

Artículo de investigación

Fitorremediación de mercurio presente en aguas residuales provenientes de la industria minera

Phytoremediation of mercury in wastewater from the mining industry

María C. Domínguez*, Sara Gómez S.**, Alba N. Ardila A.***

* Tecnóloga en Química Industrial y de Laboratorio. Politécnico Colombiano Jaime Isaza Cadavid, Grupo de Investigación en Catálisis Ambiental y Energías Renovables (CAMER), mmaria_dominguez27102@elpoli.edu.co. Carrera 48, No. 7-151, Medellín-Colombia.

**Tecnóloga en Química Industrial y de Laboratorio. Politécnico Colombiano Jaime Isaza Cadavid, Grupo de Investigación en Catálisis Ambiental y Energías Renovables (CAMER), sara_gomez27102@elpoli.edu.co. Carrera 48, No. 7-151, Medellín-Colombia.

***Doctora en Ciencias Ingeniería Química. Politécnico Colombiano Jaime Isaza Cadavid, Grupo de Investigación en Catálisis Ambiental y Energías Renovables (CAMER). *anardila@elpoli.edu.co. Carrera 48, No. 7-151, Medellín-Colombia.

Resumen

La minería es una actividad industrial muy importante, pero contamina el medio ambiente debido a las descargas de sus aguas residuales conteniendo metales pesados tóxicos como el mercurio, el cual contamina agua, suelo y flora animal y vegetal. Por lo tanto, hay una necesidad de minimizar o remover este metal pesado de los efluentes de las minas. Una tecnología ecológica y sostenible para la eliminación de metales pesados tóxicos es la fitorremediación. El objetivo de esta investigación es evaluar el desempeño del buchón de agua (*Eichhornia crassipes*) en un humedal de flujo sub-superficial para la fitorremediación de un efluente real contaminado con mercurio. El estudio se realizó en dos fases: i) trasplante y adaptación de las plantas durante 24 días y ii) fitorremediación del efluente durante 7 meses. Las plantas respondieron positivamente al periodo de adaptación. La concentración inicial de mercurio en el efluente fue 0.325 mg/L, este valor supera el límite máximo permisible (0.002 mg/L) establecido por la normatividad colombiana para las descargas de aguas residuales de la industria minera a cuerpos de aguas superficiales, no obstante, las plantas removieron efectivamente hasta un 71% del mercurio presente en el agua residual. La mayor cantidad de Hg se removió en el primer mes, pero no fue posible reducirlo a los niveles estándares establecidos para el agua potable, sin embargo, considerando la alta eficiencia de remoción de esta macrófita acuática, estas plantas pueden ser recomendadas para la remoción de mercurio en una etapa inicial de remediación de un cuerpo de agua.

Palabras clave: Efluentes de minería, fitorremediación, mercurio, metales pesados tóxicos, *Eichhornia crassipes*.

Abstract

Mining is an industry activity very important but pollutes the environment through exposure to its wastewater containing toxic heavy metals like mercury, which contaminates the water, soil, and the animal and plant wildlife. Therefore, there is a need to minimize or remove this heavy metal from the mine effluents. One eco-friendly and sustainable technology of toxic heavy metal removal is phytoremediation. The objective of this research is to evaluate the performance of the aquatic macrophyte water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) in a constructed wetland with subsurface flow for phytoremediation of a real mining wastewater containing mercury. The study was done in two phases: i) transplant and acclimatization of the plants which lasted 24 days, and ii) phytoremediation of mining effluent about 7 months. The plants responded positively to environment. Moreover, mercury initial concentration for contaminated effluent was 0.325 mg/L. This value is high enough to exceed the permissible limit (0.002 mg/L) stipulated by Colombian legislation for discharge of meaning wastewater into surface water, however, the plants effectively removed up to 71% of Hg from the contaminated water. Most of the mercury removal occurred during the first month. It was not possible further Hg reductions to drinking water standards (0.001 mg/L), however, considering the high removal efficiencies of Hg by these aquatic macrophytes, these plants can be recommended for fast removal of mercury in the initial stage of water body remediation.

Keywords: Mercury, toxic heavy metal, mine effluents, phytoremediation, *Eichhornia crassipes*.

Recibido: 10/07/2016

Revisado: 22/09/2016

Aceptado: 01/12/2016

Correspondencia de autor:

jtorges3@unicartagena.edu.co

© 2016 Universidad La Gran Colombia. Este es un artículo de acceso abierto, distribuido bajo los términos de la licencia Creative Commons Attribution License, que permite el uso ilimitado, distribución y reproducción en cualquier medio, siempre que el autor original y la fuente se acrediten.

Cómo citar:

Dominguez, M.C., Gómez, S. & Ardila, A.N. (2016) fitorremediación de mercurio presente en aguas residuales provenientes de la industria minera. *UGCiencia*, 22 227-237.



Introducción

El crecimiento continuo en la demanda de bienes producidos por las industrias químicas ha generado la acumulación de metales pesados tanto en suelos como en aguas. Un caso específico es la industria minera, la contaminación ambiental debido a actividades mineras ocurre principalmente por la deposición del mercurio metálico emitido durante el proceso de descomposición de la amalgama y fundición de oro. El mercurio también contamina cuerpos de agua y suelos después de la descarga de agua utilizada para lavar los residuos de amalgama, los cuales pueden contener hasta 450 mg de Hg residual por kg, mientras que la concentración de Hg en aguas residuales varía entre 0.5 a 3.0 mg de Hg por kilogramo de material suspendido (Moreno, Anderson, Stewart, y Robinson, 2008).

El mercurio es un contaminante persistente y tóxico, que se acumula fácilmente en todos los sistemas vivos (Malakahmad, Hasani, Eisakhani, e Isa, 2011). Los principales efectos por envenenamiento de mercurio son trastornos neurológicos y renales, así como el deterioro de la función pulmonar (Pepi et al., 2011). Aunque en los países desarrollados se ha prohibido el uso de mercurio metálico en la extracción del oro, mineros de todo el mundo continúan usándolo en dichos procesos a pequeña escala en las mineras artesanales (Malakahmad et al., 2011). Así, en los países en vía de desarrollo los procesos de extracción de oro en mineras artesanales pueden liberar al medio ambiente hasta 800 toneladas de Hg metálico por año. Esta cifra corresponde al 20 % de las emisiones globales de este metal provenientes de actividades antropogénicas (Stanley Arpa, Sakulas, Harakuwe y Timi., 2013).

La contaminación por mercurio es un problema mundial, debido a su amplia distribución en la naturaleza y su toxicidad para todas las formas de vida, desde las bacterias hasta los eucariotes superiores como plantas y animales. Particularmente, la extracción de oro, es la principal actividad de extracción de minerales en el departamento de Antioquia, ubicándose principalmente en la cuenca del río Nus, entre las veredas de Sofía (Yolombo) y Efe Gómez (San Roque). En la extracción artesanal comúnmente llamados Barequeros y Matraqueros llevada a cabo con una batea y un cajón, afecta la intervención de los cauces de los ríos y la contaminación de estos por residuos sólidos. El impacto generado por este tipo de minería en Antioquia ha venido presentando problemas

cada vez más serios al medio ambiente, los efectos se han visto reflejados con el deterioro de bosques, disminución de los cauces del río Nus por el vertimiento de agua residual, el cambio en la dinámica del suelo y efectos en el aire generado por partículas suspendidas como las de mercurio (Najera, Solano y López, 2011). Se calcula que por cada kg de oro extraído se pueden arrojar hasta 5 kg de mercurio al ambiente (Machado, Hernán, Henao y Marín, 2010).

Se han estudiado diferentes tratamientos fisicoquímicos convencionales para la remoción de mercurio presente en aguas y suelos (Takeuchi Negishi, Maeda, Kamimura y Sugio, 2003), los cuales incluyen precipitación química, intercambio iónico, adsorción, filtración por membranas, coagulación floculación, oxidación con H_2O_2/O_3 , flotación, precipitación química o electroquímica, lodos activados y ósmosis inversa, entre otros. Sin embargo, muchos de estos métodos tienen alto costo y problemas de disposición espacial en el momento de aplicarlos a gran escala. Además, estas técnicas son a menudo ineficaces y costosas, especialmente cuando las concentraciones están en el orden de 1-100 mg/L (Olguín y Sánchez, 2012; Wagner-Dobler, Von, Timmis y Deckwel., 2000).

Tecnologías más eficientes y menos costosas son requeridas para reducir los metales pesados como el mercurio a niveles ambientalmente aceptables. De acuerdo con Gzásó (2001) las técnicas para la eliminación de metales tóxicos (por ejemplo, intercambio iónico, precipitación electroquímica) no son efectivas, especialmente cuando la concentración de los metales está por debajo de 100 mg/L (Green-Ruiz, 2006).

La fitorremediación es una tecnología sustentable que se basa en el uso de plantas para reducir *in-situ* la concentración de contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en suelos, sedimentos, agua y aire, a partir de procesos bioquímicos realizados por las plantas y microorganismos asociados a un sistema de raíces que conducen a la reducción, mineralización, degradación, volatilización y estabilización de diversos tipos de contaminantes (Stanley et al., 2013). La fitorremediación implica la utilización de plantas acuáticas ya sean flotantes o sumergidas para retirar contaminantes de la solución, principalmente mediante su sistema de raíces y en algunos casos hojas y tallos (Olguín y Sánchez, 2012).

Entre las ventajas de esta tecnología no convencional se destacan: proceso sustentable, eficiente para tratar

diferentes tipos de contaminantes *in situ*, aplicable a ambientes con concentraciones bajas de contaminantes, es de bajo costo, no requiere personal especializado para su manejo, ni consumo de energía, no produce contaminantes secundarios, tiene versatilidad potencial para tratar una gama diversa de materiales peligrosos, secundarios y se pueden reciclar recursos (agua, biomasa, metales), además, es estéticamente agradable. En especial estudios de fitorremediación de Hg mediante el uso de humedales han mostrado ser eficientes (Fortunato, Crespo y Reis, 2005; Teles Rodrigues, Silva y Araújo, 2014; Zheng, Gu, Zhou y Li, 2013).

Plantas como helechos hiperacumuladores de arsénico, (*Pteris vittata*, *Pteris cretica*), mostaza india (*Brassica juncea*), girasol (*Helianthus annuus*) y buchón de agua (*Eichornia crassipes*) pueden remover As, Cu, Pb, Ni, Zn, Cr, Cd, Pu, U, y Hg, de soluciones acuosas mediante el proceso de fitorremediación (Marchand Mench, Jacob y Otte, 2010).

El buchón de agua se adapta fácilmente a diferentes regiones tropicales y subtropicales del mundo, entre ellas Colombia. Es una especie de libre flotación y de amplia distribución. Tiene un rápido crecimiento que permite una producción de biomasa que supera significativamente el rendimiento de cultivos agrícolas (Ibrahim Ammar, Soylyak y Ibrahim, 2012; Rezanía et al., 2015). Además, esta especie puede capturar diferentes metales pesados y por lo tanto, es una especie ecológicamente eficiente (Rezanía et al., 2015; UNEP, 2013). El buchón de agua no es solamente capaz de absorber metales pesados sino también puede tolerar la toxicidad mediante la conversión de estados tóxicos químicamente activos a estados no tóxicos químicamente inactivos (Newete, Erasmus, Weiersbye, y Byrne, 2014; Rezanía et al., 2015; Smolyakov, 2012).

En esta investigación se presentan los resultados obtenidos en la implementación de un humedal sub-superficial, usando la macrófita buchón de agua para la fitorremediación del mercurio presente en aguas residuales provenientes de una mina artesanal ubicada en la vereda Faldas del Nus, Municipio de Cisneros, Antioquia.

Materiales y métodos

Jornada de muestreo y aforo

Inicialmente se realizaron tres visitas al lugar objeto de estudio (mina artesanal ubicada en la Vereda Faldas del Nus, Municipio de Cisneros, Antioquia) con una frecuencia mensual. En la primera visita se hizo una caracterización general del lugar y se seleccionaron los puntos para la toma de las muestras de agua en la zona afectada (muestra problema) y en la zona no afectada (muestra patrón). Esta última se eligió aproximadamente 1 km aguas hacia arriba antes de llegar a la zona afectada.

Para recolectar las muestras de agua se realizaron dos jornadas de aforo, cada una con su respectivo plan de muestreo, esto con el fin de obtener muestras representativas, las cuales fueron conservadas y vigiladas de manera adecuada para garantizar la integridad y la cadena de custodia de las mismas. El primer muestreo se llevó a cabo en la segunda visita y el segundo en la tercera. En cada uno se recolectaron dos muestras integradas de agua (patrón y problema); cada una formada por cuatro submuestras puntuales, tomadas simultáneamente en diferentes puntos para obtener un volumen total de 4 litros por muestra.

El caudal promedio del agua residual se midió por el método de canal abierto, según lo establecido en el Instructivo para la Toma de Muestras de Aguas Residuales del Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales del Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial de la República de Colombia. Esto debido a que el lugar del muestreo correspondía a una sanja, para lo cual, primero se determinó el área de la sección transversal de la salida del vertimiento y posteriormente, se midió la velocidad superficial del vertimiento utilizando un elemento que flotará a lo largo del canal (método flotador).

Las muestras se tomaron con base a las normas establecidas en la Resolución No. 4305 del 01 de agosto de 2001 de la Corporación Autónoma Regional del Centro de Antioquia, en la cual se establece el protocolo para la toma y preservación de muestras de agua. Cada muestra se identificó con la información necesaria, se rotuló como patrón o problema y se llevó al laboratorio para su respectivo análisis.

Medición de parámetros fisicoquímicos

En la tabla 1 se relacionan los parámetros fisicoquímicos evaluados y el método utilizado para su medición, de los cuales el oxígeno disuelto, la temperatura, el pH, el color aparente, la turbiedad y la conductividad se midieron *in situ*, el resto de parámetros se analizaron *ex situ* en un laboratorio acreditado de la ciudad de Medellín, siguiendo las normas de la APHA, AWWA y WEF para el análisis de aguas superficiales y aguas residuales.

Tabla 1. Parámetros fisicoquímicos evaluados y método aplicado

Parámetro	Unidades	Método
Temperatura	°C	AWWA-4500H ⁺
Oxígeno Disuelto	mg O ₂ /L	AWWA-500OC
Demanda Química de Oxígeno	mg O ₂ /L	AWWA-5220D
Demanda Bioquímica de Oxígeno	mg O ₂ /L	AWWA-5210B
Carbono Orgánico Total	mg O ₂ /L	AWWA-5310B
Sólidos Totales	mg/L	A W W A - 540B
Mercurio	mg/L	AWWA-3112 B
Color aparente	UC	A W W A - 2120
pH	U de pH	A W W A - 4500H ⁺
Conductividad	μS/cm	AWWA-2510B
Turbiedad	UNT	AWWA-2130B
Nitrógeno Total	mg/L	AWWA-4500-NH ₃

Los equipos usados para la medición de parámetros *in situ* fueron:

Color: Colorímetro Marca Hanna Modelo HI 93727, dotado con una celda de vidrio de 10 mL.

Turbiedad: Turbidímetro, Marca Hanna, Modelo LP 2000-11, dotado con una celda de vidrio de 10 mL.

Conductividad: Conductivímetro, Marca Hanna, dotado con un electrodo HI 76303, Modelo EC 214.

pH: Peachímetro Marca Thermo Scientific, OrionStar, Serie BI9092, dotado con un electrodo Orion 9272BN.

Oxígeno disuelto: Marca Hanna, Modelo HI 2400, dotado con una sonda HI 76407/2.

Todos los análisis se realizaron por triplicado y para cada variable se obtuvo un valor medio basado en los dos muestreos realizados. Como medidas de dispersión absoluta y relativa entre los dos muestreos efectuados se usaron la desviación estándar (S) y el coeficiente de variación relativa de Pearson (CV), respectivamente.

Para determinar el grado del impacto ambiental producido por la actividad minera se compararon los valores obtenidos para la muestra patrón con la muestra problema; y para establecer la efectividad del buchón de agua para la remoción del Hg, los valores obtenidos para la muestra problema se confrontaron con los obtenidos después del proceso de fitorremediación.

Características del humedal

El humedal de flujo sub-superficial, consistió de un tanque trapezoidal en acrílico de 1.0 m de largo, 0.4 m de base menor, 0.6 m de base mayor y 0.6 m de profundidad con una inclinación del 0.5% (Fig. 1). Estas dimensiones fueron determinadas con base en las recomendaciones que se establecen en el Manual para el Tratamiento de Aguas Residuales (EPA, 2000).

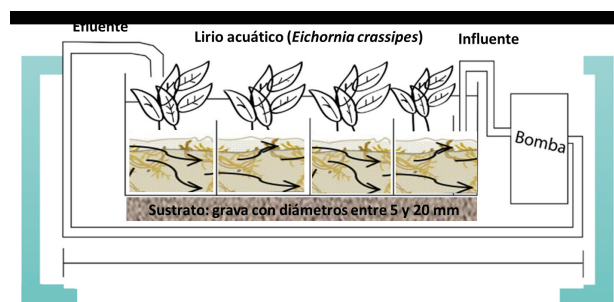


Figura 1. Esquema del humedal utilizado.

En cuanto al material de soporte, diversos investigadores alrededor del mundo han estudiado el efecto que presenta el tipo de sustrato utilizado sobre el rendimiento del humedal pero en limitadas ocasiones se ha encontrado un efecto significativo de este parámetro sobre el proceso global de remoción de carga contaminante en humedales artificiales (Axler, Henneck, y McCarthy 2001; Davison, Headley y Edmonds, 2001; EPA 2000). Teniendo en cuenta esta observación, únicamente se utilizó grava como sustrato con diámetros comprendidos entre 5 y 20 mm.

Por otra parte, la eficiencia de remoción y el éxito de un humedal están determinados en gran medida por el tipo de macrófitas utilizadas. Así, una de estas plantas de mayor uso en humedales artificiales utilizados en la remoción de metales pesados ha sido el buchón de agua, el cual es de amplia distribución biogeográfica o cosmopolita (Newete et al., 2014; Rezanía et al., 2015; Smolyakov, 2012). Por ser una macrófita propia de la región que se encuentra adaptada a las condiciones climáticas del lugar de estudio, en este trabajo se utilizó la especie *Eichornia crassipes* (Lirio acuático).

Periodo de adaptación y puesta en marcha del humedal

Inicialmente, se alimentó el humedal con agua potable (periodo 1), posteriormente con una mezcla entre agua potable y agua residual en proporción 1:1 (periodo 2) y finalmente con 100% de agua residual (periodo 3). Cada una de estas fases se realizó por un tiempo de 8 días.

Al finalizar la fase de adaptación, se descargó por completo el humedal y luego, en diferentes tiempos y de forma independiente, se recargó nuevamente con agua residual. El humedal fue alimentado con un caudal aproximado de 15 L/día. El control de flujo se hizo usando una bomba peristáltica, esto con el objetivo de mantenerlo constante y uniforme durante todo el periodo de funcionamiento del sistema. El tratamiento se realizó por un tiempo total de 7 meses y se tomaron muestras a los 1, 4 y 7 meses para su respectivo análisis.

Finalmente, se determinó la destinación del recurso hídrico para consumo humano y doméstico, preservación de flora y fauna y uso con fines recreativos, pecuario y agrícola, para lo cual se confrontaron los valores obtenidos al final del tratamiento con los máximos aceptables reportados en la normatividad ambiental colombiana (Decreto 1594 del 26 de Junio de 1984, Decreto 3930 del 25 octubre de 2010 y la Resolución 0631 del 17 de marzo de 2015).

Resultados

Caracterización fisicoquímica del efluente inicial

En la tabla 2 se muestra el valor medio obtenido después de realizar el análisis para cada una de las variables fisicoquímicas evaluadas en la muestra patrón y muestra problema.

Tabla 2. Valores medio para los parámetros fisicoquímicos evaluados en la muestra patrón y muestra problema. S: desviación estándar, CV: coeficiente de variación relativa de Pearson.

Parámetro/Unidad	Muestra	Muestra	S	CV
	Patrón	Problema	(%)	(%)
Temperatura (°C)	26.8	27.6	0.5	1.9
Oxígeno Disuelto (mg O ₂ /L)	5.0	3.0	0.9	2.8
DQO total (mg O ₂ /L)	23.7	79.7	0.3	2.4
DBO ₅ total (mg O ₂ /L)	5.0	13.0	0.4	2.8
Relación DBO ₅ /DQO	0.21	0.16	0.1	1.7
Sólidos Totales (mg/L)	150.9	589.5	0.2	0.8
Color aparente (UPC)	41.0	80.0	2.5	5.5
pH (Unidades de pH)	6.8	3.7	0.7	1.5
Conductividad (µS/cm)	110	576.5	3.5	2.7
Nitrógeno total (mg N/L)	<3.0	4.5	0.5	1.5
Mercurio (mg/L)	0.02	0.325	0.9	1.6

Los valores obtenidos para la desviación estándar y el coeficiente de variación en la mayoría de los parámetros fisicoquímicos evaluados en los dos muestreos tanto en la muestra patrón como en la muestra problema, fueron $S < 3.5$ y $CV < 5.5\%$, respectivamente. Estos bajos valores reflejan que no hubo cambios muy significativos entre los dos muestreos realizados. Los valores más altos correspondieron a la conductividad y el color aparente, este comportamiento se puede deber al arrastre de sedimentos ocasionado por la precipitación que aumentó en el segundo muestreo con respecto al primero.

Adaptación de las plantas y puesta en marcha del humedal

En la tabla 3 se indican los datos de adaptabilidad y supervivencia del Lirio Acuático.

Tabla 3. Adaptabilidad y supervivencia de la especie *Eichornia crassipes*.

Perio- do	Número de organismos			
	Iniciales	Muertos	Nuevos	Totales
1	8	0	16	24
2	24	2	23	45
3	45	1	32	76

Los resultados muestran la gran capacidad de supervivencia de dicha especie al periodo de estrés generado por el trasplante y la variación en la calidad del agua y soporte utilizado para su crecimiento, así

durante los primeros 8 días (periodo 1) no se murió ningún organismo, mientras que se desarrollaron 16 nuevos obteniendo un total de 24 en el primer periodo de adaptabilidad. Se observó un comportamiento similar en los dos periodos siguientes, en los cuales, el número de organismos muertos fue mínimo; 2 y 1 en los periodos 2 y 3, respectivamente. Además, se desarrollaron 23 y 32 nuevos en dichos periodos, obteniendo un total de 76 organismos vivos una vez finalizado el proceso de adaptación.

Tratamiento del agua residual

En la tabla 4 se encuentran los valores obtenidos para los parámetros fisicoquímicos analizados durante el proceso de fitorremediación en el primer, cuarto y séptimo mes.

Tabla 4. Valores medio para los parámetros fisicoquímicos evaluados después del tratamiento por fitorremediación.

Parámetro	Fitorremediación		
	1º mes	4º mes	7º mes
Temperatura (°C)	26.5	25.0	25.8
Oxígeno Disuelto (mg O ₂ /L)	4.8	5.5	6.7
DQO total (mg O ₂ /L)	57.5	54.3	43.0
DBO ₅ total (mg O ₂ /L)	9.0	8.0	8.0
Relación DBO ₅ /DQO	0.16	0.15	0.19
Sólidos Totales (mg/L)	485.9	259.5	168.4
Color aparente (UPC)	73.0	59.5	38.0
pH (Unidades de pH)	4.3	5.6	5.8
Conductividad (µS/cm)	458.2	317.4	105.4
Nitrógeno total (mg N/L)	<3.0	<3.0	<3.0
Mercurio (mg/L)	0.219	0.110	0.095

Además, en la tabla 5 se especifican los porcentajes de remoción de algunos parámetros al finalizar el tratamiento. Adicionalmente, en la figura 2 se muestran los porcentajes de remoción de Hg para cada mes con dicha macrófita durante el tratamiento.

Tabla 5. Porcentajes de remoción de algunos parámetros al finalizar el tratamiento.

Parámetro	Remoción (%)
DQO	46.0
DBO ₅	38.5
Sólidos totales	71.4
Color Aparente	52.5
Conductividad	81.7
Mercurio	70.8

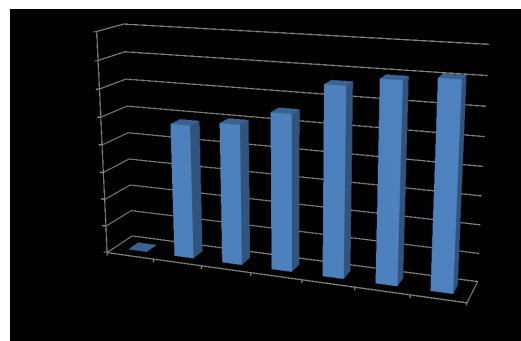


Fig. 2. Porcentajes de remoción de Hg para cada mes durante el tratamiento.

Por otro lado, en la tabla 6 se encuentran los criterios de calidad admisibles para el mercurio contemplados en el Decreto 1594 del 26 de junio de 1984 y el Decreto 3930 del 25 octubre de 2010 de la República de Colombia para la destinación del recurso para uso humano y doméstico que para su potabilización se requiere solamente tratamiento convencional (HD1) o desinfección (HD2), preservación de flora y fauna (FF), fines agrícola (AG), pecuario (PC) y recreativo (RC).

Tabla 6. Criterios de calidad admisibles para el mercurio, contemplados por la normatividad ambiental colombiana para la destinación del recurso. N.C: parámetro no contemplado en la norma.

Parámetro	Agua tratada	Valor máximo aceptable según su uso					
		HD1	HD2	FF	AG	PC	RC
Mercurio (mg Hg/L)	0.095	0.002	0.002	0.01CL ₅₀ ⁹⁶	N.C	0.01	N.C

Fuente: Decreto 1594 del 26 de junio de 1984 y el Decreto 3930 del 25 octubre de 2010 de la República de Colombia.

Análisis y discusión

Caracterización fisicoquímica del efluente inicial

Al comparar los valores medios obtenidos para la muestra problema con los del patrón (tabla 1), se puede observar datos similares tanto para la temperatura como para el nitrógeno total en ambas muestras, lo que sugiere que la actividad minera no tuvo un impacto significativo sobre

dichos parámetros. Por otro lado, se identifica un aumento significativo en los valores de parámetros fisicoquímicos como demanda química de oxígeno (DQO), demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅), sólidos totales, color aparente, conductividad y mercurio; de la muestra problema con respecto a la muestra patrón.

Los altos niveles hallados para el mercurio tanto en la muestra patrón como en la muestra problema (0.02 y 0.325 mg/L, respectivamente), demuestran que el recurso hídrico de estas zonas presenta un problema de contaminación de gran magnitud, pues la concentración en que se encuentra el mercurio las hace altamente peligrosas y perjudiciales para los seres vivos y el medio ambiente.

No todos los metales pesados son tóxicos y no todos los metales pesados tóxicos tienen la misma toxicidad (Conesa, Gálvez, Mateos, Martín Y Font., 2008), así los metales pesados se pueden agrupar en las siguientes clases de acuerdo con su toxicidad:

Clase I: Cd, Hg, Ti;

Clase II: As, Co, Ni, Se, Te;

Clase III: Pb, Cr, Cu, Pt, V, Sn, Pd, Sb, Mn, Rh.

Donde los metales pesados de la clase I son más tóxicos y nocivos que los de la clase III. De acuerdo con esto, el mercurio es uno de los metales pesados más tóxicos.

Uno de los indicadores más importantes de la calidad del agua es el oxígeno disuelto (OD), el cual corresponde a un valor de 5.0 y 3.0 mg/L para la muestra patrón y problema, respectivamente. El dato de OD para la muestra patrón está por debajo de los valores normales de oxígeno establecidos para aguas naturales (7.0-8.0 mg/L), lo que permite suponer que existe contaminación incluso en la zona ubicada 1 km aguas arriba antes de llegar al foco de contaminación (minería artesanal). Adicionalmente, el valor del OD en la muestra problema disminuyó en un 60% con respecto al obtenido para la muestra patrón.

Estos datos indican que la contaminación por mercurio se puede expandir incluso a zonas alejadas del foco de contaminación, lo cual según Irene *et al.* (Wagner-Dobler *et al.*, 2000) se puede deber a que los ácidos orgánicos oxidan al mercurio metálico depositado en la superficie de suelos y aguas formando así complejos solubles de Hg (II), los cuales son transportados a zonas alejadas de la fuente de contaminación.

Un parámetro generalmente utilizado para identificar la biodegradabilidad de los diversos contaminantes presentes en las diferentes clases de aguas es la relación de biodegradabilidad DBO₅/DQO, la cual permite determinar qué cantidad de la DQO (materia orgánica e inorgánica) contenida en una muestra de agua, es susceptible de ser depurada por los microorganismos en 5 días (DBO₅). En la tabla 7 se especifican algunos criterios que permiten determinar el carácter de biodegradabilidad de los contaminantes presentes en el recurso hídrico (Ardila, Ariola, Reyes, Berrío y Fuentes, 2016). Las relaciones DBO₅/DQO obtenidas para la muestra patrón y problema (0.21 y 0.16, respectivamente), demuestran el carácter no biodegradable de las sustancias presentes en ambas muestras, las cuales probablemente se deben a metales pesados como el Hg.

Tabla 7. Criterios de biodegradabilidad según la relación DBO₅/DQO

DBO ₅ /DQO	Carácter
> 0.8	Muy biodegradable
0.7 – 0.8	Biodegradable
0.3 – 0.7	Poco biodegradable
<0.3	No biodegradable

Fuente: Ardila, *et al.*, 2016.

Por otra parte, se observa que el pH de la muestra problema es ácido y menor que el de la muestra patrón, esto probablemente se debe al sulfuro de mercurio empleado en los procesos de extracción de oro, los cuales bajan considerablemente el pH del agua.

Adicionalmente, se observó incrementos significativos en los valores de parámetros como sólidos totales, color aparente, y conductividad, lo cual permite evidenciar una vez más, el fuerte impacto ambiental producido por la actividad minera sobre las propiedades fisicoquímicas del recurso hídrico. No obstante, parámetros como la temperatura y el nitrógeno total no tuvieron una alteración significativa.

Adaptación de las plantas y puesta en marcha del humedal

Como se muestra en la tabla 3, durante el periodo de montaje, ajuste e implementación del humedal, no se presentaron cambios significativos en cuanto a la adaptabilidad a las condiciones de operación en términos del número de plantas iniciales y muertas. Además, se

observó un gran número de plantas nuevas, mostrando una alta tasa de crecimiento y reproducción en términos de longitud y desarrollo de hojas durante los siete meses posteriores. De hecho, se hizo necesario realizar podas al finalizar el tercer mes para evitar la sobresaturación del sistema.

Tratamiento del agua residual

Como se muestra en la tabla 4, los valores de los parámetros como la temperatura, nitrógeno total y DBO_5 , no cambiaron significativamente, durante el tratamiento. Esto podría indicar que el proceso de fitorremediación no fue eficiente para dichos parámetros. Sin embargo, es importante aclarar que los valores obtenidos para la temperatura y nitrógeno total en el agua inicial, ya se encontraban dentro de los límites máximos permisibles para un efluente industrial. Por lo tanto, el impacto ambiental causado por la actividad minera no se ve reflejado en el cambio de dichos parámetros y no sería práctico evaluar la eficiencia del proceso de fitorremediación con los mismos.

En cuanto a la DBO_5 , se obtuvo un valor de 8.0 mg/L al finalizar el tratamiento, lo que significa una eficiencia del proceso fitorremediación del 38.5% (tabla 6) en términos de porcentaje de remoción para este parámetro. De acuerdo con la literatura (Axler et al., 2001; Davison et al., 2001; EPA 2000), la eficiencia de los humedales con respecto a la DBO_5 oscila entre 20 y 93% con un promedio de 71%, indicando que aunque el porcentaje de remoción para este parámetro fue muy bajo, el valor se encuentra dentro del rango establecido.

Adicionalmente, los valores medio de parámetros como la DQO, los sólidos totales, color aparente, conductividad y Hg disminuyeron en los tres periodos de tratamiento, obteniéndose valores de 43.0, 168.4, 38.5, 105.4 y 0.095 mg/L, respectivamente, en el **séptimo mes**. Esto indica que la eficiencia del proceso de fitorremediación en términos de porcentajes de remoción estuvo por encima del 50% para la mayoría de parámetros, excepto para la DQO.

Por otro lado, el oxígeno disuelto del agua incrementó en cada periodo de tratamiento con respecto al anterior, lo que indica una disminución del impacto ambiental causado por la contaminación, así al finalizar el tratamiento se obtuvo un valor de 6.7 mg/L. Aunque dicho valor aún continúa por debajo de los valores normales establecidos para las

aguas naturales, esto demuestra que la fitorremediación mejoró significativamente dicho parámetro. Además, el pH aumentó suavemente en los tres periodos, lográndose un incremento de 2.1 unidades al finalizar el tratamiento.

Aunque la relación DBO_5/DQO incrementó de 0.16 a 0.19 después de 7 meses, este valor demuestra que todavía existen en el agua sustancias químicas no susceptibles de ser depuradas por los microorganismos en 5 días (DBO_5), lo cual sugiere que aún es necesario mayor tiempo de tratamiento para remover este tipo de contaminantes.

De acuerdo con la tabla 5 es notorio que el mayor porcentaje de remoción de Hg se obtuvo durante el primer periodo de funcionamiento del humedal (0-1 mes), removiéndose el 50.2% del total de la concentración de mercurio presente en el agua, esto puede ser debido a que en este primer lapso las plantas metabolizan la mayor cantidad del metal en función de su capacidad biológica, con la reducción de su vida útil, estas sufren entonces una etapa de saturación de mercurio en la que su capacidad de adsorción disminuye, notándose un porcentaje de remoción de mercurio de 32.1 % en el segundo intervalo de tiempo (1-4 meses), y finalmente un porcentaje de remoción del 13.6% en el intervalo de 4-7 meses.

Como se puede visualizar en la Fig. 2, aunque la remoción total de mercurio durante los 7 meses del tratamiento de fitorremediación fue del 70.8%, mostrando una reducción importante en los niveles de dicho metal pesado, no se logró obtener un efluente que cumpliera con los límites máximos permisibles para el Hg en un vertimiento de aguas residuales a aguas superficiales o sistemas de alcantarillado de actividades del sector de minería, ya que al final del tratamiento de obtuvo un valor de 0.095 mg/L de Hg, lo cual es superior a 0.002 mg/L; valor establecido en el artículo 10 de la Resolución 0631 del 17 de marzo del 2015 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible de la República de Colombia.

Al comparar la concentración de mercurio de la muestra de agua tratada con dichos valores, se identificó que el valor hallado para el mercurio una vez finalizado el tratamiento excede el reportado en la normatividad para destinar el recurso para consumo humano y doméstico que para su potabilización se requiera solamente tratamiento convencional (HD1) o desinfección (HD2). Asimismo, dicho valor supera el criterio de calidad admisible para la destinación del recurso para preservación de flora y fauna, ya que 0.095 mg/L es mayor 0.01 mg/L, concentración

letal del elemento que produce la muerte al cincuenta por ciento (50%) de los organismos sometidos a bioensayos en un periodo de noventa y seis (96) horas (CL₅₀⁹⁶).

Finalmente, aunque en la normatividad colombiana no se establecen valores específicos del mercurio para destinar el agua para fines agrícola y recreativos (por ejemplo, contacto primario). De acuerdo con la literatura este metal puede causar cáncer, malformaciones congénitas, diabetes, efectos adversos en los sistemas hormonal, inmunológico y nervioso central, además, problemas en los pulmones, entre otros. Por lo tanto, tampoco sería conveniente usar esta agua para dichas actividades.

Aunque con dicha macrófita no se logró obtener un agua residual que cumpliera con los límites máximos permisibles para el Hg en efluentes industriales del sector minería según la normatividad colombiana, se logró un efluente con niveles inferiores en la mayoría de los parámetros analizados con respecto a los valores obtenidos en la caracterización inicial del agua residual original proveniente de la minería artesanal, por lo tanto, se puede afirmar que se lograron disminuciones considerables de los parámetros analizados y similares con otros resultados publicados en la literatura (Green-Ruiz, 2006; Malakahmad et al., 2011; Moreno et al., 2008; Rezanian et al., 2015; Wagner-Dobler et al., 2000).

Así, se demuestra que la fitorremediación es un proceso potencial para tratar aguas contaminadas con niveles apreciables de mercurio. Sin embargo, de acuerdo con Dushenkov et al (1997), para reducir los niveles de mercurio hasta alcanzar estándares de agua potable (0.001 mg/L) se deben utilizar diferentes unidades de fitorremediación interconectadas como se ha propuesto para el uranio y el arsénico (Dushenkov et al., 1997).

Conclusión

No se logró obtener un agua residual que cumpliera con los límites máximos permisibles para el Hg en efluentes industriales del sector minería según la normatividad colombiana, sin embargo, se obtuvo un efluente con niveles inferiores en la mayoría de los parámetros analizados con respecto a los valores obtenidos en la caracterización inicial del agua residual original proveniente de la minería artesanal, por lo tanto, se puede afirmar que se lograron disminuciones considerables de los parámetros analizados y superiores con otros resultados publicados en la literatura.

Agradecimientos

Este proyecto se realizó gracias a la financiación del Politécnico Colombiano Jaime Isaza Cadavid, mediante el proyecto 14022 de 2015 titulado “Fitorremediación para aguas residuales de la industrial minera en Antioquia”. Los autores agradecen a las personas del municipio de Cisneros - Antioquia en la vereda Faldas del Nus, por facilitar la recolección de aguas.

Referencias bibliográficas

- Ardila, A. N.**, Arriola Villaseñor, E., Reyes Calle, J., Berrio Mesa, E., & Fuentes Zurita, G. (2016). Mineralización de Etilenglicol por Foto-Fenton Asistido con Ferrioxalato. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 32(2), 213-226.
- Axler, R.**, Henneck, J., & McCarthy, B. (2001). Residential subsurface flow treatment wetlands in northern Minnesota. *Water Science and Technology*, 44(11-12), 345-352.
- Conesa, J. A.**, Gálvez, A., Mateos, F., Martín-Gullón, I., & Font, R. (2008). Organic and inorganic pollutants from cement kiln stack feeding alternative fuels. *Journal of Hazardous Materials*, 158(2), 585-592.
- Davison, L.**, Headley, T., & Edmonds, M. (2001). On-site domestic wastewater treatment by reed bed in the moist subtropics. *Water Science and Technology*, 44(11-12), 353-360.
- Dushenkov, S.**, Vasudev, D., Kapulnik, Y., Gleba, D., Fleisher, D., Ting, K. C., & Ensley, B. (1997). Removal of Uranium from Water Using Terrestrial Plants. *Environmental Science and Technology*, 31(12), 3468-3474.
- Environmental Protection Agency (EPA).** (2000). Constructed wetlands treatment of municipal wastewater. *Office of Research and Development Cincinnati*, 45268.
- Fortunato, R.**, Crespo, J. G., & Reis, M. a M. (2005). Biodegradation of thiomersal containing effluents by a mercury resistant *Pseudomonas putida* strain. *Water Research*, 39(15), 3511-3522.
- Gazsó, L. G.** (2001). The key microbial processes in the removal of toxic metals and radionuclides from

- the environment. *Central European Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 7(3-4), 178-185.
- Green-Ruiz, C.** (2006). Mercury(II) removal from aqueous solutions by nonviable *Bacillus* sp. from a tropical estuary. *Bioresource Technology*, 97(15), 1907-1911.
- Ibrahim, H. S., Ammar, N. S., Soylak, M., & Ibrahim, M.** (2012). Removal of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solution using dried water hyacinth as a biosorbent. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 96, 413-420.
- Machado, L. G., Hernán O., J., Henao, N. A., & Marín, F. D.** (2010). *Problemática ambiental ocasionada por el mercurio proveniente de la minería aurífera tradicional en el corregimiento de Provicencia, Antioquia*. Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.
- Malakahmad, A., Hasani, A., Eisakhani, M., & Isa, M. H.** (2011). Sequencing Batch Reactor (SBR) for the removal of Hg²⁺ and Cd²⁺ from synthetic petrochemical factory wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 191(1-3), 118-125.
- Marchand, L., Mench, M., Jacob, D. L., & Otte, M. L.** (2010). Metal and metalloid removal in constructed wetlands, with emphasis on the importance of plants and standardized measurements: A review. *Environmental Pollution*, 158(12), 3447-3461.
- Moreno, F. N., Anderson, C. W. N., Stewart, R. B., & Robinson, B. H.** (2008). Phytofiltration of mercury-contaminated water: Volatilisation and plant-accumulation aspects. *Environmental and Experimental Botany*, 62(1), 78-85.
- Najera P., F., Solano A., V., & López J., D.** (2010). *Impactos Ambientales de la Minería en Colombia*. Universidad de la Guajira. La Guajira: Universidad de la Guajira. Recuperado a partir de <http://es.slideshare.net/elturcolopez/impactos-ambientales-de-la-mineria-en-colombia>
- Newete, S. W., Erasmus, B. F. N., Weiersbye, I. M., & Byrne, M. J.** (2014). The effect of water pollution on biological control of water hyacinth. *Biological Control*, 79, 101-109.
- Olguín, E. J., & Sánchez-Galván, G.** (2012). Heavy metal removal in phytofiltration and phycoremediation: The need to differentiate between bioadsorption and bioaccumulation. *New Biotechnology*, 30(1), 3-8.
- Pepi, M., Gaggi, C., Bernardini, E., Focardi, S., Lobianco, A., Ruta, M.; Focardi, S. E.** (2011). Mercury-resistant bacterial strains *Pseudomonas* and *Psychrobacter* spp. isolated from sediments of Orbetello Lagoon (Italy) and their possible use in bioremediation processes. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 65(1), 85-91.
- Rezania, S., Ponraj, M., Din, M. F. M., Songip, A. R., Sairan, F. M., & Chelliapan, S.** (2015). The diverse applications of water hyacinth with main focus on sustainable energy and production for new era: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41, 943-954.
- Rezania, S., Ponraj, M., Talaiekhosani, A., Mohamad, S. E., Md Din, M. F., Taib, S. M., ... Sairan, F. M.** (2015). Perspectives of phytoremediation using water hyacinth for removal of heavy metals, organic and inorganic pollutants in wastewater. *Journal of Environmental Management*, 163, 125-133.
- Smolyakov, B. S.** (2012). Uptake of Zn, Cu, Pb, and Cd by water hyacinth in the initial stage of water system remediation. *Applied Geochemistry*, 27(6), 1214-1219.
- Stanley, R., Arpab, G., Sakulasc, H., Harakuwed, A., & Timi, D.** (2013). Phytoremediation – An Eco-friendly and Sustainable Method of Heavy Metal Removal from Closed Mine Environments in Papua New Guinea. *Procedia Earth and Planetary Science*, 6, 269-277.
- Takeuchi, F., Negishi, A., Maeda, T., Kamimura, K., & Sugio, T.** (2003). Volatilization and recovery of mercury from mercury wastewater produced in the course of laboratory work using *Acidithiobacillus ferrooxidans* SUG 2-2 cells. *Journal of bioscience and bioengineering*, 95(3), 239-244.
- Teles Gomes, M. V., Rodrigues de Souza, R., Silva Teles, V., & Araújo Mendes, É.** (2014). Phytoremediation of water contaminated with mercury using *Typha domingensis* in constructed wetland. *Chemosphere*, 103, 228-233.

UNEP GEAS. (2013). Water hyacinth – Can its aggressive invasion be controlled? *Environmental Development*, 7, 139-154.

Wagner-Döbler, I., Von Canstein, H., Li, Y., Timmis, K. N., & Deckwer, W. D. (2000). Removal of mercury from chemical wastewater by microorganisms in technical scale. *Environmental Science and Technology*, 34(21), 4628-4634.

Zheng, S., Gu, B., Zhou, Q., & Li, Y. (2013). Variations of mercury in the inflow and outflow of a constructed treatment wetland in south florida, USA. *Ecological Engineering*, 61, 419-425.