

SOCIEDAD CHILENA DE INGENIERÍA HIDRÁULICA
XVII CONGRESO CHILENO DE INGENIERÍA HIDRÁULICA

**HUMEDALES CONSTRUIDOS DE FLUJO SUBSUPERFICIAL HORIZONTAL PARA
LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO Y HIERRO DESDE AGUA ÁCIDA**

KATHERINE LIZAMA A.¹
DAVID MCCARTHY²
TIM FLETCHER³

RESUMEN

Los humedales construidos de flujo subsuperficial han mostrado potencial para remover arsénico (As) y hierro (Fe) desde aguas contaminadas, en particular agua ácida. En este trabajo, humedales construidos de flujo subsuperficial horizontal a escala de laboratorio fueron utilizados para probar la efectividad de dos tipos de medio de soporte: uno basado en zeolita como el principal medio, y el otro en una mezcla de piedra caliza y *cocopeat* (material orgánico basado en cáscaras de coco). El agua tratada era representativa de los niveles de As, Fe y pH del río Azufre, en el Norte de Chile ($2,6\pm 0,5$ mg/L As, $30,8\pm 6,2$ mg/L B, $97,3\pm 14,0$ mg/L Fe, pH $2,0\pm 0,2$). Ambos tipos de humedales presentaron eficiencias de remoción superiores a 97% y 88% para el As y Fe, respectivamente. Los resultados confirman el rol clave que tiene el medio de soporte en la remoción de estos contaminantes, puesto que éstos fueron retenidos mayormente en los medios empleados en vez de acumularse en las plantas. Los humedales construidos con piedra caliza y *cocopeat* podrían presentar un tratamiento más adecuado dado que el pH del efluente tratado fue prácticamente neutro, mientras que el efluente del de los humedales construidos con zeolita fue más bien ácido.

¹ Profesora Asistente, Departamento de Ingeniería Civil, Universidad de Chile - klizama@ing.uchile.cl

² Senior Lecturer, Department of Civil Engineering, Monash University - david.mccarthy@monash.edu

³ Professor, Department of Resource Management and Geography, The University of Melbourne
- tim.fletcher@unimelb.edu.au

1. INTRODUCCIÓN

Los humedales construidos (*constructed wetlands*) son una tecnología con bajos requerimientos energéticos que ha sido empleada para el tratamiento de aguas servidas en países desarrollados desde los años 80. Además, esta tecnología ha sido empleada para el tratamiento de agua contaminada con metales, la cual es a menudo ácida (e.g. drenaje ácido) (Sheoran y Sheoran, 2006; Sobolewski, 1999). En particular, los humedales de flujo subsuperficial, donde el agua pasa a través de un medio de soporte (generalmente grava), podrían ser más eficientes para dicha aplicación que los de flujo superficial, donde el agua pasa sobre el medio de soporte. A pesar de que la grava es poco reactiva, provee soporte a la vegetación y microorganismos, junto con generar zonas de distintas condiciones ambientales (e.g. óxicas y anóxicas).

Estudios previos han mostrado que humedales construidos de flujo vertical con medios de soporte alternativos como zeolita, piedra caliza y *cocopeat* podrían ser empleados para remover arsénico y hierro desde agua ácida (Lizama Allende et al., 2012). Sin embargo, menos se sabe con respecto a una posible aplicación de humedales de flujo horizontal para dicho propósito. Los humedales de flujo vertical se consideran en general aeróbicos, por lo tanto Fe podría formar óxidos, coprecipitando As; mientras que los de flujo horizontal se consideran anaeróbicos, por lo tanto Fe y As podrían formar minerales de sulfuro en presencia de éste.

El objetivo de este estudio fue probar la efectividad de medios de soporte alternativos a la grava: zeolita, *cocopeat* (un medio orgánico basado en cáscara de coco) y piedra caliza, usando humedales construidos de flujo horizontal. Estos medios han sido usados en humedales construidos de flujo vertical, y se encontró que realzan la remoción de As, B y Fe al comparar con los de grava (Lizama Allende et al., 2012). El río Azufre, en el Norte de Chile, fue seleccionado como caso de estudio dado sus altas concentraciones de As y metales bajo condiciones ácidas (Ríos et al., 2011).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

El sistema de humedales a escala de laboratorio

Dos tipos de humedales fueron construidos usando zeolita y piedra caliza/*cocopeat* como principal medio de soporte. Cada grupo contaba con tres réplicas las cuales fueron operadas individualmente. *Phragmites australis* (carrizo) fueron recolectadas desde un humedal natural en Melbourne, Australia y fueron plantadas en los humedales construidos cinco meses antes de que los experimentos comenzaran. Esta especie fue seleccionada dado su tolerancia a pH ácidos y su amplio uso en humedales construidos (Cooper et al., 1996). La Figura 1 muestra una representación esquemática del sistema de humedales y sus dimensiones.

Agua sintética

Agua sintética representativa de los niveles de As, Fe y B en el río Azufre fue preparada usando agua potable y reactivos químicos ($2,6 \pm 0,5$ mg/L As; $30,8 \pm 6,2$ mg/L B; $97,3 \pm 14,0$ mg/L Fe, pH $2,0 \pm 0,2$). El arsénico se agregó como ácido arsénico en agua (As_2O_5 en H_2O), por lo tanto como As(V); mientras que el hierro se agregó como sulfato ferroso ($FeSO_4$), por lo tanto como Fe(II).

Operación del sistema de humedales

El sistema de humedales fue ubicado en un invernadero en Monash University y fue dosificado pseudocontinuamente usando bombas peristálticas, por un periodo de 22 semanas. La carga hidráulica fue de 30 mm/d, lo que resultó en un caudal de diseño de 150 mL/hr. El tiempo de retención hidráulico fue de 11 días aproximadamente.

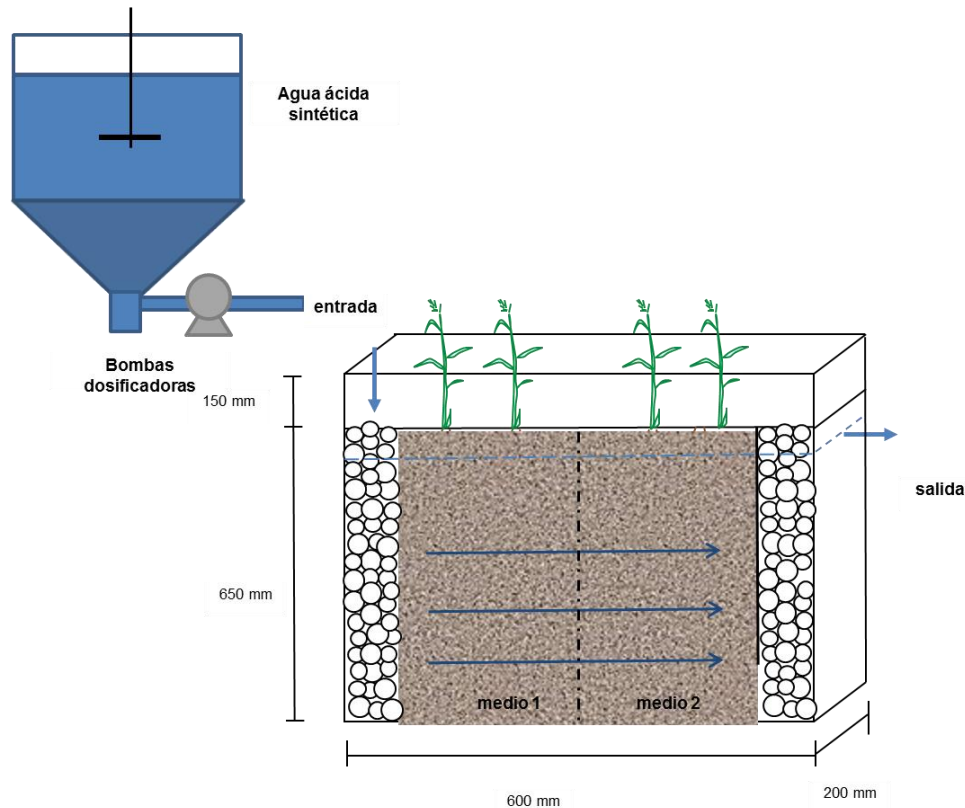


Figura 1. Representación esquemática del sistema de humedales construidos. En los humedales de zeolita, el medio 1 y el medio 2 eran zeolita, mientras que en los humedales de piedra caliza/cocopeat, el medio 1 era piedra caliza y el medio 2 cocopeat.

Muestreo y análisis

Muestras de agua fueron recolectadas desde el flujo entrante y saliente de cada réplica. Parámetros de calidad del agua fueron medidos *in situ*: pH y potencial redox, entre otros. Dos tipos de muestras fueron tomadas: para análisis de metales totales y disueltos. Las muestras fueron filtradas inmediatamente usando filtros de tamaño de poro de 0,45 μm y acidificadas hasta pH menor a 2 usando ácido nítrico (HNO_3). Muestras de los medios de soporte fueron recolectadas una vez que los experimentos terminaron, y fueron secadas a 40°C hasta que alcanzaron un peso constante. Plantas ubicadas a la entrada y a la salida de cada humedal fueron separadas en raíces y tallos, secadas a 55°C y las concentraciones de metales en ambas secciones

fueron analizadas con los métodos 3051A y 3060A de la US EPA. Las fracciones total y disuelta en todas las muestras fueron analizadas en un laboratorio acreditado mediante ICP-OES y MS según correspondiera.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Remoción de contaminantes

Las tasas de remoción promedio de arsénico fueron 99,8% y 99,9% en los humedales de piedra caliza/*cocopeat* y zeolita, respectivamente; mientras que las de hierro fueron 87,3% y 96,1%. La Figura 2 presenta la evolución temporal de las concentraciones de As y Fe antes y después del tratamiento. El pH y el potencial redox fueron los parámetros más afectados: los humedales de piedra caliza/*cocopeat* aumentaron el pH hasta 6,96, mientras los de zeolita lo aumentaron hasta 4,1. El potencial redox disminuyó hasta valores negativos en los humedales de piedra caliza/*cocopeat* (desde 475 hasta -37 mV), mientras que en los de zeolita este valor fue aún positivo (315 mV). Se presume que la disminución del potencial redox se debió a la presencia de materia orgánica suministrada por el *cocopeat* y por lo tanto la presencia de microorganismos. Condiciones alcalinas y reductoras en los humedales de piedra caliza/*cocopeat* no fueron suficientes para lograr una mejor remoción que la de los humedales de zeolita. En los primeros, el principal mecanismo de remoción es la formación de óxidos de Fe y la coprecipitación/adsorción del As en estas partículas, mientras en que los segundos el mecanismo es adsorción/intercambio iónico (característico de la zeolita) tanto para As como para Fe. Sin embargo, ambos tipos de humedales tuvieron en general un mejor rendimiento que aquel observado por Lizama Allende et al. (2012) en flujo vertical. En dicho estudio, los humedales de piedra caliza y zeolita removieron 99% y 92% de As respectivamente, y 98% y 86% de Fe. Estos humedales de flujo vertical operaron en modo *batch*, para una carga hidráulica promedio de 73 mm/d.

Acumulación de metales en medios de soporte

Zeolita presentó mayores concentraciones de As y Fe que la piedra caliza y que *cocopeat*. En la piedra caliza, el arsénico fluctuó entre 5 y 59 mg/kg (y en varias muestras no fue detectado, i.e. la concentración fue menor a 5 mg/kg), el hierro fluctuó entre 840 y 1.200 mg/kg. En *cocopeat*, el arsénico fue mayormente no detectado, el hierro fluctuó entre 990 y 5.900 mg/kg. Esto indica que la acumulación no fue homogénea en estos humedales, más bien que ambos As y Fe estaban siendo retenidos en la entrada al humedal. Esto fue comprobado mediante el análisis de muestras de piedra caliza provenientes de la entrada al sistema, donde se detectó hasta 1.600 mg/kg As y 45.000 mg/kg Fe. En la zeolita, estas concentraciones tendieron a disminuir hacia la salida, y hacia el fondo: el arsénico fluctuó entre 230 y 8 mg/kg, el hierro fluctuó entre 11.000 y 4.500 mg/kg. Esto sugiere que el medio de soporte juega el rol principal en la acumulación de los contaminantes en estudio, aunque esta acumulación es heterogénea a lo largo del lecho del humedal. La zeolita fue utilizada dado que se ha reportado su capacidad de remoción de arsénico (e.g. Chutia et al, 2009; Elizalde-González et al., 2001) y su poco uso como medio de soporte en humedales construidos para la remoción de As (hasta la fecha sólo reportado en Lizama Allende et al. (2012)).

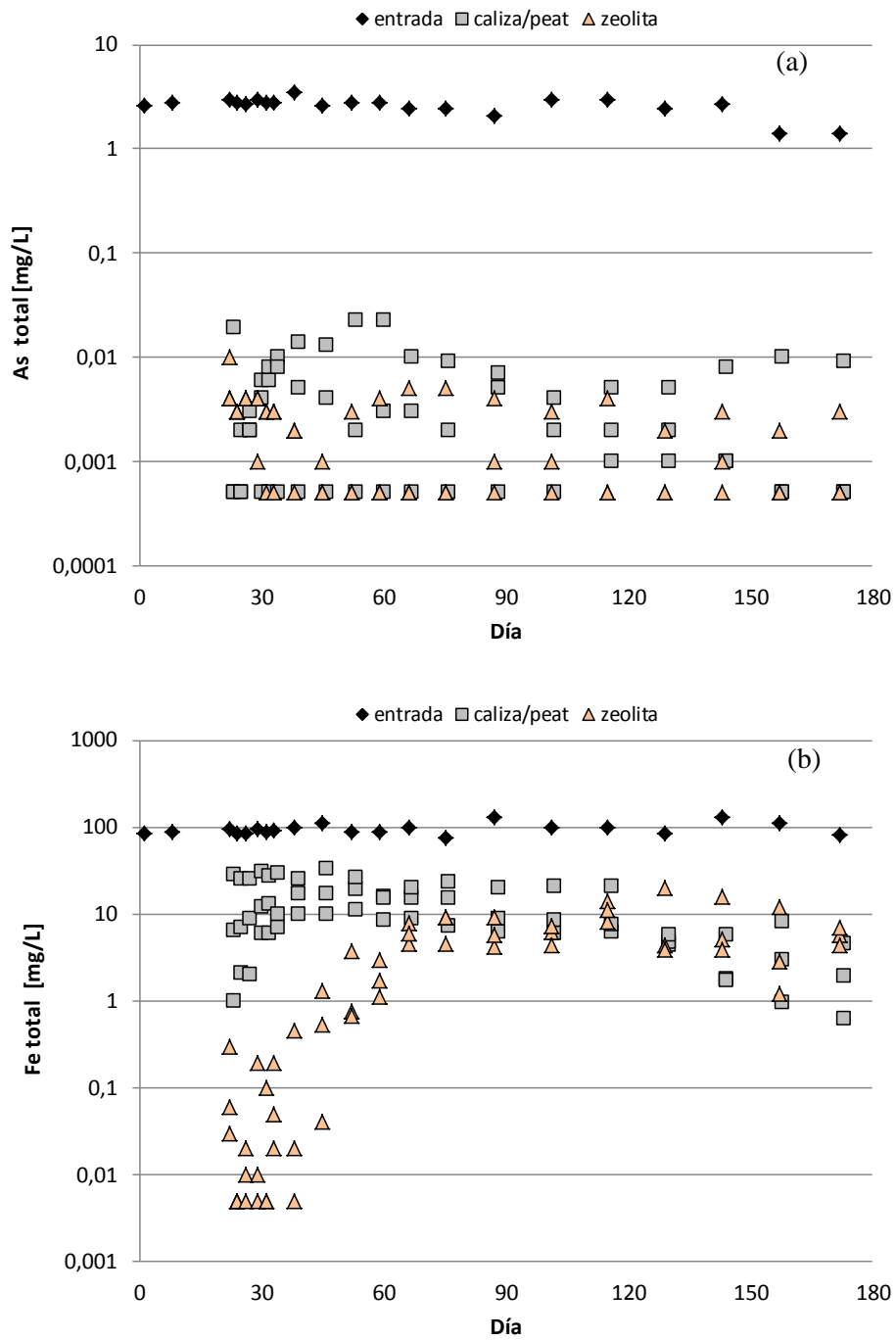


Figura 2. Concentración de As (a) y Fe (b) a la entrada y salida del sistema de humedales construidos. El eje Y se presenta en escala logarítmica.

Acumulación de metales en *P.Australis*

Las plantas ubicadas en la entrada de los humedales acumularon niveles más altos de As y Fe que aquellas ubicadas a la salida, en ambos tipos de humedal: las concentraciones de arsénico alcanzaron 130 mg/kg en las plantas de los humedales de zeolita y 40 mg/kg en los de piedra caliza/*cocopeat*, mientras que las concentraciones de hierro alcanzaron los 10.000 y 22.000 mg/kg respectivamente. Las raíces acumularon mayores niveles de As y Fe que las hojas, como ha sido el caso de estudios previos (Kadlec and Wallace, 2009). A pesar de estas altas concentraciones, la acumulación de As y Fe fue inferior al 3% de las respectivas cargas másicas. Esto confirma el rol secundario de la acumulación en las plantas como un mecanismo de remoción de metales en humedales construidos (e.g. Ye et al., 2003).

4. CONCLUSIONES

- La efectividad de medios de soporte alternativos fue demostrada en humedales de flujo subsuperficial horizontal: piedra caliza/*cocopeat* y zeolita presentaron excelentes porcentajes de remoción de As (99,8% and 99,9% respectivamente) y Fe (87,3% and 96,1%) para una carga hidráulica de 30 mm/d. Como comparación, Lizama Allende et al. (2012) reportó que en flujo vertical, humedales construidos sólo en base a piedra caliza presentaron 99% y 98% de remoción para As y Fe respectivamente, mientras que aquellos construidos en base a zeolita presentaron 92% y 86% de remoción respectivamente para una carga hidráulica promedio de 73 mm/d.
- Los humedales de piedra caliza/*cocopeat* podrían ser una mejor opción dependiendo de los requerimientos para el efluente final, dada su capacidad de aumentar el pH. Sin embargo, la remoción de hierro fue mayor en los humedales de zeolita.
- Los contaminantes fueron retenidos mayormente en los medios de soporte en vez de ser acumulados en las plantas, corroborando el rol clave del medio en la remoción total.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Gobierno Chileno (Becas Chile) por auspiciar los estudios de doctorado de Katherine Lizama A. Se agradece también al personal del Department of Civil Engineering, Monash University por el apoyo prestado para la construcción, operación y muestreo de los humedales construidos.

REFERENCIAS

Chutia, P., Kato, S., Kojima, T. and Satokawa, S. 2009. Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 440-447.

Cooper, P.F., Job, G.D., Green, M.B. and Shutes, R.B.E., 1996. *Reed Beds and Constructed Wetlands for Wastewater Treatment*, WRC Publications, Swindon, Wiltshire.

Elizalde-González, M. P., Mattusch, J., Einicke, W. D. and Wennrich, R. 2001. Sorption on natural solids for arsenic removal. *Chemical Engineering Journal*, 81, 187-195.

Kadlec, R.H. and Wallace, S.D., 2009. *Treatment Wetlands*, second ed, CRC Press, Boca Raton, FL.

Lizama Allende, K., Fletcher, T.D. and Sun, G., 2012. The effect of substrate media on the removal of arsenic, boron and iron from an acidic wastewater in planted column reactors. *Chemical Engineering Journal* 179, 119-130.

Ríos, P.L., Guerra, P.A., Bonilla, C.A., Escauriaza, C.R., Pizarro, G.E. and Pastén, P.A., 2011. Arsenic occurrence in fluvial sediments: Challenges for planning sustainable water infrastructure in the Lluta river basin. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 404-ENVR, Denver, CO.

Sheoran, A. S. and Sheroan, V. 2006. Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review. *Minerals Engineering*, 19, 105-116.

Sobolewski, A. 1999. A review of processes responsible for metal removal in wetlands treating contaminated mine drainage. *International journal of phytoremediation*, 1, 19-51.

Ye, Z.H., Lin, Z.Q., Whiting, S.N., de Souza, M.P. and Terry, N., 2003. Possible use of constructed wetland to remove selenocyanate, arsenic, and boron from electric utility wastewater. *Chemosphere* 52(9), 1571-1579.