

# DEPURACIÓN DEL EFLUENTE DE UNA EMPRESA METALÚRGICA UTILIZANDO UN WETLAND CONSTRUIDO

M. A. Maine<sup>1</sup>; N. Suñe<sup>1</sup>; H. Hadad<sup>1</sup> G. Sánchez<sup>1</sup>, S. Caffaratti <sup>1</sup>& C. Bonetto<sup>2</sup>

Dra. Maine es Profesor Adjunto Ordinario de Química Analítica, Profesor responsable a cargo de la Asignatura "Estadística y Elementos de Quimimetría", Profesor del Curso de Posgrado Estadística Aplicada. Es Investigador Adjunto del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas en el tema de Dinámica de nutrientes y metales en sistemas acuáticos. Dirige actualmente dos proyectos de investigación, tres convenios de transferencia, tesis de doctorado, becarios y pasantes. Tiene más de 70 presentaciones en congresos y reuniones científicas y más de 30 publicaciones en revistas internacionales en los temas: Dinámica de nutrientes en sistemas acuáticos, fraccionamiento de fósforo en sedimento, bioacumulación de metales por macrófitas, mecanismos de sorción de metales por macrófitas, etc.

<sup>1</sup> Facultad de Ingeniería Química. Universidad Nacional del Litoral. Santiago del Estero 2829. (3000) Santa Fe. Argentina. <sup>2</sup> Instituto de Limnología Dr. Ringuelet, Av. Calchaqui km 23.5, (1888) Florencio Varela, Buenos Aires, Argentina

**Palabras Claves:** metales, nutrientes, wetland construido, tratamiento de efluentes.

## Resumen

El objetivo del trabajo fue evaluar la eficiencia de un wetland construido para la remoción de contaminantes del efluente industrial y cloacal de una industria metalúrgica. Se analizó la composición química del efluente a la entrada y salida. En sedimentos y vegetales se determinó P, Cr, Ni y Zn. 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. La superficie del wetland se cubrió principalmente 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. Las macrófitas fueron las principales responsables de la remoción de Cr, Ni y Zn del efluente.

## 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, 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 tratar los efluentes de su fábrica de herramientas de la ciudad de Santo Tomé (Santa Fe) mediante un humedal artificial. 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 ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) del efluente (Maine et al, 2002, Maine et al, 2004) 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 *baffle* 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 la mínima relación largo/ancho recomendada de 2:1. 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 dominguensis* 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 3 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  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ , Cr, Ni, Zn, Fe, temperatura, pH, conductividad,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , alcalinidad total,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{O}_2$  disuelto, demanda biológica de oxígeno (DBO) y demanda química de oxígeno (DQO).

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

Fig 1: Vista aérea y lateral del wetland



La conductividad se midió con conductímetro YSI modelo 33 y el pH con un pHmetro Orion. El fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) se determinó mediante la técnica colorimétrica de Murphy y Riley (1962), utilizando

un Espectrofotómetro UV-VIS Perkin Elmer Lambda 20. El  $\text{NO}_3^-$  y el  $\text{NH}_4^+$  en agua se determinaron por potenciometría utilizando un electrodo Orion Ion plus 93-07 y Orion 9512 BN, respectivamente. La determinación de DQO y  $\text{DBO}_5$  se realizó de acuerdo a Standard Methods (APHA, 1998), como así también la determinación de alcalinidad,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ . Las determinaciones de Cr, Ni y Zn en agua se realizaron por espectrofotometría de absorción atómica. Las determinaciones de Cr, Ni y Zn en vegetales y sedimentos se realizaron por espectrofotometría de absorción atómica (Perkin Elmer 5000), previa digestión con mezcla ácida de  $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{HClO}_4$  (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 estadística 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  $\text{O}_2$  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 denitrificación representa el principal proceso de remoción de nitrato y nitrito.

La mineralización de la materia orgánica aumenta la concentración de  $\text{CO}_2$  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. Las concentración media de  $\text{PO}_4^{3-}$  a la salida mostraron 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  $\text{PO}_4^{3-}$  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  $\text{PO}_4^{-3}$  también presentaron altos valores de pH, y altas concentraciones de calcio y carbonato. Probablemente se haya producido la coprecipitación del  $\text{PO}_4^{-3}$  con el carbonato de calcio. A medida que el pH disminuye, la sorción de  $\text{PO}_4^{-3}$  a los carbonatos disminuye mientras que la adsorción a los oxihidróxidos de  $\text{Fe}^{+3}$  aumenta (Golterman 1995). Sin embargo, debido a la falta de oxígeno, el  $\text{Fe}^{+3}$  se redujo a  $\text{Fe}^{+2}$  y se liberó el  $\text{PO}_4^{-3}$ , produciéndose altas concentraciones de  $\text{PO}_4^{-3}$  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, mayor fueron 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.

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. ( $\text{mS cm}^{-1}$ )	2,9	0,4-8,5	1,3	0,47-2,6	1,8	1,2-2,9	
$\text{O}_2$ ( $\text{mg l}^{-1}$ )	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
Alk. ( $\text{mg l}^{-1} \text{CaCO}_3$ )	463	205-1187	237	95-475	296	195-595	37
Ca ( $\text{mg l}^{-1}$ )	156	27,0-651	43	22,3-61,2	53	36,1-77,2	65
$\text{SO}_4^{2-}$ ( $\text{mg l}^{-1}$ )	957	98,1-2506	395	159-855	538	158-950	44
$\text{N-NO}_3^-$ ( $\text{mg l}^{-1}$ )	16	1,6-68	3,0	0,8-7,9	4,5	1,0-17	70
$\text{N-NO}_2^-$ ( $\text{mg l}^{-1}$ )	0,79	0,021-3,4	0,15	0,01-0,99	0,27	0,02-1,3	60
$\text{N-NH}_4^+$ ( $\text{mg l}^{-1}$ )	1,9	0,1-12	1,6	0,12-6,7	4,2	0,13-18	-49
Inorg. N ( $\text{mg l}^{-1}$ )	19	1,8-74	5,0	1,2-10	6,5	2,0-21	53
Fe ( $\text{mg l}^{-1}$ )	13,7	0,16-74	0,38	0,05-1,2	0,67	0,11-3,2	95
Cr ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	22	3,3-150	3,6	2,8-5,3	3,0	1-3,5	86
Ni ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	17	6,1-60	9,0	3,9-27	6,1	3,5-8,1	67
$\text{PO}_4^{-3}$ ( $\text{mg l}^{-1}$ )	0,20	0,003-0,51	0,19	0,02-0,43	0,25	0,03-1,1	-19
COD ( $\text{mg l}^{-1}$ )	204	22-430	39	15-103	45	11-64	78
BOD ( $\text{mg l}^{-1}$ )	41	7-89	15	5-32	10	7-30	77

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

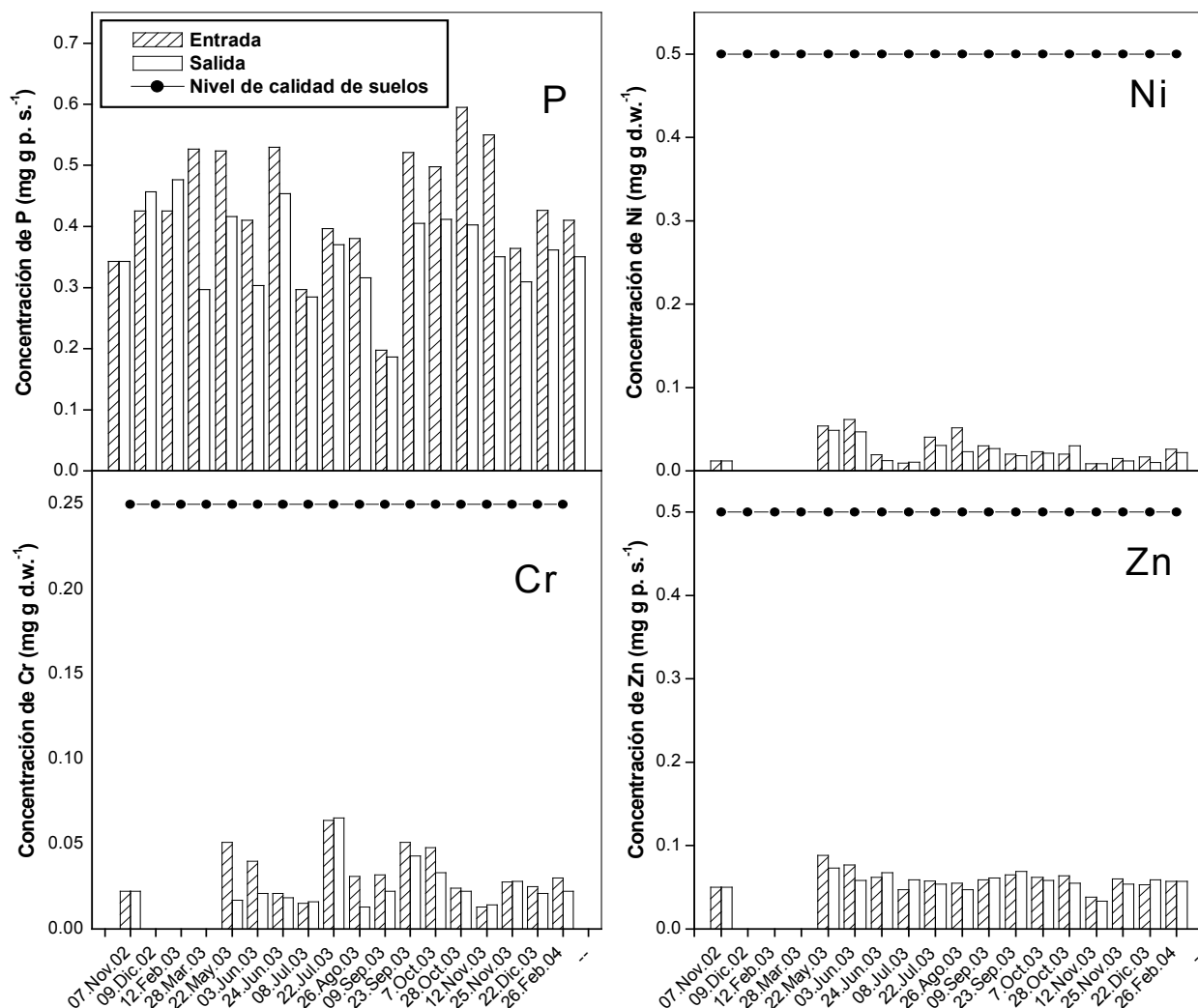


Fig. 2: Concentraciones de P, Cr, Ni y Zn en sedimento de la zona de entrada y de salida

permitido 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, *Eichhornia 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. *Typha dominguensis* (totora) aumentó su cobertura de 4 a 14 % la superficie del wetland. Probablemente, el gran desarrollo de *E. Crassipes* haya contribuido a la disminución de  $O_2$  disuelto en agua. En lagunas del valle de inundación del Paraná medio pudo observarse que *E. Crassipes* provoca depleción de oxígeno del agua (Pedrozo et al, 1992). Otra solución podría ser 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.

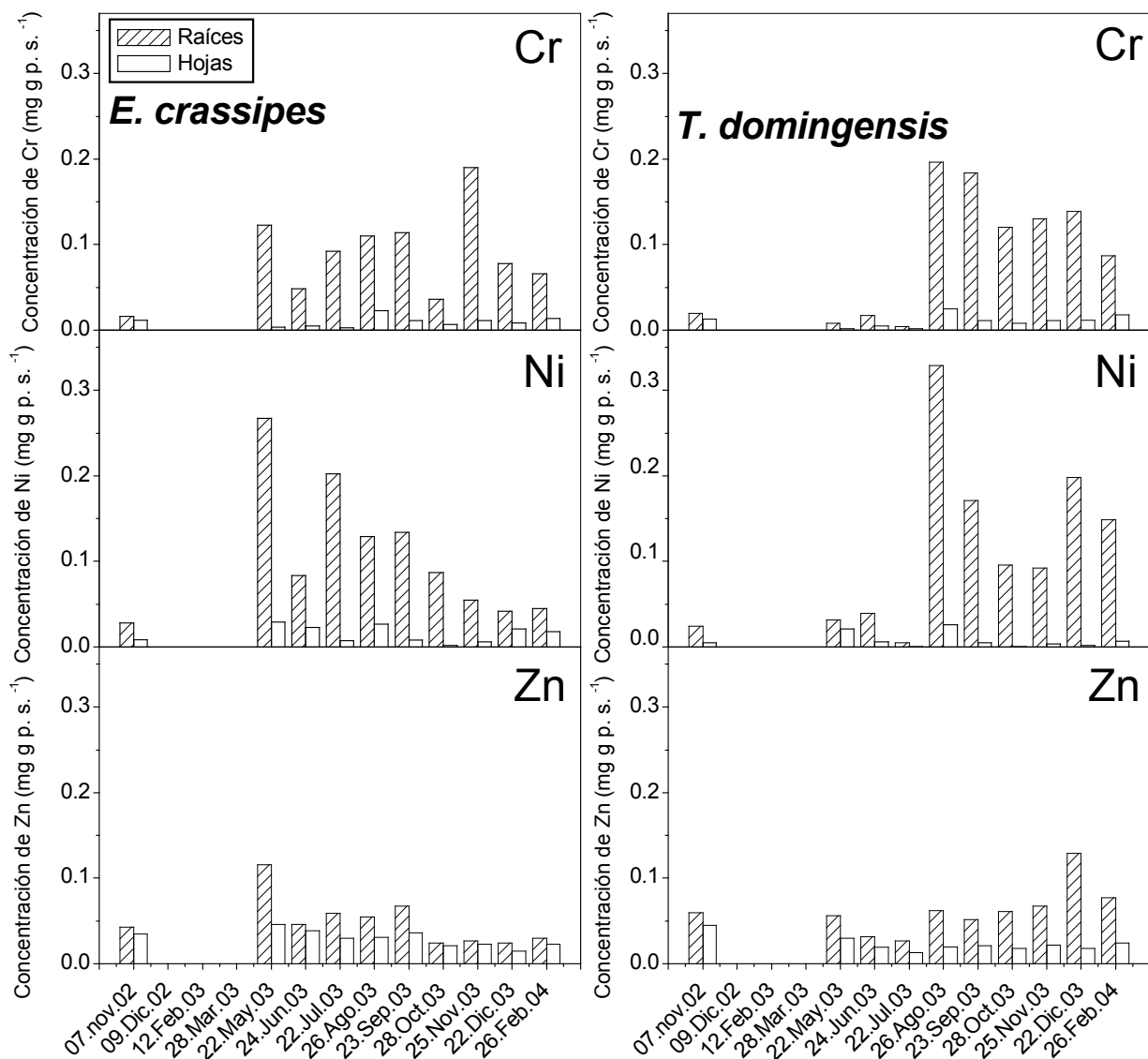


Fig. 3: Concentraciones de Cr, Ni y Zn en raíces y hojas de *T.domingensis* y *E. crassipes*

La concentración de metal en los tejidos de las plantas aumentó en las raíces de *E. crassipes* y *T. domingensis*, pero no en sus tallos. 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 dw m<sup>-2</sup> para *E. crassipes* y 1.9-4.0 kg dw m<sup>-2</sup> 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 macrófitas *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, de acuerdo a lo que se observó cuando en el wetland se realizaron tareas de mantenimiento.
- Las macrófitas fueron las principales responsables de la remoción de Cr, Ni y Zn del efluente.
- A fin de mantener el crecimiento activo de las macrófitas se están llevando a cabo cosechas periódicas. Se están implementando etapas posteriores para darle a estos residuos una utilización posterior como la fabricación de compost para plantas ornamentales.

## Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento a Bahco Argentina 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.

## Bibliografía

APHA, 1998. Standard Methods for the examination of water and wastewater. 20th Ed. American Public Health Association. Baltimore, Maryland.

Golterman, H. L., 1995. The labyrinth of nutrient cycles and buffers in wetlands: results based on research in the Camargue (Southern France). *Hydrobiologia* 315: 39-58.

Maine, M.A. Suñé, N., Panigatti, M.C., Sánchez, G. y H. Hadad. Wetland piloto para tratamiento de un efluente metalúrgico. *Ingeniería Sanitaria y Ambiental*. AIDIS, Argentina. 64: 72-177. 2002.

Maine, M.A., N. Suñé, H. Hadad, & G. Sánchez. "Spatial variation of phosphate distribution in the sediment of an artificial wetland". *Hydrobiologia*. Aceptado para su publicación, 2004.

Manios, T.; E. Stentiford & P. Millner, 2003. 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 metaliferous water. *Ecol. Eng.*, 20: 65-74.

Murphy, J. y J. Riley. 1962. A modified single solution method for determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta*. 27: 31-36.

Pedrozo, F.; Diaz, M. and Bonetto, C. 1992. Nitrogen and phosphorus in the Paraná River floodplain waterbodies. *Archive fur Hydrobiologie/Suppl.* 90 (Monographische Beitrage) 2: 171-181.