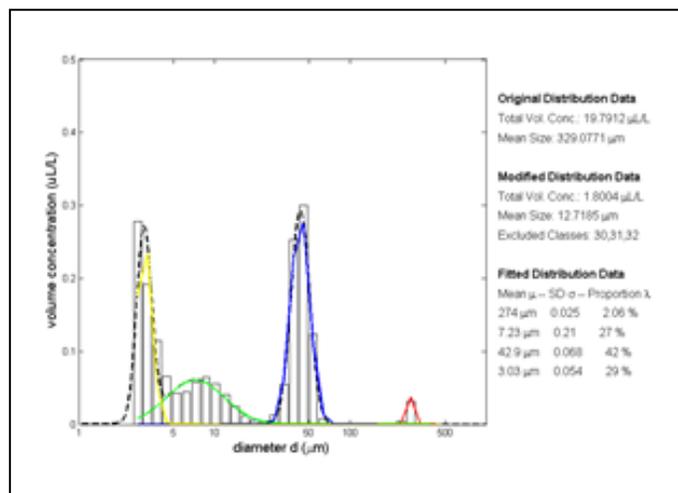


Figura A-2. Razón 0.01 sonicada

### Razón de mezcla 0.12 antes de ser sonicada

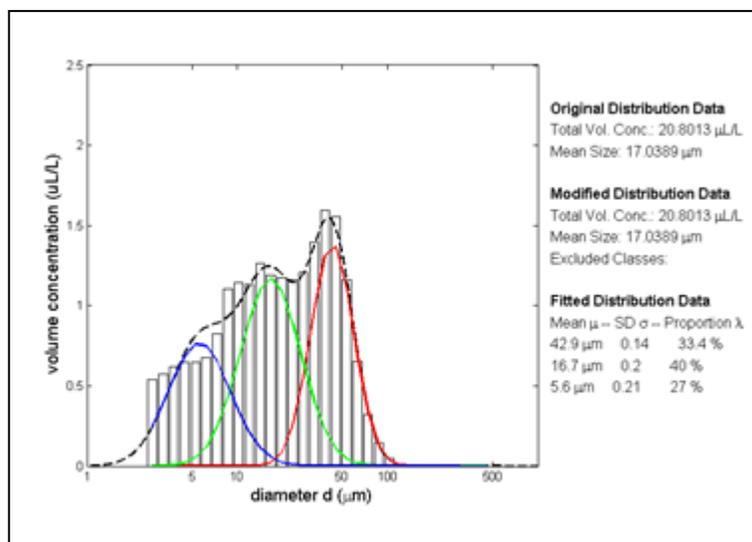


Figura A-3. Razón 0.12 sin sonicar

### Razón de mezcla 0.12 después de ser sonicada

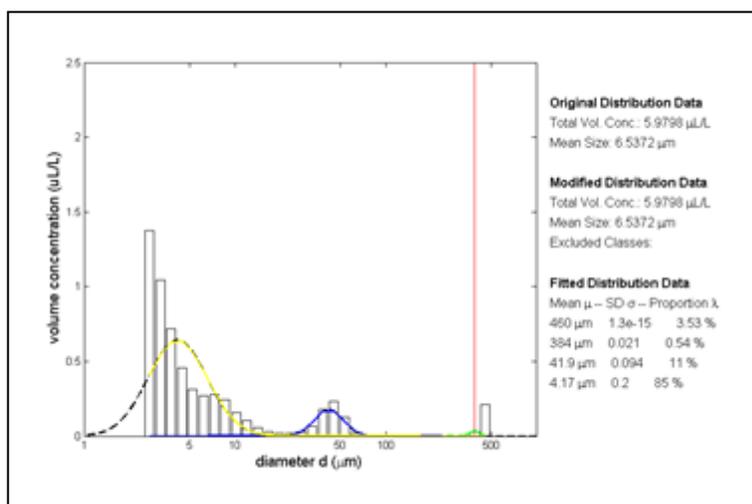


Figura A-4. Razón 0.12 sonicada

### Razón de mezcla 0.20 antes de ser sonicada

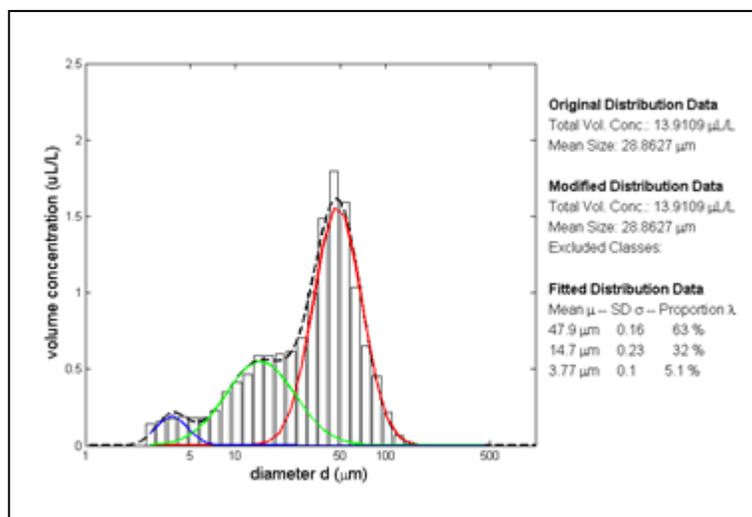


Figura A-5. Razón 0.20 sin sonicar

### Razón de mezcla 0.20 después de ser sonicada

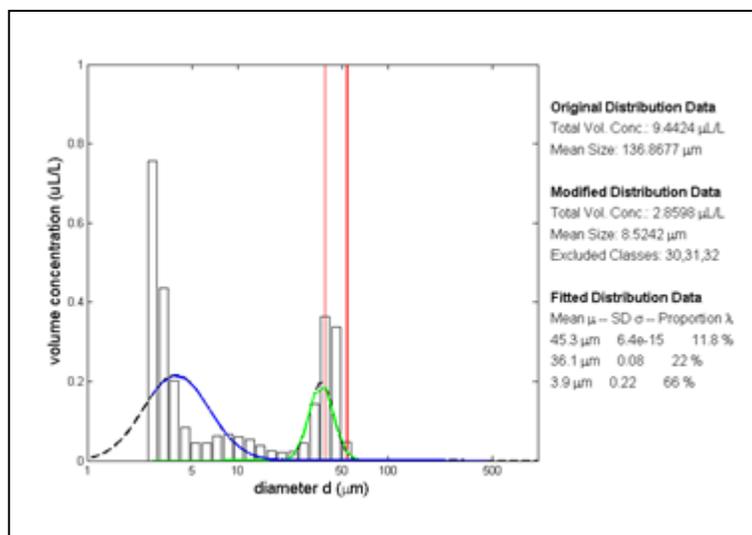


Figura A-6. Razón 0.20 sonicada

### Razón de mezcla 0.30 antes de ser sonicada

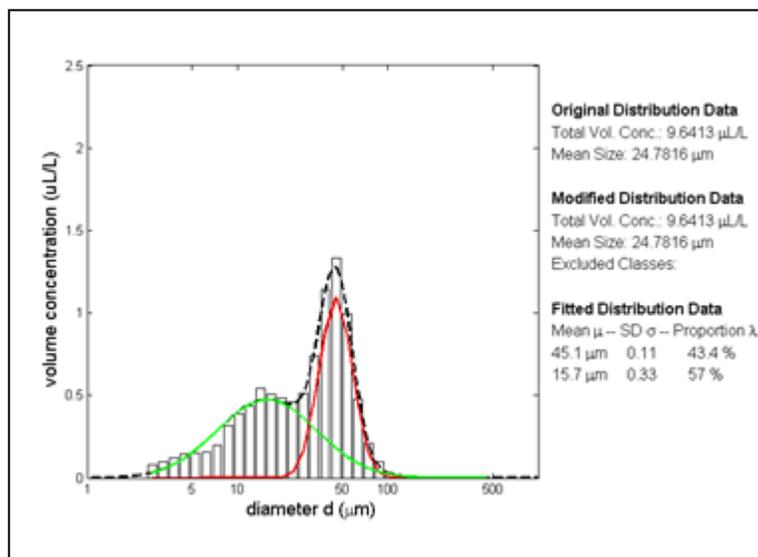


Figura A-7. Razón 0.30 sin sonicar

### Razón de mezcla 0.30 después de ser sonicada

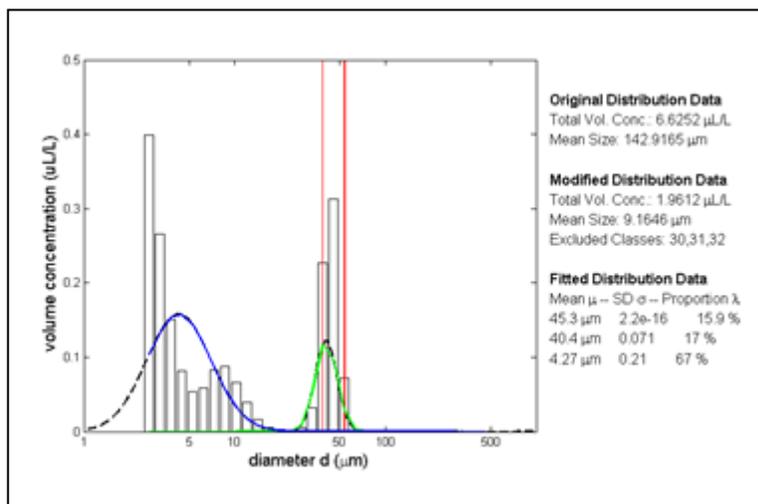


Figura A-8. Razón 0.30 sonicada

### Razón de mezcla 0.50 antes de ser sonicada

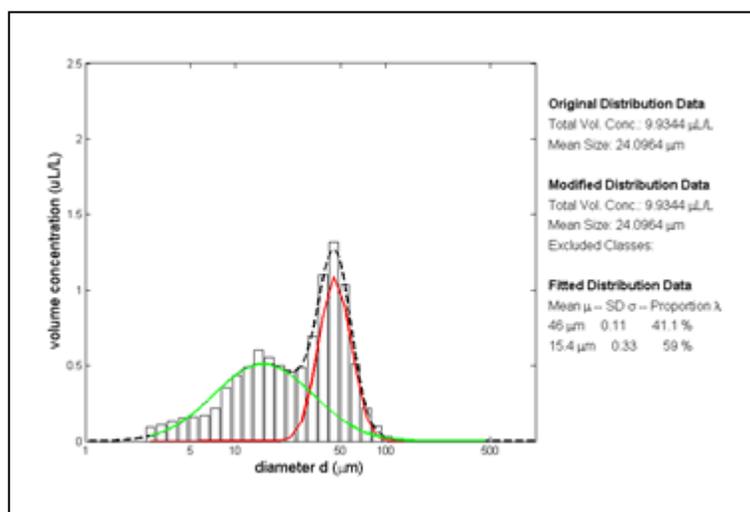


Figura A-9. Razón 0.50 sin sonicar

### Razón de mezcla 0.50 después de ser sonicada

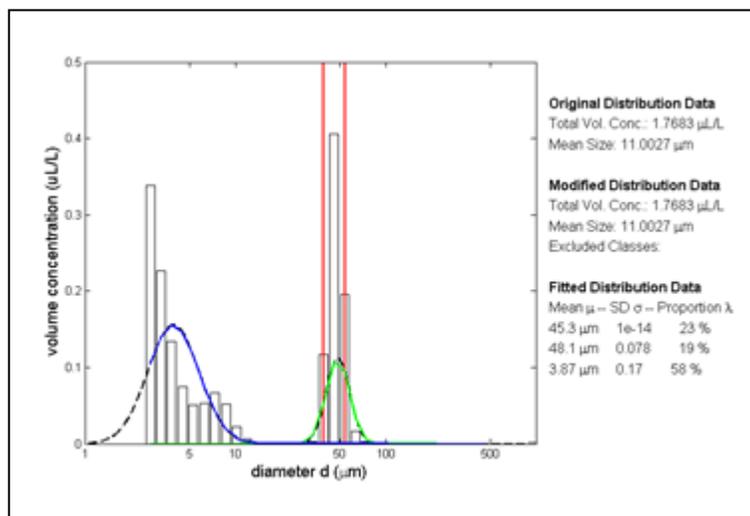


Figura A-10. Razón 0.50 sonicada

## **ANEXO B: COMPARACIÓN EXPERIMENTO DE TRASLADO DE PARTÍCULAS FORMADAS EN UNA RAZÓN DE MEZCLA INICIAL HACIA UNA RAZÓN DE MEZCLA FINAL**

### **1. Introducción**

En esta experiencia se replicó el experimento de traslado de partículas con cada una de las razones de mezcla. Se realizó el mismo procedimiento dentro del mismo circuito, compuesto por la jarra, los sensores de pH, conductividad eléctrica y turbiedad, además del LISST-100X y la bomba que permite la circulación del agua por el mismo.

A diferencia del experimento original, en este caso se redujo el tiempo experimental, fijándolo en 4 horas en vez de 48 horas, puesto que el objetivo es comparar las mediciones de pH, conductividad eléctrica y distribución de tamaño de partícula, para de esta forma evaluar la confiabilidad de las mediciones anteriormente descritas.

Todos los experimentos correspondientes a la segunda repetición fueron realizados durante el año 2015.

### **2. Resultados**

En esta sección se presentan los resultados tanto del experimento original como de la réplica de menor duración para cada una de las razones de mezcla involucradas, las que corresponde a:  $R_{\text{ÁC1}}=0.20$ ,  $R_{\text{ÁC2}}=0.30$ ,  $R_{\text{MC}}=0.25$  y  $R_{\text{BÁS}}=0.12$ .

Los experimentos originales fueron realizados con agua del río Azufre correspondiente a la campaña de diciembre de 2014 y agua del río Caracarani de la misma fecha.

En los experimentos de diciembre de 2015 para el caso de R\_ÁC1- R\_MC se utilizó agua del río Azufre correspondiente a la campaña de diciembre de 2014 y agua del río Caracarani de la campaña de Mayo de 2015. Mientras que para R\_ÁC2- R\_MC y R\_BÁS- R\_MC el agua utilizada para ambos ríos fue de la campaña de mayo de 2015. El pH, conductividad eléctrica y turbiedad de cada razón de mezcla de diciembre por sí sola se muestran en la siguiente tabla.

Tabla B-1. Parámetros de calidad del agua de las razones de mezcla solas

Razón de mezcla	pH	Conductividad eléctrica (mS/cm)	Turbiedad (NTU)
R_ÁC1	3.10	2.56	6.04
R_ÁC2	2.68	3.29	4.90
R_MC	2.80	3.04	6.15
R_BÁS	4.25	1.90	19.10

Sin embargo, en el experimento original los pH de las razones por sí solas dieron distintos, especialmente en el caso de la razón de mezcla R\_ÁC1 donde el pH fue de 2.7. Para el caso de R\_ÁC2 fue de 2.6, R\_MC 2.8 y R\_BÁS 4.3.

## 2.1 R\_ÁC1-R\_MC

### 2.1.1 pH, conductividad eléctrica y turbiedad

A lo largo del desarrollo de esta investigación se ha determinado luego de los distintos experimento y su posterior análisis, que el pH constituye un factor determinante en la

distribución de tamaño de partícula, es por esta razón que se observa una notable diferencia entre el diámetro medio de las partículas del experimento de abril en comparación al realizado en diciembre. Sin embargo el diámetro mínimo detectado en ambas fechas es casi el mismo, por otro parte la desviación estándar de las mediciones realizadas durante el primer experimento es casi 40 unidades mayor que la detectada durante el experimento de diciembre, esto puede explicarse por la mayor variabilidad de las partículas durante el primer experimento, donde las diferencias entre los diámetros extremos (máximo y mínimo) es mucho mayor que durante el experimento de diciembre.

Tabla. B-2. Diámetros medios correspondientes al experimento de mezcla de R\_ÁC1 en R\_MC

Fecha	Diámetro medio total ( $\mu\text{m}$ )	Diámetro máximo ( $\mu\text{m}$ )	Diámetro mínimo ( $\mu\text{m}$ )	Desviación estándar ( $\mu\text{m}$ )
Abril	85.78	175.82	14.35	47.77
Dic	22.29	37.50	14.51	6.04

El comportamiento del pH en ambos casos tuvo una tendencia a disminuir en el tiempo, esto ocurrió por el traspaso de las partículas desde una razón de mezcla hacia otra razón de mezcla a un pH inferior. En el caso de la segunda experiencia, el pH de partida es mayor debido a que la razón de formación de las partículas R\_ÁC1 registró un pH de 3.1 en comparación a 2.7 registrado durante el experimento de abril.

En cuanto a la conductividad eléctrica, las diferencias entre ambos experimento fueron muy pequeñas, por lo que puede afirmarse que la tendencia tampoco sufrió variación.

La turbiedad es el parámetro que sufrió mayores variaciones al comparar ambas fechas, en el caso de la primera experiencia los valores de turbiedad no superar las 6 NTU,

mientras que en el caso del experimento realizado en diciembre los valores fluctúan entre 10 y 13 NTU. Esta diferencia es difícil de explicar, puesto que para estas razones de mezcla se utilizaron las mismas aguas de ambos ríos, el único factor que pudo influir fue la cantidad de agua disponible que existía en el bidón al momento de formar las razones de mezcla.

Se tiene en conocimiento que un aumento o disminución de la turbiedad se ve determinada por la cantidad de agua del río Caracarani que se agregue a la razón de mezcla y en el caso de la segunda experiencia la cantidad de agua disponible era mucho menor a la existente en el momento en que se realizó el primer experimento, debido a esto pudieron acumularse partículas pertenecientes al Caracarani en el fondo del bidón, que luego fueron vertidas en la razón de mezcla.

Tabla B-3. pH, conductividad eléctrica y turbiedad en el tiempo para R\_ÁC1 en R\_MC

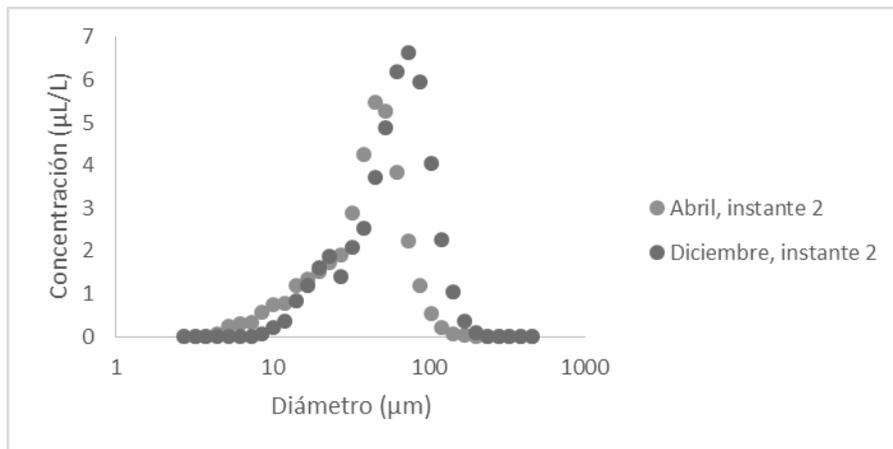
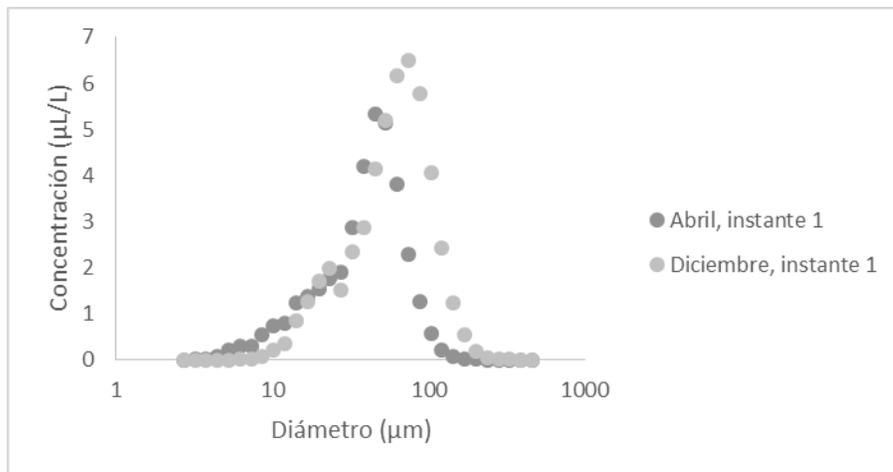
Tiempo (min)	pH				CE (mS/cm)				Turbiedad (NTU)			
	1	2	$\bar{x}$	$\sigma$	1	2	$\bar{x}$	$\sigma$	1	2	$\bar{x}$	$\sigma$
0.5	2.80	2.98	2.89	0.13	2.95	2.98	2.97	0.02	2.90	18.40	10.65	10.96
1	2.85	2.99	2.92	0.10	2.89	3.00	2.95	0.08	4.33	18.10	11.22	9.74
2	2.83	2.97	2.90	0.10	3.00	2.99	3.00	0.01	4.44	18.50	11.47	9.94
3	2.84	3.00	2.92	0.11	3.01	3.00	3.01	0.01	4.34	18.90	11.62	10.30
5	2.83	3.00	2.92	0.12	2.30	3.01	2.66	0.50	4.47	18.70	11.59	10.06
10	2.83	3.00	2.92	0.12	2.97	2.97	2.97	0.00	4.59	18.80	11.70	10.05
20	2.70	2.98	2.84	0.20	2.90	2.96	2.93	0.04	4.61	18.60	11.61	9.89
40	2.78	2.99	2.89	0.15	3.07	3.00	3.04	0.05	4.88	19.20	12.04	10.13
60	2.80	2.97	2.89	0.12	2.95	2.96	2.96	0.01	4.92	19.80	12.36	10.52
120	2.78	2.93	2.86	0.11	2.84	2.95	2.90	0.08	5.26	20.40	12.83	10.71
180	2.77	2.93	2.85	0.11	2.99	2.84	2.92	0.11	5.36	20.20	12.78	10.49
240	2.77	2.94	2.86	0.12	2.96	2.95	2.96	0.01	5.72	20.20	12.96	10.24

### 2.1.2 Distribución de tamaño de partícula

Los gráficos siguientes presentan la distribución de tamaño de partícula en tres instantes distintos de tiempo, el primero de ellos corresponde al inicio del experimento, el segundo a los 10 min desde el inicio y el tercero a las 3 hrs. En los dos primeros se

observa una similitud en cuanto a la forma de la distribución, sin embargo, en el segundo experimento se observa una mayor tendencia hacia los diámetros mayores lo que contrasta con el mayor tamaño de partícula observado durante el experimento de abril. Esto puede explicarse porque las distribuciones de tamaño de partícula son dinámicas, es decir, no se mantienen exactamente iguales durante todo el experimento, sufren variaciones que principalmente se ven influenciadas por las variaciones en el pH de la mezcla.

Al observar el último instante de tiempo expuesto, en ambos casos existe una tendencia a la disminución de la concentración de las partículas, pero en el caso del primer experimento la distribución se ve desplazada hacia los diámetros de partículas menores.



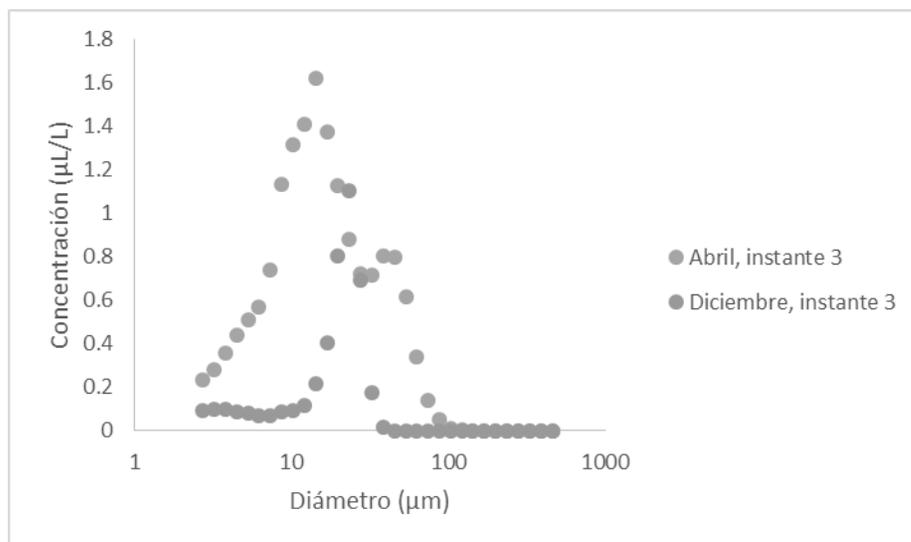


Figura B-1. Distribución de tamaño de partícula comparativa en tres instantes de tiempo equivalentes para R\_ÁC1 en R\_MC

## 2.2 R\_ÁC2-R\_MC

### 2.2.1 pH, conductividad eléctrica y turbiedad

El diámetro medio de las partículas en ambos experimentos resultó ser similar, la mayor diferencia se obtuvo en el diámetro máximo registrado, puesto que durante la experiencia de diciembre

Tabla B-4. Diámetros medios correspondientes al experimento de mezcla de R\_ÁC2 en R\_MC

Fecha	Diámetro medio total (µm)	Diámetro máximo (µm)	Diámetro mínimo (µm)	Desviación estándar (µm)
Abril	28.73	45.55	26.04	1.81
Dic	26.29	164.55	18.25	6.62

En este caso en ambas oportunidades la tendencia del pH fue a disminuir, sin embargo durante el experimento de diciembre esta disminución fue más paulatina. El pH de origen de las partículas, es decir, el pH de la razón de mezcla R\_ÁC2 es casi el mismo, así como el de la razón receptora R\_MC, es por esto que la diferencia inicialmente no se explica por el pH previo de las razones de mezcla.

Como visión global, las partículas formadas en esta razón de mezcla siguen siendo las más ácidas en comparación a las demás estudiadas, lo que concuerda con la mayor cantidad de agua del río Azufre presente en la razón de mezcla R\_ÁC2.

La conductividad eléctrica durante el experimento de abril fue levemente mayor, pero al observar la desviación estándar de las repeticiones, podemos afirmar que esta diferencia no es crucial, ya que la desviación es pequeña.

La turbiedad nuevamente muestra diferencias notables entre ambos experimentos, donde la turbiedad registrada durante el segundo experimento

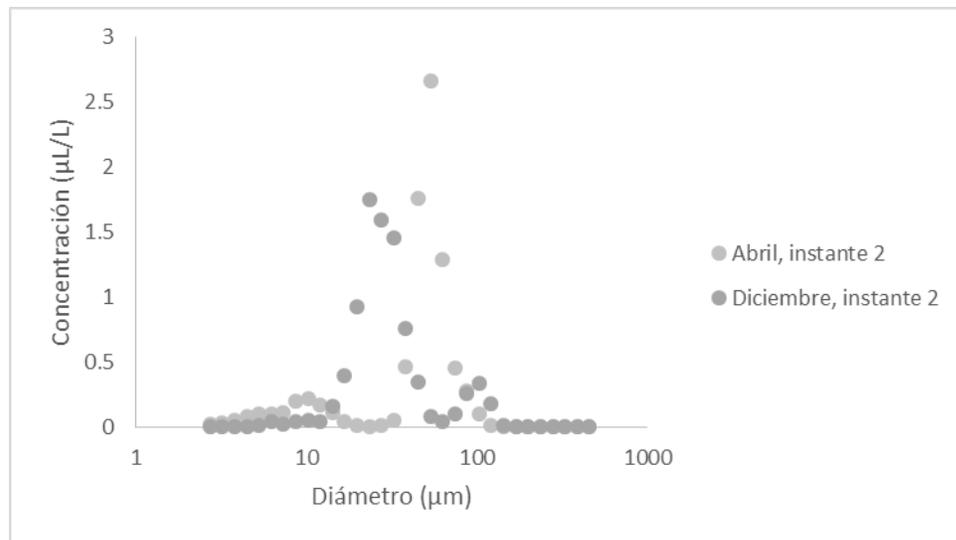
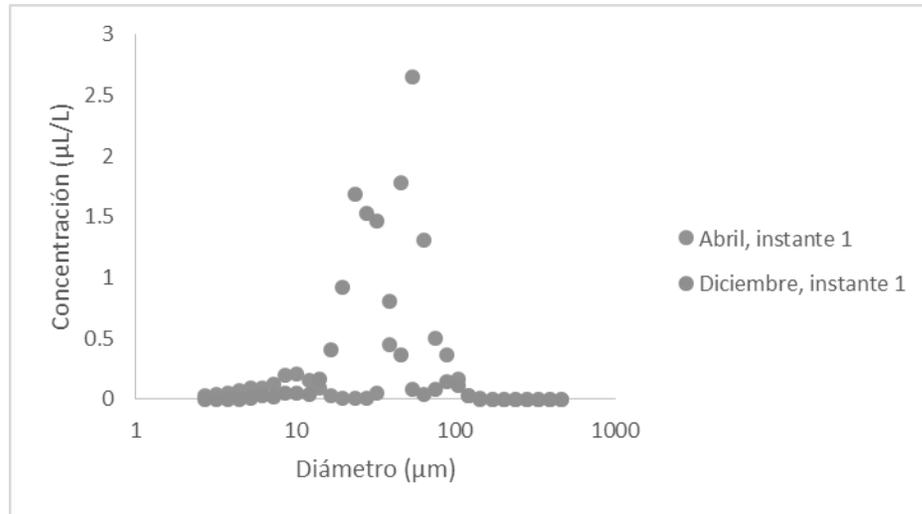
Tabla B-5. pH, conductividad eléctrica y turbiedad en el tiempo para R\_ÁC2 en R\_MC

Tiempo (min)	pH				CE (mS/cm)				Turbiedad (NTU)			
	1	2	$\bar{x}$	$\sigma$	1	2	$\bar{x}$	$\sigma$	1	2	$\bar{x}$	$\sigma$
0.5	2.60	2.81	2.71	0.15	3.45	3.07	3.26	0.27	13.40	7.49	10.45	4.18
1	2.63	2.80	2.72	0.12	3.46	3.10	3.28	0.25	13.50	7.65	10.58	4.14
2	2.59	2.78	2.69	0.13	3.56	3.08	3.32	0.34	13.50	7.45	10.48	4.28
3	2.63	2.81	2.72	0.13	3.40	3.08	3.24	0.23	14.20	7.56	10.88	4.70
5	2.62	2.78	2.70	0.11	3.51	3.09	3.30	0.30	14.00	7.42	10.71	4.65
10	2.59	2.80	2.70	0.15	3.43	3.08	3.26	0.25	13.70	7.61	10.66	4.31
20	2.61	2.84	2.73	0.16	3.54	3.04	3.29	0.35	14.10	7.76	10.93	4.48
40	2.64	2.82	2.73	0.13	3.49	3.05	3.27	0.31	14.50	7.88	11.19	4.68
60	2.64	2.81	2.73	0.12	3.46	3.05	3.26	0.29	14.20	9.09	11.65	3.61
120	2.66	2.81	2.74	0.11	3.43	3.05	3.24	0.27	15.20	10.30	12.75	3.46
180	2.68	2.86	2.77	0.13	3.55	3.02	3.29	0.37	15.00	10.10	12.55	3.46
240	2.68	2.79	2.74	0.08	3.46	3.02	3.24	0.31	15.60	9.90	12.75	4.03

### 2.2.2 Distribución de tamaño de partícula

En el caso del segundo experimento la distribución de tamaño de partícula es bimodal a lo largo del tiempo manteniendo las modas y sólo variando en concentración, la moda de menor concentración se encuentra en los diámetros de mayor tamaño alrededor de 100  $\mu\text{m}$ , mientras que la moda de mayor concentración corresponde a un diámetro cercano a 10  $\mu\text{m}$ .

En cambio el primer experimento presenta una distribución tendiendo a ser unimodal, con una moda cercana a 50  $\mu\text{m}$ .



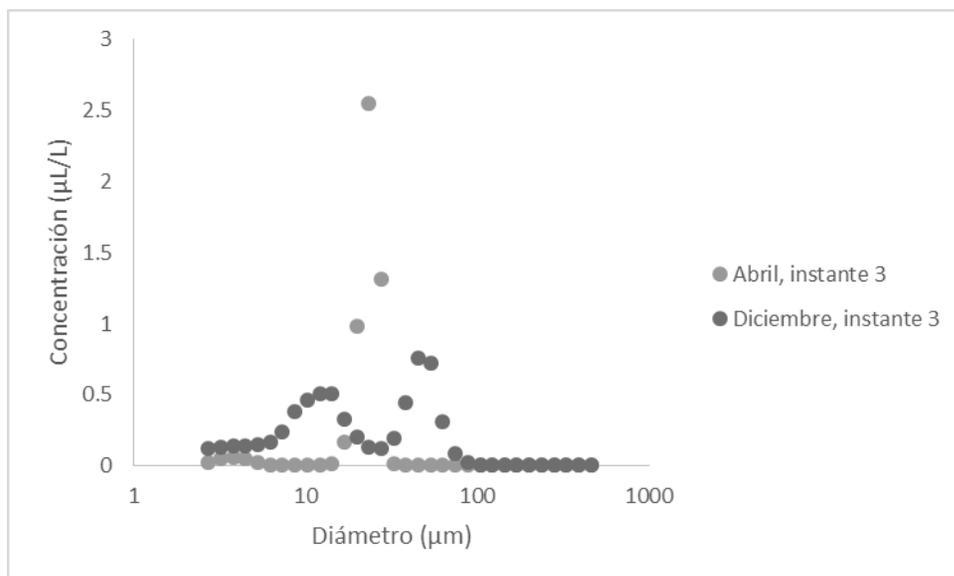


Figura B-2. Distribución de tamaño de partícula comparativa en tres instantes de tiempo equivalentes para R\_ÁC2 en R\_MC

## 2.3 R\_BÁS-R\_MC

### 2.3.1 pH, conductividad eléctrica y turbiedad

Los diámetros medios de las partículas en cada uno de los experimentos son similares, esto se justifica por el pH inicial de formación de las partículas.

Tabla B-6. Diámetros medios correspondientes al experimento de mezcla de R\_BÁS en R\_MC

Fecha	Diámetro medio total ( $\mu\text{m}$ )	Diámetro máximo ( $\mu\text{m}$ )	Diámetro mínimo ( $\mu\text{m}$ )	Desviación estándar ( $\mu\text{m}$ )
Julio	16.65	17.40	15.71	0.42
Dic	13.11	17.72	10.54	1.56

Sin embargo como se trata de procesos dinámicos y únicos para cada experiencia existen variaciones propias de cada experimento, pese a que la tendencia en cuanto a pH, conductividad y turbiedad es la misma para todos los experimentos.

Tabla B-7. pH, conductividad eléctrica y turbiedad en el tiempo para R\_BÁS en R\_MC

Tiempo (min)	pH				CE (mS/cm)				Turbiedad (NTU)			
	1	2	$\bar{x}$	$\sigma$	1	2	$\bar{x}$	$\sigma$	1	2	$\bar{x}$	$\sigma$
0.5	2.57	3.11	2.84	0.38	2.97	2.69	2.83	0.20	10.00	12.70	11.35	1.91
1	2.43	3.08	2.76	0.46	2.95	2.68	2.82	0.19	10.20	13.70	11.95	2.47
2	1.65	3.12	2.39	1.04	2.96	2.70	2.83	0.18	10.20	13.80	12.00	2.55
3	2.43	3.11	2.77	0.48	2.96	2.69	2.83	0.19	10.20	13.80	12.00	2.55
5	3.01	3.06	3.04	0.04	2.95	2.68	2.82	0.19	11.50	13.60	12.55	1.48
10	2.97	3.07	3.02	0.07	2.92	2.66	2.79	0.18	11.30	13.40	12.35	1.48
20	2.65	3.08	2.87	0.30	2.95	2.66	2.81	0.21	10.70	12.00	11.35	0.92
40	2.36	3.12	2.74	0.54	2.89	2.59	2.74	0.21	10.40	12.50	11.45	1.48
60	2.09	3.13	2.61	0.74	2.92	2.67	2.80	0.18	10.30	12.40	11.35	1.48
120	2.56	3.12	2.84	0.40	2.86	2.65	2.76	0.15	10.00	12.10	11.05	1.48
180	2.42	3.08	2.75	0.47	2.85	2.65	2.75	0.14	9.92	11.70	10.81	1.26
240	2.74	3.04	2.89	0.21	2.85	2.65	2.75	0.14	10.00	11.60	10.80	1.13

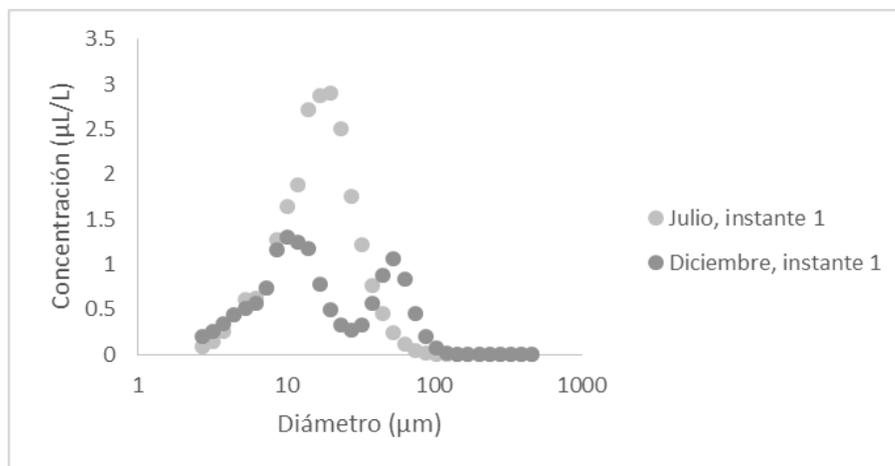
Al comparar el pH entre la repetición 1 y 2 se observa que durante la tercera repetición el pH alcanzado a lo largo del tiempo fue mayor, pese a que el pH de la razón de mezcla R\_BÁS en ambas oportunidades fue el mismo, lo mismo ocurrió para la razón de mezcla final R\_MC.

La turbiedad en este caso tiene una menor variación entre repeticiones, en comparación con los experimentos realizados con las demás razones de mezcla, es decir, R\_ÁC1 en R\_MC y R\_ÁC2 en R\_MC. Esto se explica porque las partículas formadas en razones de mezcla que contienen menor cantidad de agua del río Azufre tienden a ser más estables y con esto responden mejor a cambios de pH, factor principal en la determinación del

tamaño de partícula y con esto en la turbiedad, ya que ésta varía según la agregación o desagregación de las partículas presentes en la mezcla.

### 2.3.2 Distribución de tamaño de partícula

La distribución de tamaño de partícula para el caso de la razón de mezcla R\_BÁS difiere en mayor medida que en el caso de las razones anteriores. Durante el experimento realizado en diciembre se muestra una distribución de tamaño bimodal con una mayor concentración de partículas de menor tamaño, mientras que la distribución de tamaño registrada para los experimento de julio y agosto, es de tipo unimodal con una moda más cercana a tamaños de partícula menores (alrededor de 20  $\mu\text{m}$ ).



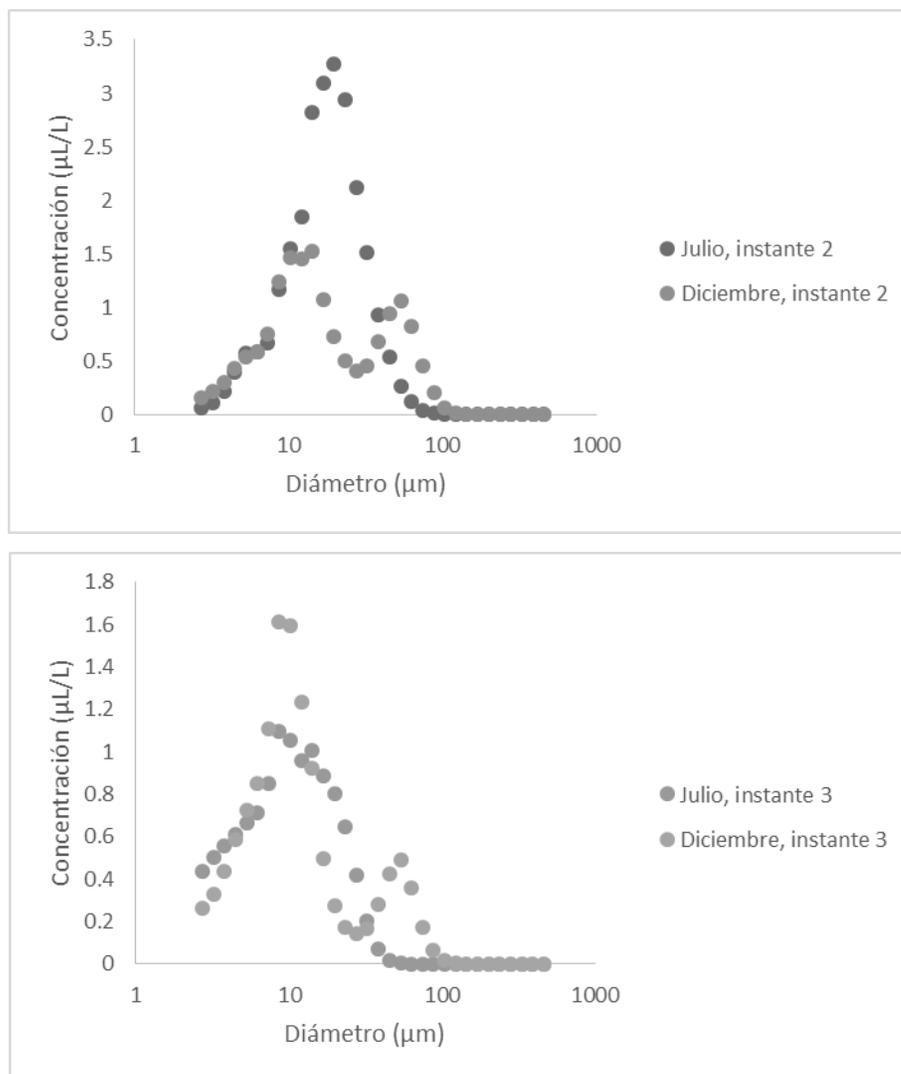


Figura B-3. Distribución de tamaño de partícula comparativa en tres instantes de tiempo equivalentes para R\_BÁS en R\_MC

### 3. Conclusiones

Es posible que la toma de muestras para análisis de metales disueltos constituya un efecto que influya en la variación de la distribución de tamaño de partícula.

Las mediciones de turbiedad son muy poco repetibles, es decir, sufren variaciones notables entre dos experimentos realizados bajo las mismas condiciones. Esto puede deberse a que el instrumento utilizado es bastante inestable y por lo tanto tomar

mediciones con él implica una preocupación adicional. Para otras experiencias a futuro tal vez sería más apropiado considerar otro equipo de medición de turbiedad en el diseño experimental, de manera de lograr mediciones más repetibles.

## ANEXO C. PROTOCOLO DE EXPERIMENTO: RESPUESTA DE UNA SUSPENSIÓN DE PARTÍCULAS REACTIVAS A GRADIENTES QUÍMICOS CONTROLADOS HIDROLÓGICA E HIDRODINÁMICAMENTE

### Objetivo:

Mediante el siguiente experimento se busca estudiar cuáles son los cambios que sufren partículas formadas bajo cierta razón de mezcla entre aguas de los ríos Azufre y Caracarani, al ser trasladadas hacia otro ambiente, es decir, una razón de mezcla distinta.

---

### Antes de:

- Programar el LISST: tomar el *background* (corresponde a agua proveniente de la razón final filtrada, guardar como BG dd.mm.aa), iniciar la sesión en tiempo real, anotar el nombre del archivo dónde se guardarán las mediciones. Se utilizará la celda de flujo conectada al circuito para las mediciones.
- Cargar el turbidímetro toda la noche anterior a iniciar el experimento.
- Programar meter de pH, CE y turbiedad para medición continua. Calibrar pH y CE (0.01 M KCl).
- Para cada razón de mezcla inicial y para las aguas de los ríos solas se deben tomar muestras para analizar metales totales, metales disueltos, aniones y cationes.
- Lavar circuito y LISST con agua milliQ y HCl (ver protocolo de limpieza LISST-100X).
- Temperatura ambiente a 22°C.
- Mantener la luz del laboratorio encendida durante todo el experimento.
- Mantener pHmetro enchufado mientras el experimento está corriendo y el LISST también.
- Velocidad de la bomba entre 2 y 3, 2.5.
- Enjuagar los filtros con agua milliQ antes de hacer la filtración de las muestras.

### **Paso 1. Recolección de aguas**

- Ver cuánto es el volumen necesario de agua por cada razón (Excel).
- Anotar de dónde proviene (campana, fecha, observaciones...)
- Medir pH, CE, turbiedad.
- Tomar muestras para metales (disueltos y totales), aniones.
  - \*SS: pesar filtro de 0.45  $\mu\text{m}$ , realizar procedimiento de SS y pesar filtro después.
  - \*Total: 45 mL, A.
  - \*Disuelto: 15 mL, FA.
  - \*Aniones: 10 mL, FNA.
  - \*Cationes: 15 mL, FNA.

### **Paso 2. Mezclar el agua del Azufre y Caracarani de acuerdo a las razones de mezcla**

- Ver volumen de agua necesaria para cada razón (Excel), mezclar las aguas dentro de las jarras, realizar esto para la razón de mezcla inicial y la razón de mezcla final en forma paralela.

### **Paso 3. Empieza el Jar Test con razones de mezcla inicial y final, etapa de formación de partículas**

- Razón de mezcla inicial:
  - Prepara 3 L de solución (2 L para el experimento y 1 L para tomar muestras).
  - Seguir la siguiente secuencia de agitación con la mezcla (Yu et al., 2011, Yukselen et al., 2004):
    - \*300 rpm por 10 segundos.
    - \*50 rpm por 10 minutos.
    - \*300 rpm por 10 segundos.
    - \*50 rpm por 20 minutos.
  - \*Programar *Jar Test* en *memories* y luego correr en *sequential*.
- Medir pH, CE, turbiedad.
- Dividir los 3 L en dos, jarra i y jarra ii:

- ◆ Jarra i: Dejar sedimentar por 1 hr para concentrar las partículas que luego serán traspasadas.
- ◆ Jarra ii: - Tomar muestras para totales (45 mL, A), disueltos (15 mL, FA), aniones (10 mL, FNA), cationes (15 mL, FNA)
  - Tomar una muestra para medir tamaño de partículas con el LISST de la razón inicial sola.
- Dejar los 2 L de mezcla (necesarios para el resto del experimento) sedimentar durante una hora.
- Razón de mezcla final:
  - Seguir la misma secuencia de agitación anterior (se ubican las dos jarras al mismo tiempo en el *Jar Test*).
  - Medir pH, CE, turbiedad.
  - Dejar sedimentar por 10 minutos.
  - Filtrar a 0.45  $\mu\text{m}$  para sacar todas las partículas de esta razón.

#### **Paso 4. Armado del circuito experimental**

- Mientras se espera por la sedimentación de las partículas, se debe armar el circuito, para esto se necesitan mangueras, bomba, LISST con celda de flujo y jarra especial.
  - \*Ubicar el sensor de pH, CE y turbiedad en la jarra.
  - \*(1) Conectar una manguera entre la bomba y la celda de flujo del LISST (por la conexión inferior).
  - \*(2) Conectar una manguera entre la celda de flujo (conexión superior) y la jarra.
  - \*(3) Conectar una manguera desde la jarra hasta la bomba.
  - \*Asegurarse de que las mangueras que llegan a la jarra queden bajo el nivel del agua y que no estén juntas, es decir, deben quedar en distintas ubicaciones, para que exista circulación del agua.

**Paso 5. Recolección de partículas provenientes de la razón de mezcla inicial**

- Una vez que transcurrió el tiempo de sedimentación, retirar la mayor cantidad de sobrenadante, puede ser con la ayuda de la llave presente en la jarra hasta un nivel de agua cercano a los 400 mL. Llegado a ese nivel, retirar con la ayuda de una pipeta de 50 mL el agua necesaria hasta llegar a los 300 mL dentro de la jarra.

**Paso 6. Traspaso de partículas a la razón de mezcla final**

- Verter la razón de mezcla final ya filtrada dentro de la jarra especial (con el turbidímetro ya conectado, y las sondas de pH y CE conectadas). Reservar un poco de agua proveniente de esta mezcla en la jarra en que se formó para luego enjuagar la jarra que contenía las partículas.
- Verter cuidadosamente las partículas recolectadas dentro de la jarra especial que ya contiene parte de la mezcla de razón final.
- Enjuagar la jarra que contenía las partículas con el agua que se reservó proveniente de la razón final.
- Posicionar la jarra en el circuito e iniciar la agitación del Jar test a 50 rpm de manera continua.

**Paso 7. Cinética final**

- Asegurarse de que todo esté programado debidamente conectado (LISST, meter, turbidímetro).
- Empezar con el experimento, encender la bomba para que empiece a circular la mezcla de aguas y activar todos los instrumentos, iniciar el tiempo en el cronómetro.
- Una vez iniciado el tiempo, tomar muestras de acuerdo a la siguiente tabla, es importante tener todos los implementos necesarios para la toma de muestras, se sugiere lo siguiente:
  - \*Tener pipetas suficientes para que la recolección de muestras en los primeros minutos no se vea interrumpida.
  - \*Tener vasos de precipitado para verter ahí el agua sacada por las pipetas.
  - \*Armar las unidades de filtración antes, de manera que se filtre de forma inmediata la muestra.
  - \*Recordar que la acidificación debe ser luego del filtrado y no dejarla para el final.

\*Filtrar todo a 0.45 y luego cuando se preparen las muestras para ICP e IC, filtrar aniones y cationes a 0.22.

\*Tabla de muestreo:

Tabla C-1. Tabla de muestreo de experimento de mezcla

Obs	Digerir, A	FA	FNA	FNA	
<b>Volumen (mL)</b>	45	15	10	15	
<b>Tiempo</b>	<b>Total</b>	<b>Disuelto</b>	<b>Aniones</b>	<b>Cationes</b>	
30 s	SI	SI	SI	SI	
1 min	NO	SI	NO	NO	
2 min	NO	SI	NO	NO	
3 min	NO	SI	NO	NO	
5 min	NO	SI	NO	NO	
10 min	NO	SI	NO	NO	
20 min	NO	SI	NO	NO	
40 min	NO	SI	NO	NO	
1 h	NO	SI	SI	NO	
2 h	NO	SI	NO	NO	
3 h	NO	SI	NO	NO	
4 h	NO	SI	NO	NO	
24 h	NO	SI	NO	NO	
48 h	SI	SI	SI	SI	
<b># Muestras</b>	2	14	3	2	<b>TOTAL</b>
<b>Volumen (mL)</b>	90	210	30	30	360

- Una vez terminado todo, realizar medición de SS, para esto:
  - \*Pesar previamente filtro de 0.45.
  - \*Filtrar lo que queda de mezcla luego de terminar el experimento.
  - \*Dejar secar en la estufa por 1 día.
  - \*Luego del secado, dejar en el desecador por una hora el filtro cubierto en su placa Petri.
  - \*Retirar los filtros y pesar nuevamente.
  - \*Anotar todos los valores: peso filtro antes y después, volumen filtrado.

## Referencias

Yu, W. Z., Gregory, J., Campos, L., & Li, G. B. (2011). The role of mixing conditions on floc growth, breakage and re-growth. *Chemical Engineering Journal*, 171(2), 425-430. doi:10.1016/j.cej.2011.03.098

Yukselen, M. A., & Gregory, J. (2004). The reversibility of floc breakage. *International Journal of Mineral Processing*, 73(2-4), 251-259. doi:10.1016/s0301-7516(03)00077-2

## ANEXO D. PROTOCOLO EXPERIMENTO: DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULAS DE VARIAS RAZONES DE MEZCLA

### Objetivo:

- Comparar la distribución de tamaño de las partículas bajo distintos pH, o bien, distintas razones de mezcla.
  - Observar si existen diferencias significativas entre la medición de tamaño de partícula sin sonicar la muestra y luego de sonicar.
- 

### Paso 1. Formación de la razón de mezcla

- Mezclar las aguas de acuerdo a las proporciones requeridas para la razón de mezcla específica.
- Registrar pH, CE, turbiedad.

### Paso 2. Implementación del LISST

- Realizar el BG con la razón 0.25 filtrada (celda estática). El nombre el archivo debe ser “BG DD.MM.AA”.
- Programar el LISST en *real time session* (celda con agitador magnético). El nombre del archivo debe ser “RXX DTP sin sonicar DD.MM.AA”.
- Verter 100 mL de la razón de mezcla dentro de la celda.
- Medir durante 30 min.

### Paso 3. Sedimentación de las partículas

- Retirar la muestra de la celda de medición y verter en un vaso de precipitado.
- Dejar sedimentar el contenido durante 30 min.

### Paso 4. Sonicación

- Sonicar la muestra sedimentada durante 10 min a una amplitud de 30% (Raman et al., 2008).

**\*\*Observación:** uno de los efectos de la sonicación es que provoca el aumento de las cavidades dentro de las partículas, las partículas quedan con una textura similar a la de una esponja (Raman et al., 2008).

#### **Paso 5. Medición de la muestra sonicada en el LISST**

- Registrar pH, CE y turbiedad de la muestra sonicada.
- Verter la muestra luego de ser sonicada dentro de la celda de flujo y medir durante 20 min. El nombre del archivo debe ser “RXX DTP dp de sonicar DD.MM.AA”.

Las razones de mezcla para este experimento serán: 0.01, 0.12, 0.20, 0.30, 0.50.

#### **Referencias**

Raman, V., & Abbas, A. (2008). Experimental investigations on ultrasound mediated particle breakage. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15(1), 55-64. doi:10.1016/j.ultsonch.2006.11.009

## ANEXO E: PROTOCOLO EXPERIMENTO: CONTROL DE PARTÍCULAS DE LA RAZÓN DE MEZCLA FINAL

### Objetivo:

Estudiar si existe formación de partículas dentro de la razón de mezcla final, luego de que sus propias partículas son removidas.

---

### Antes de:

- Programar el LISST: tomar el *background* (corresponde a agua proveniente de la razón final filtrada), iniciar la sesión en tiempo real, anotar el nombre del archivo dónde se guardarán las mediciones. Se utilizará la celda de flujo conectada al circuito para las mediciones.
- Cargar el turbidímetro toda la noche anterior a iniciar el experimento.
- Programar meter para medición continua.
- Lavar circuito y LISST con agua milliQ y HCl (preguntar cantidades a Fernanda).
- Temperatura ambiente controlada a 22°C.

### Paso 1. Caracterización de agua

- Identificar campaña a la que pertenecen las aguas a utilizar (Fecha, alguna observación).
- Tomar muestras para Azufre y Caracarani:
  - \*SS: pesar filtro de 0.45  $\mu\text{m}$ , realizar procedimiento de SS y pesar filtro después.
  - \*Total: 45 mL, A.
  - \*Disuelto: 15 mL, FA.
  - \*Aniones: 10 mL, FNA.
  - \*Cationes: 15 mL, FNA.
  - \*Medir AT.
  - \*pH, CE, turbiedad.

\*TOC.

### Paso 2. Formación de razón de mezcla final

- Mezclar las aguas de los ríos en la proporción adecuada para hacer 2 L de mezcla.
- Seguir la siguiente secuencia de agitación con la mezcla (Yu et al., 2011, Yukselen et al., 2004):
  - \*300 rpm por 10 segundos.
  - \*50 rpm por 10 minutos.
  - \*300 rpm por 10 segundos.
  - \*50 rpm por 20 minutos.

### Paso 3. Sedimentación de las partículas provenientes de la razón final

- Dejar sedimentar la mezcla durante una hora.

### Paso 4. Retiro de sobrenadante

- Retirar el sobrenadante de la mezcla, hasta que queden 300 mL de mezcla dentro de la jarra.
- Verter el sobrenadante dentro de otra jarra y agitar a 50 rpm de manera continua, conectar el circuito al LISST, y a las sondas de pH y CE (registro continuo).
  - \*En la figura que sigue a continuación se muestra la secuencia a seguir.

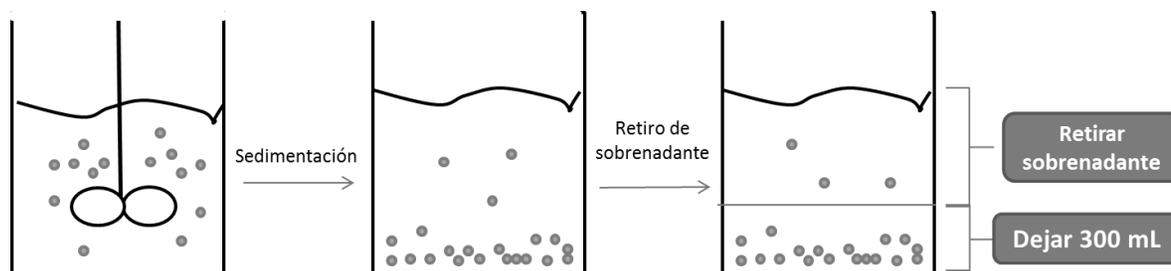


Figura E-1. Esquema del proceso de recolección de sobrenadante

**Paso 5. Sobrenadante en el circuito**

- Iniciar el circuito con el sobrenadante. Iniciar los equipos.
- Registrar mediciones de pH, CE, DTP durante 20 min. Para el registro de pH y CE programas equipo para medición continua cada 30 s).
- El circuito es el siguiente:
  - \*(1) Conectar una manguera entre la bomba y la celda de flujo del LISST (por la conexión inferior).
  - \*(2) Conectar una manguera entre la celda de flujo (conexión superior) y la jarra.
  - \*(3) Conectar una manguera desde la jarra hasta la bomba.

**Paso 6. Filtración de sobrenadante.**

- Filtrar a 0.45.

**Paso 7. Puesta en marcha**

- Realizar una corrida de limpieza por el circuito, de manera de sacar partículas que pudieran haber quedado dentro de las mangueras.
- Verter en una jarra conectada al circuito el sobrenadante ya filtrado.
- Iniciar los equipos y registrar mediciones.
  - \*Para el LISST medición continua en tiempo real para partículas esféricas.
  - \*pH y CE.
- Tomar muestras de acuerdo a la siguiente tabla:

Tabla E-1. Tabla de muestreo para el experimento de control de partículas

Obs	Digerir, A	FA	FNA	FNA
<b>Volumen (mL)</b>	45	15	10	15
<b>Tiempo</b>	<b>Total</b>	<b>Disuelto</b>	<b>Aniones</b>	<b>Cationes</b>
0 h	SI	SI	SI	SI
1 h	NO	NO	NO	NO
2 h	NO	SI	NO	NO
4 h	SI	SI	NO	NO
24 h	SI	SI	SI	SI

- Poner en marcha el circuito anterior.

## Referencias

Yu, W. Z., Gregory, J., Campos, L., & Li, G. B. (2011). The role of mixing conditions on floc growth, breakage and re-growth. *Chemical Engineering Journal*, 171(2), 425-430. doi:10.1016/j.cej.2011.03.098

Yukselen, M. A., & Gregory, J. (2004). The reversibility of floc breakage. *International Journal of Mineral Processing*, 73(2-4), 251-259. doi:10.1016/s0301-7516(03)00077-2

**ANEXO F: PROPUESTA DE PROTOCOLO PARA EVALUACIÓN DE  
DESEMPEÑO ANALÍTICO DEL LISST-100X CON ESTÁNDARES  
MONODISPERSOS, POLIDISPERSOS Y MUESTRAS REALES**

**Antes de:**

Se dispone de las siguientes partículas para ser analizadas:

Tabla F-1. Características de partículas estándar monodispersas y polidispersas a utilizar para evaluar el desempeño analítico del LISST-100X

<b>Categoría</b>	<b>Nombre</b>	<b>Tamaño (um)</b>	<b>Cantidad (g)</b>	<b>N° de frascos</b>	<b>Marca</b>
Polidisperso	PS203	3 a 30	0.25	1	Whitehouse Scientific
Polidisperso	PS313	10 a 100	0.25	1	Whitehouse Scientific
Polidisperso	PS223	50 a 350	0.25	1	Whitehouse Scientific
Polidisperso	PS232	150 a 650	0.25	1	Whitehouse Scientific
Monodisperso	ORGPMS-1.015	27 a 32	0.5	1	Cospheric
Monodisperso	ORGPMS-1.015	53 a 63	10	1	Cospheric
Monodisperso	ORGPMS-1.015	106-125	10	1	Cospheric
Monodisperso	ORGPMS-1.015	125-150	10	1	Cospheric
Monodisperso	ORGPMS-1.015	212-250	6	1	Cospheric
Monodisperso	UVPMS-BO-1.015	300-355	10	1	Cospheric
Monodisperso	UVPMS-BG-1.025	355-425	10	1	Cospheric

Las partículas de *Cospheric* corresponden partículas de polietileno, por lo que el surfactante indicado para ellas es el Triton X (1%). Mientras que las partículas de *Whitehouse Scientific* son partículas de vidrio y el surfactante para ellas corresponde a hexametáfosfato de sodio (5%)

### **Evaluación de distribución de tamaño de partícula con partículas monodispersas y polidispersas**

1. Instalar el LISST-100X y conectarlo al computador.
2. Recolectar el background, para esto utilizar el mismo dispersante que se usará con las partículas.
3. Abrir una nueva “*real time session*”, guardar el archivo con el siguiente nombre: Año-Evaluación LISST-Nombre de las partículas-Rango de tamaño-DTP.
4. Masar 500 mg de partículas en la balanza analítica.
5. Agregar las partículas al dispersante dentro de un vaso de precipitado.
6. Registrar una fotografía de la suspensión.
7. Medir el pH, conductividad y turbiedad de la solución anterior.
8. Agregar la solución de partículas y dispersante dentro de la celda de muestreo con agitación del LISST-100X.

\*Probar la agitación, es decir, aumentar progresivamente la velocidad de agitación e ir verificando visualmente si las partículas se adhieren a la celda de muestreo.

Una vez elegida la velocidad de agitación, mantenerla.

9. Registrar 150 mediciones y finalizar la sesión.
10. Repetir el procedimiento para muestras distintas de las partículas estudiadas la cantidad de veces que se estime conveniente. Se recomienda, según disponibilidad de estándar, realizar el procedimiento 10 veces.

11. Guardar la solución de partículas utilizada y realizar el mismo procedimiento descrito en los puntos 6-9 transcurrida una semana desde la primera medición, para así evaluar la estabilidad de las suspensiones.

### **Prueba de dilución con partículas monodispersas y polidispersas**

1. Seleccionar un tamaño superior y uno inferior para cada categoría de partículas, monodispersas y polidispersas.
2. Instalar el LISST-100X y conectarlo al computador.
3. Recolectar el background, para esto utilizar el mismo dispersante que se usará con las partículas.
4. Abrir una nueva “*real time session*”, guardar el archivo con el siguiente nombre: Año-Evaluación LISST-Nombre de las partículas-Rango de tamaño-D0.
5. Mesar 500 mg de partículas en la balanza analítica.
6. Agregar las partículas al dispersante dentro de un vaso de precipitado.
7. Registrar una fotografía de la suspensión.
8. Medir el pH, conductividad y turbiedad de la solución anterior.
9. Agregar la solución de partículas y dispersante dentro de la celda de muestreo con agitación del LISST-100X.

\*Probar la agitación, es decir, aumentar progresivamente la velocidad de agitación e ir verificando visualmente si las partículas se adhieren a la celda de muestreo.

Una vez elegida la velocidad de agitación, mantenerla.

10. Registrar 150 mediciones y finalizar la sesión.
11. Con la agitación en funcionamiento, extraer la mitad del contenido con una pipeta, en este caso, extraer 50 mL, puesto que la celda tiene una capacidad de 100 mL.
12. Verter la misma cantidad de volumen extraído anteriormente como volumen del dispersante correspondiente.
13. Abrir una nueva “*real time session*”, guardar el archivo con el siguiente nombre: Año-Evaluación LISST-Nombre de las partículas-Rango de tamaño-D1.

14. Utilizar el *background* inicial. Registrar 150 mediciones y finalizar la sesión.
15. Repetir puntos 11-14 al menos 5 veces más o hasta observar que el LISST-100X no está registrando DTP.

### **Evaluación de la sonicación con partículas monodispersas y polidispersas**

1. Seleccionar un tamaño superior para cada categoría de partículas, monodispersas y polidispersas.
2. Instalar el LISST-100X y conectarlo al computador.
3. Recolectar el background, para esto utilizar el mismo dispersante que se usará con las partículas.
4. Abrir una nueva “*real time session*”, guardar el archivo con el siguiente nombre: Año-Evaluación LISST-Nombre de las partículas-Rango de tamaño-Sin sonicar.
5. Masar 500 mg de partículas en la balanza analítica.
6. Agregar las partículas al dispersante dentro de un vaso de precipitado.
7. Registrar una fotografía de la suspensión.
8. Medir el pH, conductividad y turbiedad de la solución anterior.
9. Agregar la solución de partículas y dispersante dentro de la celda de muestreo con agitación del LISST-100X.

\*Probar la agitación, es decir, aumentar progresivamente la velocidad de agitación e ir verificando visualmente si las partículas se adhieren a la celda de muestreo.

Una vez elegida la velocidad de agitación, mantenerla.

10. Registrar 150 mediciones y finalizar la sesión.
11. Retirar la suspensión de la celda y verter en un vaso de precipitado.
12. Sonicar la suspensión a una amplitud de 30% durante 10 min.
13. Verter la suspensión sonicada dentro de la celda de flujo.
14. Abrir una nueva “*real time session*”, guardar el archivo con el siguiente nombre: Año-Evaluación LISST-Nombre de las partículas-Rango de tamaño-Sonicado.
15. Registrar 150 mediciones y finalizar la sesión.

**Prueba para ver efectos de la matriz iónica con partículas monodispersas y polidispersas y mezcla de aguas reales**

1. Seleccionar un tamaño inferior ( $<100$   $\mu\text{m}$ ) para cada categoría, monodispersa y polidispersa.
2. Con aguas reales de los ríos Azufre y Caracarani forma una razón de mezcla de 0.25. Registrar fecha de la campaña en la que fueron recolectadas.
3. Registrar pH, conductividad eléctrica y turbiedad, tanto de la razón de mezcla como de las aguas por sí solas de ambos ríos.
4. Registrar una fotografía de la suspensión.
5. Registrar el *background* con la razón de mezcla filtrada a 0.45  $\mu\text{m}$ .
6. Abrir una nueva “*real time session*”, guardar el archivo con el siguiente nombre: Año-Evaluación LISST-Nombre de las partículas-Rango de tamaño-R0.25.
7. Verter la razón de mezcla dentro de la celda con agitación.
8. Registrar 150 mediciones y finalizar la sesión.
9. Retirar la muestra y filtrar a 0.45  $\mu\text{m}$ . Masar filtro antes y registrar volumen filtrado. Dejar secar el filtro en la estufa por 24 h y luego volver a masar, el objetivo de esto es calcular la concentración de sólidos suspendidos.
10. Agregar la razón de mezcla filtrada dentro de la celda de agitación.
11. Agregar 250 mg de partículas previamente seleccionadas dentro de la celda de agitación con la razón de mezcla filtrada.
12. Abrir una nueva “*real time session*”, guardar el archivo con el siguiente nombre: Año-Evaluación LISST-Nombre de las partículas-Rango de tamaño-R0.25 con partículas.
13. Utilizar el mismo *background* recolectado en un inicio. Registrar 150 mediciones y finalizar la sesión.
14. Repetir el mismo procedimiento anterior, pero esta vez utilizar agua milliQ en lugar de razón de mezcla filtrada. Además registrar un nuevo *background* con

agua milliQ. En nombre del archivo debe decir: Año-Evaluación LISST-Nombre de las partículas-Rango de tamaño-mQ con partículas.