

Humedales construidos para tratamiento de efluentes de industrias metalúrgicas en Santa Fe, Argentina

• María Alejandra Maine* •

Universidad Nacional del Litoral, Argentina
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina

*Autor de correspondencia

• Gabriela Cristina Sánchez •

Universidad Nacional del Litoral, Argentina

• Hernán Ricardo Hadad •

Universidad Nacional del Litoral
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina

• Sandra Ester Caffaratti • María del Carmen Pedro •

Universidad Nacional del Litoral, Argentina

• Gisela Alfonsina Di Luca • María de las Mercedes Mufarrege •
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina

Resumen

Maine, M. A., Sánchez, G. C., Hadad, H. R., Caffaratti, S. E., Pedro, M. C., Di Luca, G. A., & Mufarrege, M. M. (enero-febrero, 2016). Humedales construidos para tratamiento de efluentes de industrias metalúrgicas en Santa Fe, Argentina. *Tecnología y Ciencias del Agua*, 7(1), 5-16.

En Argentina, el uso de humedales construidos para tratamiento de efluentes es aún limitado, a pesar de que las condiciones para su implementación son ideales (gran disponibilidad de terrenos marginales de bajo costo, clima templado con inviernos poco rigurosos y gran disponibilidad de macrófitas adaptadas al clima). El objetivo de este trabajo fue evaluar la eficiencia de dos humedales construidos (HC1 y HC2) para el tratamiento de efluentes de industrias metalúrgicas y determinar si los contaminantes son retenidos por el sedimento o por la plantas, conocimientos clave para llevar a cabo un correcto manejo del humedal. En ambos humedales se trata el efluente cloacal junto con el industrial que contiene metales. Como los volúmenes a tratar y la composición química de los efluentes es diferente, los humedales construidos presentan distintas características de diseño. HC1 está en operación desde hace 12 años y HC2 desde hace cinco años. Ambos humedales funcionaron de manera eficiente, mostrando eficiencias de remoción satisfactorias para PRS, P total, especies nitrogenadas, DQO, DBO, sulfato, y metales. *Typha domingensis* (totora), especie dominante en ambos casos, presentó alta capacidad de retención de metales, en especial en su zona radicular, lo que demuestra su capacidad de fitoestabilización. Las concentraciones de metales y P aumentaron en el sedimento de la zona de entrada en fracciones químicamente estables, que no los liberarán al agua si se mantienen las condiciones ambientales. Los detritos de *Typha domingensis* acumularon

Abstract

Maine, M. A., Sánchez, G. C., Hadad, H. R., Caffaratti, S. E., Pedro, M. C., Di Luca, G. A., & Mufarrege, M. M. (January-February, 2016). *Constructed Wetlands to Treat Effluents from Metallurgy Industries in Santa Fe, Argentina*. *Water Technology and Sciences (in Spanish)*, 7(1), 5-16.

The use of constructed wetlands in Argentina to treat effluents is still limited, even though ideal conditions exist for their implementation (large availability of low-cost marginal land, temperate climate with mild winters and large availability of macrophytes that are adapted to the climate). The objective of this work was to evaluate the efficiency of two constructed wetlands (CW1 and CW2) to treat effluents from metallurgy industries and determine whether the sediments or plants retain the pollutants. This knowledge is key to correctly managing the wetland. Both wetlands treated sewage along with industrial waste containing metals. Since the volumes to be treated and the chemical composition of the effluents were different, the constructed wetlands presented distinct design characteristics. CW1 has been in operation for 12 years and CW2 for 5 years. Both function efficiently, with satisfactory removal efficiencies for SRP, total phosphorus, nitrogen species, COD, BOD, sulfate and metals. *Typha domingensis* (cattail), the dominant species in both cases, had a high capacity to retain metals, especially by its root zone, which demonstrates its phytostabilization capacity. The concentration of metals and phosphorus increased in the sediment in the inlet area, in chemically stable fractions which are not released into the water if the environmental conditions are maintained. *Typha domingensis* detritus accumulated high concentrations of metals and can be easily removed for final disposal.

Keywords: Effluents, depuration, metals, sediment, macrophytes, wetlands, Argentina.

altas concentraciones de metales. Estos detritos pueden ser removidos con facilidad para su disposición final.

Palabras clave: efluentes, depuración, metales, sedimento, macrófitas, humedales, Argentina.

Recibido: 08/04/2015

Aceptado: 18/08/2015

Introducción

Los humedales naturales se han utilizado como receptores de aguas residuales desde la antigüedad. El siglo XX trajo el desarrollo de humedales construidos por el hombre, diseñados para optimar los procesos que se producen de manera natural en la vegetación del humedal, el sedimento o sustrato, y los microorganismos asociados, con el fin de mejorar la eficiencia del sistema en la depuración de agua. Esta tecnología comenzó a usarse en la década de 1970 y debido a su eficiencia, bajo costo de instalación y mantenimiento, su empleo se ha incrementado desde entonces. Los humedales construidos han sido ampliamente estudiados (Maine, Suñé, Hadad, Sánchez, & Bonetto, 2006, 2007; Maine, Hadad, Sánchez, Caffaratti, & Bonetto, 2009; Kadlec & Wallace, 2009; Vymazal, 2011; Zhang *et al.*, 2014). Sin embargo, la mayoría de las investigaciones se han hecho para la depuración de efluentes domiciliarios para pequeñas comunidades, viviendas unifamiliares y hoteles, así como para aguas de escorrentía, donde los contaminantes a eliminar son fósforo (P) y nitrógeno (N). Hay cientos de estos humedales funcionando, en especial en países como Alemania, Francia, Reino Unido, España, Italia, Dinamarca, Australia y Estados Unidos. En Latinoamérica, en países como México, Colombia, Perú y Bolivia, tal tecnología ha encontrado una importante implementación para depuración de efluentes sanitarios de pequeños poblados, complejos turísticos, campus universitarios, etc. (García, Paredes, & Cubillos, 2013; Rivas-Hernández, Barceló-Quintal, & Moeller-Chávez, 2014). En Argentina, el uso de humedales construidos para tratamiento de efluentes es aún limitado, a pesar de que las

condiciones para su implementación son ideales (gran disponibilidad de terrenos marginales de bajo costo, clima templado con inviernos poco rigurosos y suma disponibilidad de macrófitas adaptadas al clima).

De acuerdo con la experiencia de diferentes especialistas expuestas en las últimas conferencias internacionales de humedales construidos, en Argentina, como en otros países de América latina, existen empresas que se dedican a la construcción de humedales sin el estudio previo necesario y sin monitoreos posteriores para su control y optimación. Esto trae como consecuencia un funcionamiento inadecuado de los sistemas o que queden fuera de operación, generando la idea de que dicha tecnología no es eficiente. Por esto es importante llevar a cabo estudios previos específicos para cada caso y monitoreos de los sistemas a lo largo del tiempo; no sólo para comprender los mecanismos de depuración sino también para optimar el funcionamiento del sistema.

Los humedales funcionan de manera eficiente también para tratar efluentes industriales (Dunbabin & Bowmer, 1992; Chen, Kao, Yeh, Chien, & Chao, 2006; Khan, Ahmad, Shah, Rehman, & Khaliq, 2009; Kadlec & Wallace, 2009). Dos industrias metalúrgicas de la zona en estudio realizan el tratamiento final de sus efluentes empleando humedales construidos. Como los volúmenes a tratar y la composición química de los efluentes es diferente, los humedales construidos presentan diferentes características de diseño. El objetivo de este trabajo fue comparar la eficiencia de los dos humedales construidos (HC1 y HC2) y determinar si los contaminantes son retenidos por el sedimento o por la plantas, conocimientos clave para llevar a cabo un correcto manejo de los humedales.

Metodología

Descripción de los humedales

Los dos humedales estudiados son de flujo superficial. Se construyeron para el tratamiento final de los efluentes de dos industrias metalúrgicas. Tanto en el HC1 como el HC2, el efluente sanitario de las industrias se trata junto con el efluente industrial. Antes de ingresar a los humedales, ambos efluentes reciben tratamiento primario previo. En trabajos en invernadero, se corroboró la hipótesis de que el enriquecimiento del efluente con nutrientes podría mejorar la tolerancia de las plantas a los metales (Hadad, Maine, Natale, & Bonetto, 2007), por lo que se decidió tratar en ambas industrias el efluente sanitario junto con el efluente industrial.

El HC1 está en operación desde hace 12 años, sus dimensiones son 50 m de largo por 40 m de ancho y 0.3-0.6 m de profundidad. Un tabique central obliga al efluente a recorrer el doble de distancia, logrando una relación largo:ancho de 5:1, que favorece la hidráulica del sistema. Se impermeabilizó con seis capas de bentonita compactada (lográndose una conductividad hidráulica de 10^{-7} m/s). Sobre la misma se colocó 1 m de tierra, donde se arraigaron las plantas. Inicialmente, se trasplantaron varias especies comunes de la zona, siendo *Eichhornia crassipes* y *Typha domingensis* las de mayor cobertura. Se tratan 100 000 l/día (efluente industrial de alto pH y salinidad, que contiene Fe, Cr, Ni y Zn con el efluente sanitario). El tiempo de residencia es entre 7 y 12 días. Después de atravesar el humedal, el efluente es conducido por un canal hacia una laguna de 1.5 ha, localizada en el mismo predio (figura 1).

El HC2 se encuentra en operación desde hace cinco años, sus dimensiones son 7 m x 20 m y 0.5 m de profundidad (relación largo:ancho 3:1). Se impermeabilizó con una geomembrana de polietileno de alta densidad (PAD) de 1.5 mm de espesor. Sobre la misma se colocó una capa de tierra de aproximadamente 1.50 m, que sirve como sustrato de las plantas enraizadas. De acuerdo con la experiencia con el HC1, la



Figura 1. Fotografía de satélite donde se observa el humedal construido 1 (HC1), la laguna (a) e instalaciones de la empresa (b).

especie seleccionada para este humedal fue *Typha domingensis*. Se trasplantaron ejemplares que crecen en la laguna existente en el predio de la empresa, lo que garantiza que las plantas se adapten al lugar. Las plantas se podaron a una altura aproximada de 30 cm, conservando los rizomas y se plantaron con una densidad de 3 plantas por m². Para favorecer el desarrollo de las plantas en la zona más profunda y aumentar el recorrido del efluente a través del humedal, se construyeron taludes de 0.50 m de ancho, transversales al sentido de circulación del agua, sobre los cuales se plantaron los vegetales. El nivel de agua sobre ellos es de 0.30 a 0.40 m. En las otras zonas, la profundidad se encuentra entre 0.5 y 0.7 m. El humedal funcionó con efluente sanitario (previo tratamiento primario), efluente pluvial y efluente del circuito de enfriamiento durante un año. Luego comenzó a volcarse además el efluente industrial. El efluente industrial (que proviene de los efluentes del baño de cromado) y el efluente sanitario reciben tratamiento primario y son conducidos junto con el efluente del circuito de enfriamiento y el desagüe pluvial a una cámara ecualizadora, para luego ingresar al humedal. El volumen diario que ingresa al humedal es de unos 10 m³. El tiempo de residencia mínimo es de siete días; al cabo de ese lapso, el efluente, ya depurado,

abandona el humedal por un canal de salida en forma de cascada, para volcar en una pileta de hormigón de 4 m x 2 m, con una profundidad de 40 cm. En este lugar se toman las muestras del efluente tratado para monitorear el sistema. El efluente tratado abandona la pileta a través de un salto de agua por rebase, llegando por un canal a una laguna adyacente en el mismo predio (figura 2).

Muestreos y determinaciones analíticas

Se realizaron cada mes muestreos del efluente, sedimentos y vegetales, en las zonas de entrada y salida de ambos humedales. Se determinó su eficiencia a partir de las concentraciones del efluente de entrada y salida.

Las determinaciones analíticas en agua se llevaron a cabo de acuerdo con APHA (1998). La conductividad del agua se midió con conductímetro YSI, modelo 33, y el pH con un pHmetro Orion. El oxígeno disuelto (OD) se midió utilizando un oxímetro Hanna HI 91-46. El fósforo Total (PT), fósforo reactivo soluble (PRS) y nitrito se determinaron mediante técnicas colorimétricas, utilizando un espectrofotómetro UV-VIS Perkin Elmer Lambda 20. La concentración de nitrato y amonio en agua se determinó por potenciometría, utilizando un electrodo Orion Ion plus 93-07 y Orion 9512 BN, respectivamente. La

determinación de demanda química de oxígeno (DQO) se realizó por el método de reflujó abierto y la demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅) por el test de cinco días. La determinación de alcalinidad y dureza se hizo por titulometría y la de sulfato por turbidimetría. Las determinaciones de Fe, Cr, Ni y Zn en agua se realizaron por espectrofotometría de absorción atómica (por llama o atomización electrotérmica, de acuerdo con la concentración de la muestra, Perkin Elmer AAnalyst 200).

En sedimentos y macrófitas (hojas y raíces) se determinaron las concentraciones de fósforo (P), y los metales cromo (Cr), níquel (Ni) y zinc (Zn). Las determinaciones se realizaron por espectrofotometría de absorción atómica, previa digestión con mezcla ácida de HCl:HNO₃:HClO₄ (5:3:2). En las mismas digestiones se determinó el PT mediante la técnica colorimétrica de Murphy y Riley (1962). Para evaluar la cantidad y forma química en la que estos contaminantes se acumulan en el sedimento, se realizó además el fraccionamiento químico de Cr, Ni y Zn, con base en el método de Tessier, Campbell y Bisson (1979). Este método se basa en sucesivas extracciones con soluciones ácidas, alcalinas o complejantes de forma secuencial, a fin de disolver las sales y óxidos, y extraer sus metales asociados.

Se utilizó el test T de a pares para comprobar si existía diferencia estadística entre las concentraciones de la entrada y la salida del humedal ($p < 0.05$).

Resultados y discusión

La figura 3a muestra la cobertura de las macrófitas en el HC1 desde que comenzó a funcionar. Como se observa, *Eichhornia crassipes* se desarrolló con rapidez y fue la dominante, llegando a cubrir alrededor de 80% de la superficie del agua durante dos años, pero luego su cobertura comenzó a bajar. En octubre de 2005, se disminuyó el nivel de agua del humedal y se agregaron taludes de sedimento perpendiculares al sentido de circulación de la corriente, para favorecer el desarrollo de la especie enraizada *Typha domingensis*. Desde entonces, la misma

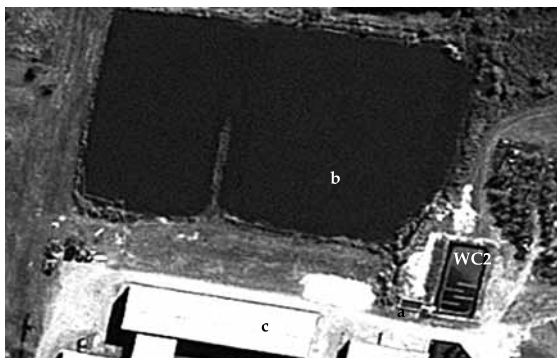


Figura 2. Fotografía de satélite donde se observa el humedal construido 2 (HC2), la pileta de salida (a), la laguna (b) e instalaciones de la empresa (c).

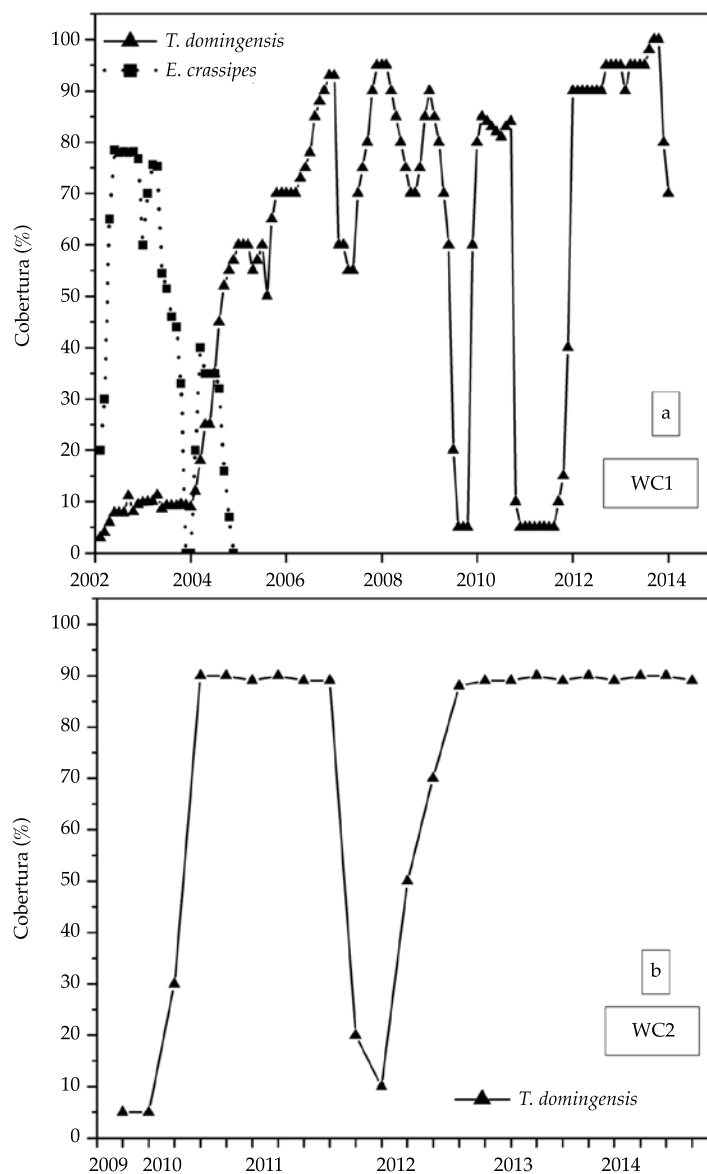


Figura 3. Cobertura vegetal registrada a lo largo de los periodos estudiados en los HC1 (a) y HC2 (b).

aumentó su cobertura, convirtiéndose en la dominante durante los últimos 10 años. Su cobertura media fue de 80%. Las mermas en su cobertura se deben a que son podadas de forma periódica para favorecer su crecimiento. Durante los años 2009 y 2011, se observa una marcada disminución de la cobertura debido a que las plantas del humedal sufrieron una depredación por carpinchos (*Hydrochoerus hy-*

drochaeris). El humedal se presentaba como una laguna con escasa vegetación, ya que la parte aérea de la vegetación había sido depredada por estos animales. Sin embargo, las raíces y rizomas de las plantas emergentes no habían sido dañadas (Maine et al., 2013), y las plantas se recuperaron luego de la colocación de un cerco perimetral que impidió el acceso de los animales al humedal.

La cobertura de *Typha domingensis* en el HC2 se muestra en la figura 3b. Puede observarse que la misma llegó a 90% después de unos pocos meses. La disminución de cobertura que puede apreciarse durante los primeros meses de 2012 se debió a un volcado accidental de efluente sin el adecuado tratamiento. Sin embargo, se registró una rápida recuperación de las plantas. Es de resaltar que el ambiente se preservó debido a que los contaminantes quedaron retenidos en el humedal, cumpliendo una de las funciones para las que se le construyó. Como se expuso, ambos humedales sufrieron disminuciones en su cobertura de plantas debido a diferentes eventos, pero pudieron recuperarse demostrando la robustez de estos sistemas.

Ambos humedales funcionaron de modo eficiente, presentando altos porcentajes de remoción de contaminantes, disminuyendo no

sólo los valores medios sino la variabilidad de los mismos, a pesar de la alta heterogeneidad del efluente de entrada (cuadros 1 y 2). Si bien el pH de ambos efluentes fue diferente a la entrada, los valores a la salida no fueron significativamente diferentes. El efluente presentó menores valores de OD y mayores valores de conductividad en el HC1 que en el HC2. En el HC1, las concentraciones de nitrato y nitrito disminuyeron de manera satisfactoria, mientras que el amonio, PRS y PT presentaron bajos porcentajes de remoción, probablemente debido a las bajas concentraciones de OD. Las condiciones aeróbicas favorecen la retención de P a los sedimentos. En cuanto al amonio, las bajas concentraciones de oxígeno desfavorecen el proceso de nitrificación. Mientras que en el HC2, el amonio presentó la mayor remoción, el nitrito aumentó a la salida del humedal, de-

Cuadro 1. Concentraciones medias de los parámetros medidos en el efluente de entrada y salida del HC1. (*) indica diferencia estadísticamente significativa entre el valor del parámetro medido antes y después de atravesar el humedal.

Parámetros	Entrada		Salida		% remoción
	Media	Rango	Media	Rango	
pH	10.8	10.4-11.5	8.3*	7.9-9.3	-
Temperatura	19.5	14-23.9	17.6	12.5-23	-
OD (mg l ⁻¹)	3.40	0-6.2	2.12*	0.3-5.2	-
Conductividad (umho/cm)	5 113.3	3 890-7 700	1 955.6*	1 400-2 500	-
Dureza (mg CaCO ₃ l ⁻¹)	219.6	92.3-305.2	81.3*	51.1-101.2	61.7
Alcalinidad	553.2	114.6-750.4	224.1*	156.8-332.3	36.5
SO ₄ ²⁻ (mg l ⁻¹)	1 872.9	991.4-2 316.1	626.4*	412.1-884.1	66.5
NO ₃ ⁻ (mg l ⁻¹)	50.6	15.4-98.2	9.9*	3.6-24.2	80.4
NO ₂ ⁻ (mg l ⁻¹)	2.221	0.258-6.22	0.352*	0.017-0.766	84.1
NH ₄ ⁺ (mg l ⁻¹)	0.88	0.154-2.67	0.77*	0.05-2.14	11.8
PRS (mg l ⁻¹)	0.030	0.005-0.079	0.026	0.005-0.334	13.3
PT (mg l ⁻¹)	0.396	0.064-1.38	0.309	0.129-0.696	22.0
Fe (mg l ⁻¹)	0.824	0.05-2.54	0.087*	0.05-0.230	89.4
Cr (mg l ⁻¹)	0.092	0.023-0.204	0.014*	0.002-0.033	84.7
Zn (mg l ⁻¹)	0.041	0.022-0.070	0.020*	0.015-0.050	51.2
Ni (mg l ⁻¹)	0.048	0.004-0.101	0.023*	0.004-0.082	69.5
DQO (mg l ⁻¹)	85.0	27.9-154.0	37.1*	13.9-42.9	74.6
DBO (mg l ⁻¹)	31.3	9.8-30.9	9.97*	3.0-20.1	73.2

Cuadro 2. Concentraciones medias de los parámetros medidos en el efluente de entrada y salida del HC2. (*) indica diferencia estadísticamente significativa entre el valor del parámetro medido antes y después de atravesar el humedal.

Parámetros	Entrada		Salida		% remoción
	Media	Rango	Media	Rango	
pH	7.9	7.4-8.3	8.0	8.0-8.1	-
Temperatura	22	19-23	16	15-18	-
Oxígeno (mg l ⁻¹)	6.0	3.2-7.4	6.4	4.2-7.8	-
Conductividad (umho/cm)	3 213.0	975-10 060	1 203.6*	1 058-1 358	-
Dureza (mg CaCO ₃ l ⁻¹)	90.5	76.8-120.0	65.2*	48-88.8	36.9
Alcalinidad	690.0	101.7-1 647.0	283.0*	167.9-378.2	63.2
SO ₄ ²⁻ (mg l ⁻¹)	1 428.8	56.3-2 781	133.7*	75.3-181.3	90.6
NO ₃ ⁻ (mg l ⁻¹)	0.745	0.271-1.28	0.564*	0.158-1.084	24.4
NO ₂ ⁻ (mg l ⁻¹)	0.012	0.004-0.023	0.040*	0.030-0.053	-
NH ₄ ⁺ (mg l ⁻¹)	6.15	0.957-15.6	2.08*	0.722-3.89	66.1
PRS (mg l ⁻¹)	0.692	0.247-0.903	0.307*	0.291-0.350	58.1
PT (mg l ⁻¹)	0.889	0.642-1.322	0.425*	0.398-0.442	52.8
Fe (mg l ⁻¹)	0.350	0.151-0.561	0.110*	0.061-0.173	70.4
Cr (mg l ⁻¹)	0.310	0.012-1.45	0.022*	0.019-0.025	92.9
Zn (mg l ⁻¹)	0.072	0.006-0.145	0.031*	0.003-0.067	51.7
Ni (mg l ⁻¹)	0.018	0.003-0.082	0.004*	0.004-0.004	77.5
DQO (mg l ⁻¹)	57.1	21.3-160	12.4*	< 6-27	78.2
DBO (mg l ⁻¹)	45.3	10.2-55.5	8.6*	3.2- 17.6	82.5

bido al proceso de nitrificación en condiciones aeróbicas. Sin embargo, es de destacar que las concentraciones de nitrito medidas son bajas y se encuentran dentro de los valores exigidos por la legislación vigente (Ley 11220/94, Resolución 1089, Provincia de Santa Fe, Argentina). En general, en sistemas acuáticos, el amonio es removido por sedimentación, nitrificación, absorción por las plantas o volatilización. Por otra parte, la disminución de NO₃⁻ se debe de modo fundamental al proceso de desnitrificación y absorción por las plantas (Saunders & Kalff, 2001). Este proceso necesita energía, la cual se obtiene de la oxidación de la materia orgánica presente en las zonas anaeróbicas del sedimento. Las macrófitas pueden mejorar las condiciones de desnitrificación, pues suministran C orgánico, el cual puede ser usado de manera directa por las bacterias desnitrificantes o estimular la desni-

trificación de forma indirecta, contribuyendo a disminuir el potencial redox (Weisner, Eriksson, Granéli, & Leonardson, 1994). DQO y DBO mostraron valores significativamente menores a la salida que a la entrada del humedal. Se observó además una importante disminución de sulfato, que es utilizado en los tratamientos primarios, por lo que ingresa a los humedales en altas concentraciones. En el efluente de entrada, las concentraciones de Cr y Zn fueron significativamente más altas en el HC2, y la de Fe y Ni en el HC1. En ambos humedales, la remoción de estos metales fue satisfactoria.

Typha domingensis fue eficiente en la retención de metales, en especial en su zona radicular, lo que demuestra su capacidad de fitoestabilización (cuadro 3). Esto es deseable, pues los metales quedan inmovilizados en el sedimento de los humedales. Las concentraciones de metales y

Cuadro 3. Concentración de P, Cr, Ni y Zn en tejidos de *Typha domingensis*. (*) indica diferencia estadísticamente significativa entre la concentración en los tejidos vegetales de la zona de entrada y la zona de salida.

HC1								
Muestra	Cr (mg g ⁻¹)		Ni (mg g ⁻¹)		Zn (mg g ⁻¹)		P (mg g ⁻¹)	
	Hojas	Raíces	Hojas	Raíces	Hojas	Raíces	Hojas	Raíces
Zona de entrada	0.023*	0.356*	0.014*	0.199*	0.034	0.090	2.24*	1.84*
Zona de salida	0.010	0.034	0.006	0.030	0.035	0.086	1.16	1.02

HC2								
Muestra	Cr (mg g ⁻¹)		Ni (mg g ⁻¹)		Zn (mg g ⁻¹)		P (mg g ⁻¹)	
	Hojas	Raíces	Hojas	Raíces	Hojas	Raíces	Hojas	Raíces
Zona de entrada	0.053*	0.764*	0.009	0.019	0.034*	0.199*	2.48*	1.87*
Zona de salida	0.033	0.195	0.007	0.013	0.014	0.054	1.76	1.29
Detritos (<i>T. domingensis</i>)	2.29		0.013		0.206		1.09	

P en tejidos fueron significativamente mayores en las plantas de la zona de entrada que en las de salida en ambos humedales, debido a que el efluente se va depurando a medida que circula. Tanto en la zona de entrada como en la de salida de HC2, la concentración de Cr en raíces de *Typha domingensis* presentó elevados valores. Esto se debió a que se produjo un volcado con altas concentraciones de Cr. En el HC1, a pesar del mayor tiempo de operación, las concentraciones de Cr en tejidos fueron significativamente menores.

La concentración de Ni en tejidos fue mayor en el HC1 debido a la presencia de este metal en el efluente tratado. Las concentraciones de Zn en las plantas de la entrada del HC2 mostraron mayores concentraciones que las del HC1, debido a que la concentración de Zn en el efluente fue mayor. Es importante resaltar que las macrófitas emergentes, además de acumular contaminantes en sus tejidos, influyen en los ciclos biogeoquímicos del sedimento a través de efectos en el potencial redox, debido a su capacidad para transportar oxígeno desde la raíz a la zona rizosférica (Barko, Gunnison, & Carpenter, 1991; Sorrell & Boon, 1992). De manera cuantitativa, esta capa oxigenada puede visualizarse por el color rojo asociado con las formas oxidadas del hierro en la superficie de las raíces y el sedimento circundante.

En la zona de entrada del HC2 se acumularon detritos de *Typha domingensis*, en los que se encontraron altas concentraciones de metales retenidos. Estos detritos están conformados fundamentalmente por hojas secas que quedan luego del invierno, lo cual es parte del ciclo anual de las macrófitas. Las macrófitas no sólo sorben contaminantes cuando están vivas. Schneider y Rubio (1999) demostraron a escala de laboratorio que la biomasa seca de tres macrófitas flotantes (*Potamogeton lucens*, *Salvinia herzogii* y *Eichhornia crassipes*) resultaron excelentes biosorbentes de metales pesados. Miretzky, Saralegui y Fernandez-Cirelli (2006) reportaron similares resultados cuando trabajaron con biomasa no viva de *Spirodela intermedia*, *Lemna minor* y *Pistia stratiotes* utilizando una solución multimetal (Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ y Zn²⁺). Esto sería una importante ventaja para el manejo de humedales construidos, porque cuando las plantas mueren, como su degradación es lenta (Hammerly, Leguizamon, Maine, & Schiver, 1989), siguen reteniendo metales dentro del humedal, tal como se determinó de forma experimental. Estos detritos pueden ser removidos con facilidad del humedal para su disposición final, en caso de que fuera necesario.

Si bien las plantas retienen metales en sus tejidos, teniendo en cuenta no sólo la concentra-

ción sino también la masa, el sedimento fue el principal acumulador tanto de P como de metales. La sorción por el sedimento es el principal mecanismo de acumulación de contaminantes a largo plazo (Machemer, Reynolds, Laudon, & Wildeman, 1993; Wood & Shelley, 1999; Maine et al., 2009). En ambos humedales, el sedimento de la zona de entrada presentó concentraciones de Cr, Ni, Zn y P significativamente mayores que el sedimento de la zona de salida (cuadro 4).

Las concentraciones de la zona de salida no mostraron diferencias significativas con las concentraciones medidas al inicio del estudio, lo cual indicaría que los contaminantes fueron retenidos por el sedimento de la zona de entrada. Las concentraciones de Cr del sedimento de la zona de entrada de ambos humedales no mostraron diferencias significativas, a pesar del distinto tiempo de operación. El Ni se acumuló a la entrada del HC1, lo que no se observó en el sedimento del HC2, debido a que el efluente no contiene Ni. En el caso del Zn, el HC1 mostró las mayores concentraciones tanto en el sedimento de la zona de entrada como en el de

salida. Sin embargo, el sedimento puede liberar los contaminantes si las condiciones ambientales cambian (Boström, Ahlgren, & Bell, 1985). A fin de determinar la perdurabilidad de la retención de contaminantes en los sedimentos de los humedales, se realizó una extracción secuencial que permite evaluar a qué compuestos químicos del sedimento se encuentran retenidos los contaminantes. En ambos humedales el Cr se acumuló en forma significativamente superior en la fracción de óxidos de Fe-Mn y en la materia orgánica (cuadro 5).

La materia orgánica tiene la capacidad de complejar y adsorber cationes debido a la presencia de grupos negativamente cargados (Laveuf & Cornu, 2009). El bajo Eh reduce el Cr(VI) a Cr(III), el cual precipita como Cr(OH)₃ (mayormente Cr(OH)₃) (Guo, Delaune, & Patrick, 1997) o coprecipita con óxidos de Fe y Mn. La baja concentración de Ni en las distintas fracciones del sedimento del HC2 corrobora las bajas concentraciones de este metal en el efluente, indicando que no hubo acumulación en sedimento.

Cuadro 4. Concentración de P, Cr, Ni y Zn en sedimentos al final del periodo estudiado. (*) indica diferencia estadísticamente significativa entre la concentración en sedimento respecto a los valores iniciales.

Muestra	HC1				HC2			
	Cr (mg g ⁻¹)	Ni (mg g ⁻¹)	Zn (mg g ⁻¹)	P (mg g ⁻¹)	Cr (mg g ⁻¹)	Ni (mg g ⁻¹)	Zn (mg g ⁻¹)	P (mg g ⁻¹)
Zona de entrada	0.811*	0.453*	0.096*	0.896*	0.865*	0.017	0.056*	0.496*
Zona de salida	0.057	0.060	0.063	0.379	0.026	0.011	0.025	0.388
Inicial	0.038	0.028	0.060	0.378	0.016	0.011	0.024	0.392

Cuadro 5. Fraccionamiento de Cr, Ni y Zn realizado en sedimentos al final del periodo estudiado en el HC1 y el HC2.

Fracción		Intercambiable	Unido a carbonato	Unido a óxidos de Fe-Mn	Unido a materia orgánica	Residual
Cr	HC1	0.003	0.034	0.285	0.280	0.209
	HC2	0.008	0.024	0.509	0.314	0.011
Ni	HC1	0.032	0.134	0.120	0.072	0.117
	HC2	0.0004	0.004	0.004	0.005	0.003
Zn	HC1	0.002	0.039	0.022	0.011	0.022
	HC2	0.001	0.014	0.018	0.004	0.019

El Ni en el HC1, al igual que el Zn en ambos humedales, se acumularon en forma significativamente superior unidos a carbonatos, unidos a óxidos de Fe-Mn y en la fracción residual. La precipitación de carbonato está termodinámicamente favorecida, y el Ni y el Zn pueden coprecipitar con el mismo. Los óxidos de Fe-Mn representan sumideros de metales pesados. La fracción residual significa formas litogénicas de unión fuerte de los metales, como en las estructuras cristalinas de las arcillas (Di Luca et al., 2011).

La secuencia de la extracción puede verse como una escala inversa de disponibilidad relativa de los metales. La fracción intercambiable de los tres metales, que es la más lábil y biodisponible, presentó en todos los casos una concentración significativamente menor a las demás. Por otra parte, es poco probable que los metales puedan liberarse al agua de las otras dos fracciones más lábiles (unidas a carbonatos y a óxidos de Fe-Mn), pues los efluentes proveen las condiciones (alto pH, alcalinidad, Fe, Ca y concentraciones iónicas) para que el sedimento continúe reteniendo Cr, Ni y Zn.

Conclusiones

En ambos HCs, las eficiencias de remoción de contaminantes fueron satisfactorias, ya que los HCs disminuyeron no sólo el valor medio, permitiendo cumplir con la ley 11220/94 de la Provincia de Santa Fe, Argentina, sino también la variabilidad de la concentración de los contaminantes de los efluentes, a pesar de la alta heterogeneidad del efluente de entrada.

Los metales y el P fueron removidos eficientemente en ambos humedales, quedando retenidos en la zona de entrada tanto en sedimento como en tejido vegetal.

Typha domingensis fue tolerante a los efluentes y eficiente en la retención de metales.

Los detritos de *Typha domingensis* acumularon altas concentraciones de metales. Estos detritos pueden ser removidos con facilidad para su disposición final.

Los humedales estudiados serían altamente eficientes en cuanto a la retención de los tres

metales, pues se encuentran unidos a fracciones que no los liberarán al agua mientras las condiciones químicas y ambientales del sistema se mantengan.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (Conicet), al Proyecto CAI+D de la Universidad Nacional del Litoral (UNL), y a la Agencia de Promoción Científica y Tecnológica, por proveer los fondos necesarios para poder realizar este trabajo.

Referencias

- APHA (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (pp. 1268). New York: American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation.
- Barko, J. W., Gunnison, D., & Carpenter, S. R. (1991). Sediment Interactions with Submersed Macrophyte Growth and Community Dynamics. *Aquat. Bot.*, 41, 41-65.
- Boström, B., Ahlgren, L., & Bell, R. (1985). Internal Nutrient Loading in a Eutrophic Lake, Reflected in Seasonal Variations of Some Sediment Parameters. *Verhandlungen*, 44(22), 3335-3339.
- Chen, T. Y., Kao, C. M., Yeh, T. Y., Chien, H. Y., & Chao, A. C. (2006). Application of a Constructed Wetland for Industrial Wastewater Treatment: A Pilot-Scale Study. *Chemosphere*, 64, 497-502.
- Di Luca, G. A., Maine, M. A., Mufarrije, M. M., Hadad, H. R., Sánchez, G. C., & Bonetto, C. A. (2011). Metal Retention and Distribution in the Sediment of a Constructed Wetland for Industrial Wastewater Treatment. *Ecol. Eng.*, 37, 1267-1275.
- Dunbabin, J., & Bowmer, K. (1992). Potential Use of Constructed Wetlands for Treatment of Industrial Wastewaters. *Containing Metals. Sci. Tot. Environ.*, 111, 151-168.
- García, J. A., Paredes, D., & Cubillos, J. A. (2013). Effect of Plants and the Combination of Wetland Treatment Type Systems on Pathogen Removal in Tropical Climate Conditions. *Ecol. Eng.*, 58(6), 57-62.
- Guo, T., Delaune, R., & Patrick, W. (1997). The Effect of Sediment Redox Chemistry on Solubility/Chemically Active Forms of Selected Metals in Bottom Sediment Receiving Produced Water Discharge. *Spill. Sci. Technol.*, 4, 165-175.
- Hadad, H. R., Maine, M. A., Natale, G. S., & Bonetto, C. (2007). The Effect of Nutrient Addition on Metal Tolerance in *Salvinia herzogii*. *Ecol. Eng.*, 31(2), 122-131.

- Hammerly, J., Leguizamon, M., Maine, M. A. & Schiver, D. (1989). Decomposition Rate of Plant Material in the Parana Medio River (Argentina). *Hydrobiologia*, 183, 179-184.
- Kadlec, R. H., & Wallace, S. D. (2009). *Treatment Wetlands* (2nd. ed.). Boca Raton, Florida: RC Press.
- Khan, S., Ahmad, I., Shah, M. T., Rehman, S. & Khaliq, A. (2009). Use of a Constructed Wetland for the Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewater. *J. Environ. Manag.*, 90, 3451-3457.
- Laveuf, C., & Cornu, S. (2009). A Review on Potentiality of Rare Earth Elements to Trace Pedogenetic Processes. *Geoderma*, 154, 1-12.
- Machemer, S., Reynolds, J., Laudon, L., & Wildeman, T. (1993). Balance of S in a Constructed Wetland Built to Treat Acid Mine Drainage, Idaho Springs, Colorado, USA. *Appl. Geochem.*, 8, 587-603.
- Maine, M. A., Suñé, N., Hadad, H. R., Sánchez, G., & Bonetto, C. (2006). Nutrient and Metal Removal in a Constructed Wetland for Waste-Water Treatment from a Metallurgic Industry. *Ecol. Eng.*, 26, 341-347.
- Maine, M. A., Suñé, N., Hadad, H. R., Sánchez, G., & Bonetto, C. (2007). Removal Efficiency of a Constructed Wetland for Wastewater Treatment According to Vegetation Dominance. *Chemosphere*, 68, 1105-1113.
- Maine, M.A., Hadad, H. R., Sánchez, G., Caffaratti, S., & Bonetto, C. (2009). Influence of Vegetation on the Removal of Heavy Metals and Nutrients in a Constructed Wetland. *J. Environ. Manag.*, 90, 355-363.
- Maine, M. A., Hadad, H. R., Sánchez, G. C., Mufarrije, M. M., Di Luca, G. A., Caffaratti, S. E., & Pedro, M. C. (2013). Sustainability of a Constructed Wetland Faced with a Depredation Event. *J. Environ. Manag.*, 128, 1-6.
- Miretzky, P., Saralegui, A., & Fernandez-Cirelli, A. (2006). Simultaneous Heavy Metal Removal Mechanism by Dead Macrophytes. *Chemosphere*, 66(2), 247-254.
- Murphy, J., & Riley, J. (1962). A Modified Single Solution Method for Determination of Phosphate in Natural Waters. *Anal. Chim. Acta.*, 27, 31-36.
- Rivas-Hernández, A., Barceló-Quintal, I. D., & Moeller-Chávez, G. E. (2014). Importancia de las constantes cinéticas para el diseño de humedales de tratamiento bajo una condición climática en México (147-151 pp.). En A. Rivas-Hernández, & D. Paredes-Cuervo (Eds.). *Sistemas de humedales para el manejo, tratamiento y mejoramiento de la calidad del agua. Memorias de la Segunda Conferencia Panamericana en Sistemas de Humedales para el Manejo, Tratamiento y Mejoramiento de la Calidad del Agua*, Morelia, Michoacán, México.
- Saunders, D. L., & Kalf, J. (2001). Nitrogen Retention in Wetlands, Lakes and Rivers. *Hydrobiologia*, 443(1), 205-212.
- Schneider, I., & Rubio, J. (1999). Sorption of Heavy Metal Ions by the Nonliving Biomass of Freshwater Macrophytes. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 2213-2217.
- Sorrell, B. K., & Boon, P. L. (1992). Biogeochemistry of Billabong Sediments II. Seasonal Variations in Methane Production. *Freshwater Biol.*, 27, 435-445.
- Tessier, A., Campbell, P., & Bisson, M. (1979). Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Anal. Chem.*, 51(7), 844-851.
- Vymazal, J. (2011). Constructed Wetlands for wastewater Treatment: Five Decades of Experience. *Environ. Sci. Technol.*, 45, 61-69.
- Weisner, S., Eriksson, P., Granéli, W., & Leonardson, L. (1994). Influence of Macrophytes on Nitrate Removal in Wetlands. *Ambio*, 23(6), 363-366.
- Wood, T., & Shelley, M.A. (1999). Dynamic Model of Bioavailability of Metals in Constructed Wetland Sediments. *Ecol. Eng.*, 12, 231-252.
- Zhang, D. Q., Jinadasa, K. B., Richard, M. G., Liu, Y., Ng, W. J., & Tan, S. K. (2014). Application of Constructed Wetlands for Wastewater Treatment in Developing Countries: A Review of Recent Developments (2000-2013). *J. Environ. Manag.*, 141, 116-131.

Dirección institucional de los autores

Dra. María Alejandra Maine

Universidad Nacional del Litoral
 Facultad de Ingeniería Química
 Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina
 Santiago del Estero 2829
 3000 Santa Fe, ARGENTINA
 Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (Conicet)
 Teléfono: +549 (0342) 4571 164, extensión 2515
 amaine@fiq.unl.edu.ar

M.C. Gabriela Cristina Sánchez

Universidad Nacional del Litoral
 Facultad de Ingeniería Química
 Santiago del Estero 2829
 3000 Santa Fe, ARGENTINA
 Teléfono: +549 (0342) 4571 164, extensión 2515
 gsanchez@fiq.unl.edu.ar

Dr. Hernán Ricardo Hadad

Universidad Nacional del Litoral
 Facultad de Ingeniería Química
 Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (Conicet)
 Santiago del Estero 2829
 3000 Santa Fe, ARGENTINA
 Teléfono: +549 (0342) 4571 164, extensión 2515
 hhadad@fiq.unl.edu.ar

M.C. Sandra Ester Caffaratti

Universidad Nacional del Litoral
Facultad de Ingeniería Química
Santiago del Estero 2829
3000 Santa Fe, ARGENTINA
Teléfono: +549 (0342) 4571 164, extensión 2515
cafarati@fiq.unl.edu.ar

M.C. María del Carmen Pedro

Universidad Nacional del Litoral
Facultad de Ingeniería Química
Santiago del Estero 2829
3000 Santa Fe, ARGENTINA
Teléfono: +549 (0342) 4571 164, extensión 2515
maritapv@yahoo.com.ar
Dra. Gisela Alfonsina Di Luca

Universidad Nacional del Litoral
Facultad de Ingeniería Química
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y
Técnicas (Conicet)
Santiago del Estero 2829
3000 Santa Fe, ARGENTINA
Teléfono: +549 (0342) 4571 164, extensión 2515
gdiluca@fiq.unl.edu.ar

Dra. María de las Mercedes Mufarrege

Universidad Nacional del Litoral
Facultad de Ingeniería Química
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y
Técnicas (Conicet)
Santiago del Estero 2829
3000 Santa Fe, ARGENTINA
Teléfono: +549 (0342) 4571 164, extensión 2515
mmufarrege@fiq.unl.edu.ar