

IV-Maine-Argentina-1

**DEPURACIÓN DEL EFLUENTE DE UNA EMPRESA METALÚRGICA
UTILIZANDO UN WETLAND CONSTRUIDO****M. A. Maine¹; N. Suñe¹; H. Hadad¹ G. Sánchez¹, S. Caffaratti¹, J. Realini² & C. Bonetto³**

Dra. Maine es Profesora de Asignaturas de grado y posgrado de la Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe. Es Investigadora Adjunta del Consejo Nac. de Investigaciones Científicas y Técnicas en el tema de Dinámica de nutrientes y metales en sistemas acuáticos. Dirige actualmente proyectos de investigación, convenios de transferencia, tesis de doctorado, becarios, etc. Ha realizado más de 100 presentaciones en congresos y más de 40 publicaciones en revistas internacionales.

¹ Facultad de Ingeniería Química. Universidad Nacional del Litoral. Santiago del Estero 2829. (3000) Santa Fe, Argentina. Tel. 054-342-4571164 (Interno 2515). E-Mail: amaine@fiquis.unl.edu.ar

² INILAER S.A. Ingeniería y Servicios. Avd. Ejército Argentino 3469, (3016) Santo Tome, Santa Fe
Tel. 054- 342-4748435.

³ Instituto de Limnología Dr. Ringuélet, Av. Calchaquí km 23.5, (1888) Florencio Varela, Buenos Aires, Argentina.

RESUMEN

Los humedales o wetlands han demostrado ser altamente eficientes en la remoción de contaminantes, son de bajo costo de instalación y mantenimiento, operables por mano de obra no especializada e integrables funcionalmente con el entorno. El objetivo de este trabajo fue evaluar la eficiencia de un wetland construido para la depuración en forma conjunta del efluente industrial y el cloacal de una industria metalúrgica. Las dimensiones del mismo son de 50 m de largo por 40 m de ancho y profundidad de 80 cm, con un tabique central de manera que la relación largo-ancho sea 5:1. Está impermeabilizado con bentonita, y las plantas se arraigan sobre una capa de 1 m de suelo. Se transplantaron macrófitas de la zona del Río Paraná Medio: *Eichhornia crassipes* (jacinto de agua), *Typha domingensis* (totora) y *Pontederia cordata* (aguapey), entre otras. La eficiencia del humedal se determinó analizando la composición química del efluente a la entrada y salida. En sedimentos y vegetales se determinó P, Cr, Ni y Zn. El muestreo se realizó quincenalmente durante 2 años. El wetland eficientemente disminuyó las concentraciones medias y la variabilidad de los parámetros analizados, salvo en el caso de fosfato y amonio debido a la anoxia. Las remociones medias fueron de 86% para Cr, 67% para Ni, 95% para Fe, 70% para nitrato, 60% para nitrito, 78% para DQO, 77% para DBO. Las concentraciones de Zn en el afluente estuvieron por debajo de los 50 µg.l⁻¹ en la mayoría de los muestreos. La concentración de metales no aumentó significativamente en el sedimento de fondo después de 2 años de operación. Un aumento en la concentración de metales y nutrientes en los tejidos de las macrófitas, así como también el aumento de la biomasa, representó el principal mecanismo de remoción de contaminantes. La ventaja de las macrófitas es la posibilidad de ser cosechadas, lo que conduce a importantes tasas de remoción en corto tiempo. La superficie del wetland se cubrió en un 80% de *E. crassipes*, lo que probablemente contribuyó a la disminución de oxígeno en agua. Disminuir el nivel de agua contribuiría a favorecer la dominancia de las macrófitas enraizadas y a aumentar la concentración de oxígeno en agua. La calidad del efluente se mejoró diseñándose la salida del mismo a nivel superficial.

PALABRAS CLAVES: metales, nutrientes, wetland construido, tratamiento de efluentes.

INTRODUCCIÓN

Los wetlands o humedales construidos fueron inicialmente utilizados para la eliminación de nutrientes en efluentes domiciliarios, de escorrentía pluvial y agrícola, mostrando una gran eficiencia de remoción. La aplicación de wetlands para tratamiento de efluentes industriales es una alternativa promisoría, no solo para eliminación de nutrientes sino también de otros contaminantes como metales. Sin embargo, en Argentina, la información referente a este tipo de tratamientos es escasa. En principio, las condiciones son favorables debido a la baja densidad de población, con una amplia disponibilidad de terrenos marginales cercanos a las ciudades. La parte norte y central del país tiene inviernos moderados, permitiendo extensos períodos de crecimiento para las plantas. En la región donde se llevó a cabo este estudio, en la cercanía al valle de inundación del Río Paraná Medio y al sistema del Río Salado, existe una enorme disponibilidad de especies adaptadas a las condiciones locales.

La empresa metalúrgica Bahco S.A. construyó un wetland experimental a escala piloto para evaluar la posibilidad de utilizar esta tecnología para realizar el tratamiento final de los efluentes de su fábrica de herramientas de la ciudad de Santo Tomé (Santa Fe). El wetland de 6 m x 3 m, con 0.5 m de profundidad removió el 85, 71 y 54% del Cr, Ni y Zn, respectivamente y 84 y 75% del N inorgánico y del fosfato (PO_4^{3-}) del efluente (Maine et al., 2002, Maine et al., 2005a). Debido a la alta eficiencia de remoción de contaminantes obtenida con el wetland a escala piloto, se decidió la construcción de un wetland definitivo para el tratamiento de los efluentes de toda la fábrica. El objetivo de este trabajo fue evaluar el funcionamiento del wetland definitivo.

MATERIALES Y MÉTODOS

El humedal corresponde al tipo de flujo superficial (Fig. 1). Las dimensiones son de 50 m de largo por 40 m de ancho y profundidad de 80-100 cm. Se construyó un tabique central, paralelo al sentido de circulación del efluente, el cual divide al humedal en dos secciones de igual superficie y que obliga al efluente a recorrer el doble de distancia, obteniéndose una relación largo/ancho de 5:1. El tiempo de residencia hidráulica varió entre 7 y 12 días. El humedal se impermeabilizó con bentonita, para lograr una conductividad hidráulica de 10^{-7} m/s (5 capas de bentonita compactadas, profundidad total aproximada: 60 cm). Sobre la misma se colocó 1 m de suelo excavado. Se transplantaron varias especies comunes de la zona, siendo *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms. (Pontederiaceae), *Typha domingensis* Pers. (Typhaceae) y *Pontederia cordata* L. (Pontederiaceae) las de mayor cobertura. El efluente que ingresa al humedal es una mezcla de los efluentes industriales y del efluente cloacal de la planta. Los efluentes reciben un tratamiento primario previo a su ingreso al humedal. La idea de tratar el efluente cloacal surgió del supuesto de que las altas concentraciones de nutrientes favorecerían el desarrollo de las macrófitas e incrementarían los límites de tolerancia a los metales (Manios et al., 2003). El efluente, después de atravesar el humedal, es conducido por un canal hacia una laguna de 1,5 ha localizada en el mismo predio.

Se tomaron muestras de agua y sedimento cada dos semanas durante 15 meses en la zona de entrada y salida del humedal. Se determinó la concentración de PO_4^{3-} , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , Cr, Ni, Zn, Fe, temperatura, pH, conductividad, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , alcalinidad total, CO_3^{2-} , HCO_3^- , O_2 disuelto, demanda biológica de oxígeno (DBO) y demanda química de oxígeno (DQO).

Se tomaron muestras de macrófitas mensualmente. Se determinaron las concentraciones de P, Ni, Cr y Zn en sedimentos y tejidos vegetales.

La conductividad se midió con conductímetro YSI modelo 33 y el pH con un pHmetro Orion. El fosfato (PO_4^{3-}) se determinó mediante la técnica colorimétrica de Murphy y Riley (1962), utilizando

Fig 1: Vista aérea y lateral del wetland.



un Espectrofotómetro UV-VIS Perkin Elmer Lambda 20. El NO_3^- y el NH_4^+ en agua se determinaron por potenciometría utilizando un electrodo Orion Ion plus 93-07 y Orion 9512 BN, respectivamente. La determinación de DQO y DBO_5 se realizó de acuerdo a Standard Methods (APHA, 1998), como así también la determinación de alcalinidad, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- (titulometrías), SO_4^{2-} (turbidimetría), Na^+ y K^+ (fotometría de llama, Metrolab 330). Las determinaciones de Cr, Ni y Zn en agua, vegetales y sedimentos se realizaron por espectrofotometría de absorción atómica (Perkin Elmer 5000); en el caso de vegetales y sedimentos se realizó una digestión previa con mezcla ácida de $\text{HClO}_4:\text{HNO}_3:\text{HCl}$ (5:3:2). En las mismas digestiones se determinó el fósforo total mediante la técnica colorimétrica de Murphy y Riley (1962).

Se utilizó el test de a pares para comprobar si existía diferencia significativa entre las concentraciones de la entrada y la salida del wetland ($p < 0,05$).

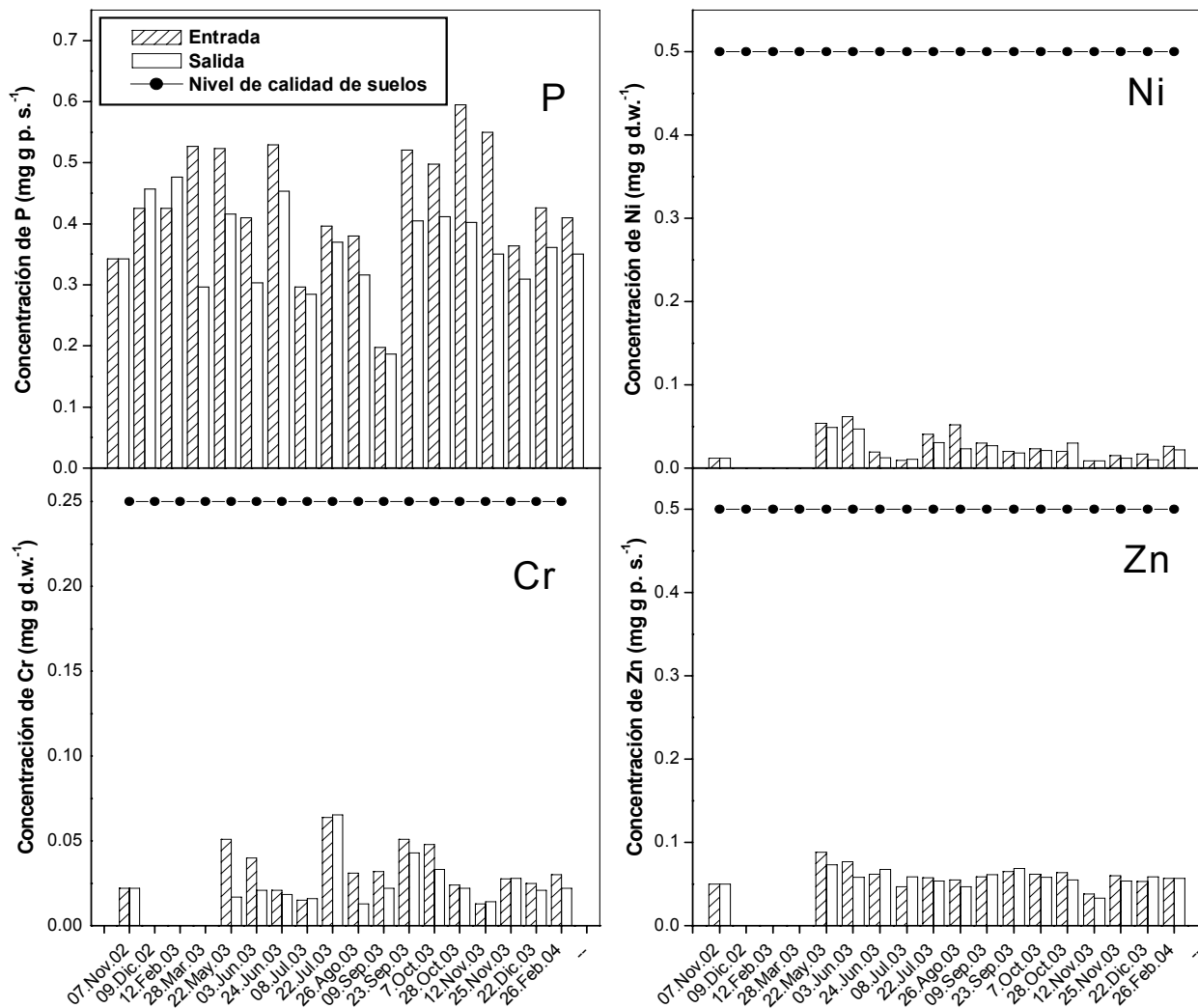
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 resume las variables medidas a la entrada y salida del wetland, y la eficiencia de remoción. La concentración de O_2 de la entrada mostró una alta variabilidad, siendo anóxica en varios muestreos. A la salida, se observaron variaciones verticales, produciéndose anoxia en el fondo durante toda la experiencia. Las concentraciones de oxígeno produjeron diferencias entre las concentraciones de la mayoría de los parámetros entre la superficie y el fondo. Ya que la boca de salida de agua del wetland se encontraba en el fondo, las eficiencias de remoción mostradas en la Tabla 1 corresponden a las muestras de fondo. Dada la diferencia entre la superficie y el fondo, la calidad del agua que sale del wetland podría mejorarse si la salida se diseñaría cerca de la superficie. Pequeñas modificaciones de diseño pueden mejorar sensiblemente la eficiencia de remoción de contaminantes. DQO y DBO presentaron porcentajes de reducción de 77 y 78%, demostrando una importante mineralización de la materia orgánica en el humedal. El nitrato, nitrito y sulfato se redujeron en un 70, 60 y 44% a la salida. El amonio, por el contrario, se incrementó al doble a la salida. La mineralización de materia orgánica es una importante fuente de amonio, el cual se nitrifica con dificultad debido a las bajas concentraciones de oxígeno prevalecientes durante el año. Debido a que la concentración de nitrato es mucho mayor que la de amonio en el efluente que ingresa al humedal, el balance de N inorgánico total presenta una reducción neta del 53% del N inorgánico total. Debido a la falta de oxígeno, se sugiere que la desnitrificación representa el principal proceso de remoción de nitrato y nitrito.

Tabla 1. Variables medidas en el wetland construido.

Parámetro	Entrada		Salida (superficie)		Salida (fondo)		Remoción Media (%)
	Media	Rango	Media	Rango	Media	Rango	
Temp. (°C)	16,9	8,0-27	16,9	8,0-27	16,9	8,0-27	
Cond. (mS cm^{-1})	2,9	0,4-8,5	1,3	0,47-2,6	1,8	1,2-2,9	
O_2 (mg l^{-1})	2,4	0-7,1	1,5	0-5,6	0,5	0-7,5	
pH	8,7	7,2-10,8	7,2	6,9-8,1	7,5	7,0-8,3	13
Alc. (mg l^{-1} CaCO_3)	463	205-1187	237	95-475	296	195-595	37
Ca^{+2} (mg l^{-1})	156	27,0-651	43	22,3-61,2	53	36,1-77,2	65
SO_4^{2-} (mg l^{-1})	957	98,1-2506	395	159-855	538	158-950	44
N- NO_3^- (mg l^{-1})	16	1,6-68	3,0	0,8-7,9	4,5	1,0-17	70
N- NO_2^- (mg l^{-1})	0,79	0,021-3,4	0,15	0,01-0,99	0,27	0,02-1,3	60
N- NH_4^+ (mg l^{-1})	1,9	0,1-12	1,6	0,12-6,7	4,2	0,13-18	-49
N Inorg. (mg l^{-1})	19	1,8-74	5,0	1,2-10	6,5	2,0-21	53
Fe (mg l^{-1})	13,7	0,16-74	0,38	0,05-1,2	0,67	0,11-3,2	95
Cr (μg l^{-1})	22	3,3-150	3,6	2,8-5,3	3,0	1-3,5	86
Ni (μg l^{-1})	17	6,1-60	9,0	3,9-27	6,1	3,5-8,1	67
PO_4^{-3} (mg l^{-1})	0,20	0,003-0,51	0,19	0,02-0,43	0,25	0,03-1,1	-19
DQO (mg l^{-1})	204	22-430	39	15-103	45	11-64	78
DBO (mg l^{-1})	41	7-89	15	5-32	10	7-30	77

Fig. 2: Concentraciones de P, Cr, Ni y Zn en sedimento de la zona de entrada y de salida.

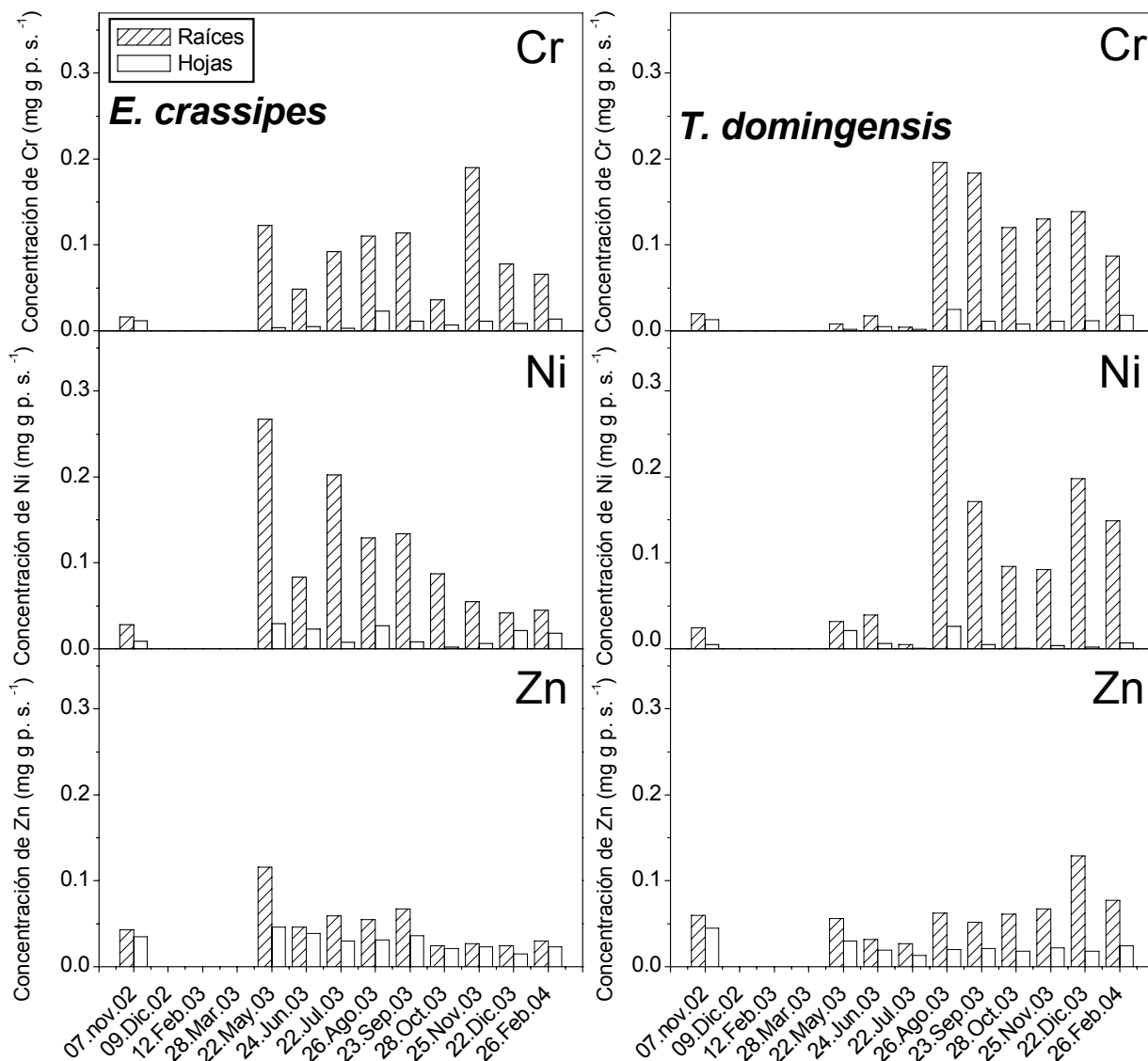


La mineralización de la materia orgánica aumenta la concentración de CO_2 en agua, lo que a su vez disminuye el pH de 7,2-10,2 en la entrada a 7,0-8,3 a la salida. Las concentraciones medias de calcio disminuyeron un 65% y la alcalinidad 37% a la salida. La retención fue mayor en las muestras en las cuales el pH de entrada fue alto (9,2-10,2). Por el contrario, las concentraciones fueron levemente mayores a la salida cuando el pH del agua de entrada fue menor (7,2-7,6), sugiriendo que la precipitación de carbonato de calcio dentro del wetland representa un importante mecanismo gobernado por el pH del agua que ingresa. La concentración media de PO_4^{-3} a la salida mostró un amplio rango de variación.

En la zona de salida se observaron diferencias significativas entre el fondo y la superficie, siendo generalmente mayores en el fondo. La concentración de PO_4^{-3} en el agua de salida fue un 19% más alta que a la entrada, probablemente debido a la mineralización de materia orgánica o la liberación de P del sedimento en condiciones anóxicas. Las muestras de la entrada que presentaron bajas concentraciones de PO_4^{-3} también presentaron altos valores de pH y altas concentraciones de calcio y carbonato. Probablemente se haya producido la coprecipitación del PO_4^{-3} con el carbonato de calcio, de acuerdo a lo que se determinó por el análisis de fraccionamiento de sedimento (Maine et al., 2005b). A medida que el pH disminuye, la sorción de PO_4^{-3} a los carbonatos disminuye mientras que la adsorción a los oxihidróxidos de Fe^{+3} aumenta (Golterman, 1995). Sin embargo, debido a la falta de oxígeno, el Fe^{+3} se redujo a Fe^{+2} y se liberó el PO_4^{-3} , produciéndose altas

concentraciones de PO_4^{-3} en el agua del fondo. Las concentraciones de metales fueron menores a la salida que a la entrada. Cuanto mayor fue la concentración de metales en las muestras de entrada, mayores fue la concentración que retuvo el wetland, manteniéndose los porcentajes de retención. La retención media fue de 95, 86 y 67% para Fe, Cr y Ni, respectivamente. La concentración de Zn se encontró durante el período estudiado por debajo de $50 \mu\text{g l}^{-1}$, límite de detección del método analítico. Debido a que el agua del fondo del wetland fue anóxica durante la mayor parte del período estudiado, es probable que la formación de FeS insoluble hay sido la causa de la alta eficiencia de retención de Fe del wetland.

Fig. 3: Concentraciones de Cr, Ni y Zn en raíces y hojas de *T. domingensis* y *E. crassipes*.



Respecto a las concentraciones en sedimento (Fig. 2), el P mostró variaciones espaciales y estacionales y luego de un año de operación aumentó en la zona de entrada a 1,2 veces la concentración inicial. A la salida, luego de algunas variaciones, la concentración de P no fue significativamente diferente a la inicial. Las concentraciones de Cr, Ni y Zn en sedimento tampoco aumentaron significativamente en el período estudiado. En las gráficas se observa los niveles guía permitidos para Cr, Ni y Zn en suelos para zonas residenciales según la ley Nacional 24051 de

Residuos Peligrosos Decreto 831/93. Como vemos las concentraciones de metales en los sedimentos del wetland están muy por debajo de los mismos.

De las macrófitas utilizadas, *E. crassipes* (camalote) fue la dominante y cubrió alrededor del 80% de la superficie del agua hasta enero de 2004, cuando el wetland se secó durante 5 días para limpieza de la zona de salida. Las plantas sobrevivieron ancladas al sedimento húmedo, pero su cobertura disminuyó al 49% desde entonces. *P. cordata* (aguapey) disminuyó su cobertura de 4% hasta su desaparición total. *T. domingensis* (totora) aumentó su cobertura de 4 a 14% de la superficie del wetland. Probablemente, el gran desarrollo de *E. crassipes* haya contribuido a la disminución de O₂ disuelto en agua. En lagunas del valle de inundación del Paraná medio pudo observarse que cuando *E. crassipes* presenta alta cobertura provoca depleción de oxígeno del agua (Pedrozo et al., 1992). Se propuso disminuir el nivel de agua, lo que probablemente favorecería la dominancia de las macrófitas enraizadas, de acuerdo a lo que se observó cuando en el wetland se realizaron tareas de mantenimiento. La concentración de metal en los tejidos de las plantas aumentó en las raíces de *E. crassipes* y *T. domingensis*, pero no en su parte aérea. Las concentraciones de Cr, Ni y Zn en raíces de *T. domingensis* fueron al finalizar el primer año de operación 7, 8 y 2 veces más altas que las concentraciones iniciales. La concentración de Cr y Ni en raíces de *E. crassipes* aumentaron 5 y 1,5 veces respectivamente, mientras que la de Zn no mostró un aumento significativo después del primer año de operación (Fig. 3). La biomasa registrada fue de 0,7-1,2 kg m⁻² para *E. crassipes* y 1.9-4.0 kg m⁻² para *T. domingensis*.

CONCLUSIONES

- El wetland eficientemente disminuyó las concentraciones medias y la variabilidad de los parámetros analizados en agua, salvo en el caso de fosfato y amonio debido a la anoxia. Esto podría solucionarse con aireación artificial.
- La superficie del wetland se cubrió principalmente de *E. crassipes*, lo que probablemente contribuyó a la disminución de oxígeno en agua.
- Las macrófitas flotantes fueron las principales responsables de la remoción de P, Cr, Ni y Zn del efluente.
- Se disminuyó el nivel del agua para favorecer la dominancia de las macrófitas enraizadas. El objetivo se logró ya que durante el tercer año de funcionamiento la enraizada *T. domingensis* se convirtió en la dominante.
- A fin de mantener el crecimiento activo de las macrófitas se están llevando a cabo cosechas periódicas. Los residuos de macrófitas y los sedimentos de fondo se utilizan para la fabricación de compost para plantas ornamentales en un vivero instalado como microemprendimiento en el mismo predio de la fábrica.
- El wetland y la laguna receptora del efluente constituyen el hábitat de diversos animales de la zona como patos, gansos, gallaretas, chajás, nutrias, cuisés, carpinchos, tortugas acuáticas, etc.

AVANCES DE LA INVESTIGACION POSTERIORES A ESTE TRABAJO

Desde que el wetland comenzó a funcionar, se distinguieron 3 etapas de dominancia de vegetación: 1. Dominancia de *E. crassipes*, 2. Dominancia mixta de *E. crassipes* y *T. domingensis*, 3. Dominancia de *T. domingensis*. Durante la primera etapa, que es la que se describe en este trabajo, las macrófitas fueron las principales responsables de la remoción de contaminantes. Durante la última etapa se observó un aumento significativo de la concentración de metales y nutrientes en el sedimento, siendo la precipitación al sedimento el principal mecanismo de eliminación de nutrientes del agua. En el período intermedio tanto sedimento de fondo como macrófitas fueron los encargados de la remoción. Sin embargo, las eficiencias de remoción de los diferentes parámetros estudiados no mostraron diferencias significativas entre las distintas etapas de dominancia de vegetación, salvo para PO₄⁻³ y NH₄⁺ que presentaron eficiencias significativamente superiores en la segunda y la tercera etapa con respecto a la primera. Las

tendencias en la dominancia de la vegetación y en las eficiencias de remoción siguieron el mismo patrón que lo que se observó en el wetland construido a escala piloto. Una discusión más detallada puede verse en Maine et al. (2005a), Maine et al. (2006) y Hadad et al. (2006).

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento a Bahco Argentina S. A. por permitirles desarrollar su trabajo de investigación en sus instalaciones. También agradecen al CONICET y a la Universidad Nacional del Litoral (Programa CAI+D) por su apoyo financiero.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA. Standard Methods for the examination of water and wastewater. 20th Ed. American Public Health Association. Baltimore, Maryland. 1998.
2. GOLTERMAN, H. L. The labyrinth of nutrient cycles and buffers in wetlands: results based on research in the Camargue (Southern France). *Hydrobiologia*. 315: 39-58. 1995.
3. HADAD, H., MAINE, M. A., BONETTO, C. Macrophyte growth in a pilot-scale constructed wetland for industrial wastewater treatment. *Chemosphere*. 63 :1744-1753. 2006.
4. MAINE, M.A., SUÑE, N., PANIGATTI, M.C., SÁNCHEZ, G., HADAD, H. Wetland piloto para tratamiento de un efluente metalúrgico. *Ingeniería Sanitaria y Ambiental*. AIDIS, Argentina. 64: 72-177. 2002.
5. MAINE, M. A., SUÑE, N., HADAD, H., SÁNCHEZ, G., BONETTO, C. Phosphate and metal retention in a small-scale constructed wetland for waste-water treatment. En: *Phosphates in Sediments*. Proceedings of the 4th International Symposium (Golterman, H. L. y L. Serrano eds.). Backhuys Publishers. Leiden. The Netherlands. pp. 21-31. 2005a.
6. MAINE, M. A., SUÑE, N., HADAD, H., SÁNCHEZ, G. Spatial variation of phosphate distribution in the sediment of an artificial wetland. En: *Phosphates in Sediments*. Proceedings 4th International Symposium (Golterman, H. L. y L. Serrano eds.). Backhuys Publishers. Leiden. The Netherlands. pp. 33-42. 2005b.
7. MAINE, M. A., SUÑE, N., HADAD, H., SÁNCHEZ, G., BONETTO, C. Nutrient and metal removal in a constructed wetland for waste-water treatment from a metallurgic industry. *Ecological Engineering*. 26:341-347. 2006.
8. MANIOS, T., STENTIFORD, E., MILLNER, P. The effect of heavy metals accumulation on the chlorophyll concentration of *Typha latifolia* plants, growing in a substrate containing sewage sludge compost and watered with metaliferus water. *Ecological Engineering*. 20: 65-74. 2003.
9. MURPHY, J., RILEY, J. A modified single solution method for determination of phosphate in natural waters. *Analitical Chemical Acta*. 27: 31-36. 1962.
10. PEDROZO, F., DIAZ, M., BONETTO, C. Nitrogen and phosphorus in the Paraná River floodplain waterbodies. *Archive fur Hydrobiologie/Suppl.* 90 (Monographische Beitrage). 2: 171-181. 1992.