

Behavior of metals (Pb, Zn, Fe, Al AND Ni) during coal mine drainages treatment in constructed wetlands

Julio César Marín, Adriana López, Elisabeth Behling, Gilberto Colina y Nola Fernández

Departamento de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (DISA), Escuela de Ingeniería Civil, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia, Apartado Postal 526. Maracaibo 4001-A, Venezuela. Correo Electrónico: jmarin@luz.edu.ve

Abstract

In the present investigation the behavior of heavy metals Pb, Zn, Fe, Al and Ni, during the treatment of coal mine drainages in constructed wetlands dominated by *Typha dominguensis* was studied. The tests were done in tanks provided with two different support materials (sediment of storage drainages pit and grave), implementing the hydraulic retention times (HRT) of 24, 72, 120, 168 and 216 h. The metal determinations by atomic absorption spectrometry showed good precision (standard relative deviation = 2.41%) and accuracy (recovery percentage between 96.08 and 103.66%). The metal concentration (mg/L) was 0.48-1.36 Pb, 0.67-28.28 Zn, 0.13-3.38 Fe, 0.62-146.80 Al and 0.08-4.39 Ni. In general it was observed a noticeable tendency towards the reduction of metal contents as the HRT was increased, especially in the wetlands with pit sediments (initially release). The Pb showed minor trend to removal. The release from pit sediments, plant secretions and material atmospheric deposition, could be the related mechanisms to metal mobility. The necessity arises to evaluate the wetland systems like possible sink or metal sources.

Key words: Coal, constructed wetlands, mine drainages, metals, *Typha dominguensis*.

Comportamiento de metales (Pb, Zn, Fe, Al Y Ni) durante el tratamiento de drenajes de una mina carbonífera en humedales construidos

Resumen

En la presente investigación se estudió el comportamiento de los metales pesados; Pb, Zn, Fe, Al y Ni, durante el tratamiento de los drenajes de una mina carbonífera en humedales dominados por la especie *Typha dominguensis*. Los ensayos se realizaron en tanques provistos de dos diferentes materiales de soporte (grava y sedimento de la fosa de almacenamiento de los drenajes), implementando los tiempos de retención hidráulicos (TRH) de 24, 72, 120, 168 y 216 h. Las determinaciones de los metales por la técnica de espectrometría de absorción atómica mostraron buena precisión (desviación estándar relativa = 2,41%) y exactitud (porcentajes de recuperación entre 96,08 y 103,66%). Las concentraciones de los metales (mg/L) fueron 0,48-1,36 Pb; 0,67-28,28 Zn; 0,13-3,38 Fe; 0,62-146,80 Al y 0,08-4,39 Ni. De manera general se observó una marcada tendencia hacia la reducción del contenido de los metales conforme se aumentaba el TRH, especialmente en los humedales con sedimento de la fosa (inicialmente resuspendidos). El Pb mostró menor tendencia a la remoción. La resuspensión desde el sedimento de la fosa, la secreción por parte de las plantas y la deposición de material atmosférico, pudieran ser los mecanismos relacio-

nados con la movilidad de los metales. Surge la necesidad de evaluar los sistemas de humedales como posibles trampas o fuentes de metales.

Palabras clave: Carbón, drenaje de mina, humedales construidos, metales, *Typha dominguenensis*.

Introducción

Uno de los problemas ambientales mayormente asociado con las explotaciones mineras es la generación de drenajes líquidos con valores de pH bajos. Como consecuencia de este pH algunos metales pesados (e.g. hierro, cobre, zinc, aluminio, manganeso) se solubilizan en el agua [1]. La persistencia de los metales en el ambiente presenta dificultades especiales, ya que éstos no pueden degradarse, ni biológica ni químicamente en la naturaleza. Compuestos que contienen metales pueden alterarse, pero los metales permanecen. Adicionalmente, la presencia de metales pesados en los cuerpos de aguas naturales también depende de la eficiencia del sistema de control de los vertidos industriales.

Desde hace varias décadas se han implementado diferentes tecnologías de tratamientos para las aguas residuales, entre las que se encuentran los sistemas de humedales, los cuales han resultado eficientes para depurar drenajes contaminados. Estos sistemas no solamente degradan sustancias orgánicas y retienen nutrientes provenientes de los efluentes municipales y agrícolas, sino que también pueden remover metales presentes en los efluentes mineros y en aguas residuales de industrias especiales [2]. Las plantas que se desarrollan en los humedales juegan un papel primordial en la remoción de estos contaminantes, ya que pueden absorber nutrientes y acumular metales. *Phragmites australis* y especies de los géneros *Cyperus* sp. y *Typha* sp. [2] están entre las plantas más usadas en estos sistemas de tratamientos.

En los humedales, los metales son removidos por absorción de las plantas, precipitación química, intercambio iónico y/o adsorción sobre los granos de arcillas, sedimentos, compuestos orgánicos e inorgánicos [3]. Walker y Hurl [4] mostraron que la sedimentación es determinante para explicar la remoción de los metales en estos ecosistemas; y que la influencia de los procesos químicos y biológicos varía dependiendo del metal en cuestión. Sin embargo, el hecho de que los humedales actúen como trampas para los meta-

les no está bien determinado, ya que pueden convertirse en fuentes contaminantes como resultado de las actividades de las plantas y otras condiciones fisicoquímicas particulares [5].

En tal sentido, en la presente investigación se evaluó el comportamiento de algunos metales (Pb, Zn, Fe, Al y Ni), durante el tratamiento de los drenajes de una industria carbonífera en humedales provistos de la especie *Typha dominguenensis*, considerando los tiempos de retención hidráulicos (TRH) de 24, 72, 120, 168 y 216 h, con la finalidad de establecer su papel como sumidero o fuente de metales.

Métodos

Ubicación del área de estudio

El presente estudio se desarrolló en un sistema de humedales instalado en las adyacencias de una mina carbonífera ubicada en el municipio Mara, estado Zulia, Venezuela. Esta región está caracterizada por un paisaje montañoso y colinas altamente drenadas, donde predominan las rocas metamórficas con interestratificación de areniscas. Durante la etapa experimental la temperatura ambiente se ubicó en $38,5 \pm 2,5^\circ\text{C}$ y la humedad relativa en $25,2 \pm 4,6\%$.

El afluente utilizado para alimentar los humedales fue obtenido de una "fosa de almacenamiento" (hueco superficial originado luego de la extracción del carbón), donde se encuentran confinados los drenajes de la mina carbonífera (agua procedente de las lluvias y drenajes superficiales del proceso de extracción de carbón). En este cuerpo de agua se ha desarrollado naturalmente una comunidad de plantas y otros organismos asociados, dominada por la especie *Typha dominguenensis*.

Descripción de los humedales y recolección de muestras

Se estableció un sistema de humedales de flujo subsuperficial (donde el efluente en tratamiento fluye a través del material de soporte),

conformado por 9 tanques a base de fibra de vidrio con las siguientes dimensiones: 1,25 m de diámetro; 1,15 m de altura y 1.100 L de capacidad total (Figura 1). Los humedales de ensayo contaron con 0,5 m³ de efluente y 0,3 m³ de material de soporte. El motivo para utilizar la conformación circular en los humedales fue simplemente práctico.

Se ensayaron dos tipos de materiales de soporte por triplicado: a) sedimento de la fosa (principalmente arena de grano fino) y b) grava comercial (2-12 mm de diámetro). A los 3 tanques restantes se les adicionó únicamente el efluente de la mina (controles), con la finalidad de evidenciar la influencia de los materiales de soporte y los factores ambientales (irradiación, temperatura, humedad, entre otros) sobre la calidad del efluente final.

Los humedales que contaban con los materiales de soporte (sedimento y grava) fueron provistos de la especie *Typha dominguensis*, a una densidad de 14,3 individuos/m² (distribuidos homogéneamente), provenientes de la fosa de drenaje de la mina. Con la finalidad de homogenizar la biomasa de estas plantas en cada humedal, se seleccionaron individuos de tamaño similar, a los cuales se les cortaron las hojas a la misma longitud al inicio de la experiencia (altura después de la poda = 1,15 m). Durante los ensayos preliminares, densidades menores de la planta mostraron resultados poco satisfactorios.

Una vez conformados los humedales, se consideró un período de 2 meses para la aclimatación de las plantas y del sistema en general. Posteriormente, las unidades funcionaron por carga secuencial, estableciéndose los tiempos de retención hidráulicos (TRH) de 24, 72, 120, 168 y 216 h, para coleccionar 2 litros del efluente tratado (reponiendo el volumen con drenajes de la mina). En las muestras de aguas coleccionadas (efluente), al finalizar cada TRH siempre se determinaron pH, oxígeno disuelto y temperatura (*in situ*), además de alcalinidad total [6] y los metales.

Determinación de metales

Se utilizó la técnica de espectrometría por absorción atómica con llama (equipo Perkin Elmer modelo 3100) para las determinaciones de Fe y Zn, mientras que la absorción atómica con horno de grafito (Perkin Elmer modelo

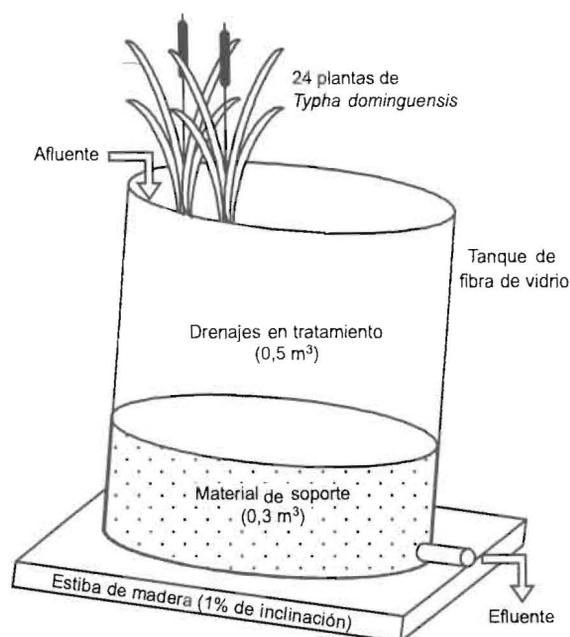


Figura 1. Esquema del diseño de los humedales construidos para este estudio.

AS-60) se empleó para las determinaciones de Al, Pb y Ni [6].

Previo al análisis espectrométrico, las muestras fueron digeridas en bombas tipo Parr (modelo 243 ACT 304), utilizando HNO₃ concentrado grado analítico (Riedel De Häen).

Se realizó un estudio de exactitud y precisión sobre diferentes muestras del sistema de tratamiento, con la finalidad de validar analíticamente la metodología de determinación de metales por espectrometría de absorción atómica. Para evaluar la exactitud (expresada como porcentaje de recuperación), se realizaron adiciones estándar sobre varias muestras antes de la digestión (n = 3), utilizando tres niveles de concentración para cada metal, a partir de soluciones certificadas de 1000 mg/L (MERCK). Para conocer la variabilidad en la repetibilidad de las mediciones (precisión), se calculó la desviación estándar relativa de muestras analizadas por pentuplicado (n = 5).

Evaluación estadística de los resultados

Se realizó un análisis ANOVA de dos vías (Statistica 4.3 Stasoft, 1993) para determinar las diferencias significativas de las concentraciones de los metales, considerando los diferentes tratamientos (humedales con sedimento, grava y con-

troles) y los TRH aplicados. También se realizó un estudio de correlación simple para establecer la influencia de los parámetros fisicoquímicos y el TRH sobre las concentraciones finales de los metales.

Resultados y Discusión

Validación de la metodología de análisis de metales

El estudio de recuperación realizado para validar analíticamente la metodología de análisis de los metales, mostró valores medios de: Pb 99,01; Zn 102,67; Fe 98,34; Al 98,26 y Ni 100,25%, los cuales se encuentran dentro del rango normalmente aceptado para un estudio de adición estándar ($100 \pm 5\%$). Por otra parte, la precisión expresada como desviación estándar relativa (DSR) se encontró por debajo de 5% (DSR = 2,41%), mostrando un grado de variabilidad aceptable en las repeticiones de los análisis. Estos resultados evidencian la ausencia de interferencias espectrales en el análisis espectrométrico de metales [7], así como la confiabilidad de la metodología.

Caracterización inicial del afluente a los humedales (drenajes de mina)

La Tabla 1 muestra las características fisicoquímicas y contenido de metales iniciales de

los drenajes de mina empleados en este estudio. Este efluente está caracterizado por un pH ligeramente alcalino ($7,90 \pm 0,52$) y una alcalinidad total de $174,2 \pm 35,1$ mgCaCO₃/L, valores inusuales en los drenajes de minas, los cuales frecuentemente exhiben valores de pH ácidos como resultado de la oxidación de los minerales de azufre presentes en el área de explotación [2, 8, 9, 10], según la reacción: $4\text{FeS}_2 + 15\text{O}_2 + 14\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$ [10].

Los altos valores de pH del efluente pueden ser resultado de la abundancia de compuestos carbonatados (e.g. carbonato de calcio) en las adyacencias de la mina, de manera que pudieran contrarrestar un descenso significativo del pH [11]. En este sentido, el pH estaría regulado por el sistema de equilibrio buffer $\text{CO}_2\text{-HCO}_3^-\text{-CO}_3^{2-}$ [12]. Por otro lado, el incremento del pH de los suelos ácidos también puede ser debido a la reducción de los hidróxidos de compuestos de hierro y aluminio (e.g. $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e}^- + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 3\text{H}_2\text{O}$). En los sistemas de tratamiento biológico el pH y la alcalinidad juegan un papel importante en los procesos que determinan la presencia de metales en el efluente final, estableciendo su disolución, precipitación o adsorción sobre otros materiales [11, 13-15].

En cuanto a las concentraciones iniciales de los metales evaluados, los niveles de Pb excedieron el límite máximo establecido por la normativa venezolana de 0,5 mg/L [16], requiriendo-

Tabla 1
Caracterización fisicoquímica y contenido de metales iniciales de los drenajes de la mina carbonífera utilizados en este estudio

Parámetros	Drenaje de la mina	Decreto 883*
pH	$7,90 \pm 0,52$	6-9
Alcalinidad total (mgCaCO ₃ /L)	$174,2 \pm 35,1$	-
Oxígeno disuelto (mg/L)	$7,51 \pm 0,30$	-
Plomo (mg/L)	$0,50 \pm 0,26$	0,5
Zinc (mg/L)	$1,41 \pm 0,52$	5,0
Hierro (mg/L)	$0,14 \pm 0,06$	10
Aluminio (mg/L)	$1,48 \pm 0,68$	5,0
Níquel (mg/L)	$0,13 \pm 0,10$	-

n = 10, *Valor máximo permisible para vertido, publicado en la Gaceta Oficial No. 5021 de la República de Venezuela, de fecha 18 de diciembre de 1995.

se una alternativa de adecuación para este elemento. Si bien los niveles del resto de los metales determinados no sobrepasan los máximos exigidos (a excepción del Ni que no se considera en la legislación, pero que puede resultar altamente tóxico), estas concentraciones sirvieron para conocer su comportamiento bajo las condiciones de tratamiento establecidas.

Parámetros fisicoquímicos

El pH presentó una ligera disminución en los humedales de ensayo, obteniéndose valores medios de $7,31 \pm 0,11$ en los humedales provistos de sedimento y de $7,20 \pm 0,06$ en los humedales con grava; en contraposición a los humedales control ($8,15 \pm 0,06$) (Figura 2). Por otra parte, la alcalinidad total experimentó un aumento en los humedales con materiales de soporte, cuyas concentraciones medias fueron: $205,0 \pm 55,9$; $269,0 \pm 104,9$ y $314,8 \pm 99,7$ mgCaCO₃/L; para los humedales control, sedimento y grava, respectivamente. Este comportamiento del pH con respecto a la alcalinidad se ha atribuido a la disolución del dióxido de carbono; y posterior transformación a bicarbonato, según la reacción de equilibrio: $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ [17].

El comportamiento del pH y la alcalinidad total en los humedales de ensayo, evidencian el desarrollo de procesos físicos, químicos y biológicos, asociados con los materiales de soporte utilizados y la presencia de plantas y otros organismos desarrollados durante el período de estudio. Los valores obtenidos durante el período de estudio se consideran adecuados como para garantizar el desarrollo de una comunidad biológica capaz de participar en el proceso de tratamiento [11, 15].

Diversos procesos microbiológicos contribuyen a mantener la alcalinidad en estos sistemas de tratamiento, entre los que se cuentan: desnitrificación, amonificación, metanogénesis, reducción de sulfatos, de hierro y de manganeso [11, 18, 19]. Por ejemplo, algunos microorganismos fotosintéticos generan alcalinidad mediante la siguiente reacción: $6\text{HCO}_3^- (\text{ac}) + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 + 6\text{OH}^-$. Entre los factores físicos y químicos que pueden aumentar el pH y la alcalinidad, se pueden mencionar: adición de agentes neutralizantes, aireación, etc; los cuales pueden variar el potencial redox y/o aumentar la presión parcial del CO₂ en el efluente (alcalinidad) [11].

El contenido de oxígeno disuelto en los humedales control se mantuvo en $7,57 \pm 0,23$ mg/L, concentración que disminuyó tanto en los humedales con sedimento ($4,22 \pm 0,21$ mg/L) como en los que contenían grava ($2,62 \pm 0,39$ mg/L).

Las concentraciones de oxígeno disuelto se mantuvieron estables en cada tipo de humedal, influenciadas por el material de soporte utilizado (Figura 2), originándose una marcada disminución con respecto al control, especialmente en los humedales provistos de grava. El comportamiento del oxígeno disuelto en los humedales es el resultado de las interacciones entre los contaminantes presentes en el afluente (demanda química y biológica de oxígeno), las plantas asociadas y los microorganismos que se desarrollan en los materiales de soporte [15].

Plomo

El análisis de varianza (ANOVA) mostró que el comportamiento de los metales está influenciado por el tipo de material de soporte empleado

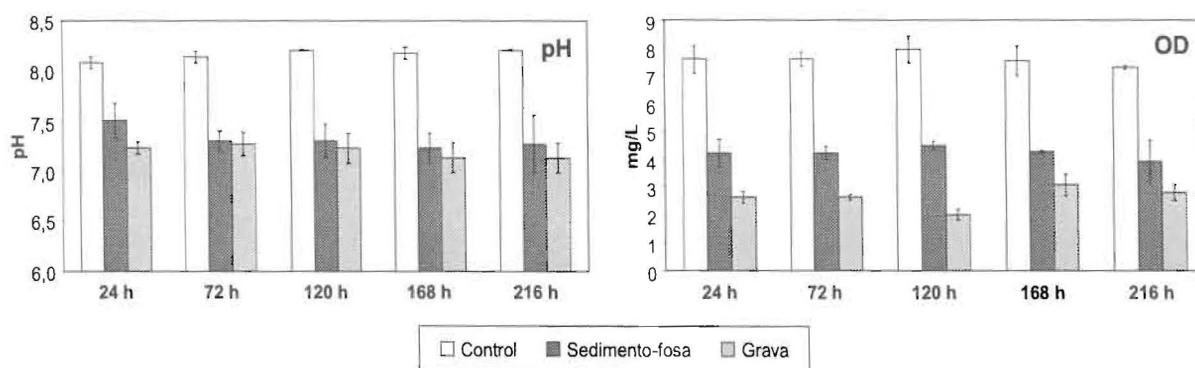


Figura 2. pH y oxígeno disuelto (OD) del efluente respecto al tiempo de retención hidráulico, durante el tratamiento de los drenajes de la mina.

y el TRH aplicado, encontrándose valores significativamente diferentes ($P < 0,01$; $n = 15$) entre los humedales con sedimento, con grava y los humedales control, a los tiempos de retención de 24, 72, 120, 168 y 216h.

Las concentraciones de Pb variaron entre 0,48 y 1,36 mg/L durante la etapa experimental, para encontrarse los valores medios de $0,58 \pm 0,06$; $1,00 \pm 0,14$ y $0,80 \pm 0,08$ mg/L en los humedales control, los provistos de sedimento y grava, respectivamente.

El estudio de correlación de variables, considerando $n = 15$, $P < 0,05$ y el valor teórico $r = 0,497$, mostró que en los humedales con sedimento los niveles de Pb estuvieron determinados por el oxígeno disuelto ($r = 0,733$) y el TRH ($r = -0,680$), mientras que en los humedales con grava respondieron a los valores de alcalinidad total ($r = -0,530$).

Este metal presentó una ligera disminución en los efluentes de los humedales provistos de material de soporte, especialmente en los que contenían sedimento (Figura 3). La mayor proporción de Pb encontrada en los humedales de ensayo con respecto a los humedales control, puede ser resultado de la liberación de metales desde el material de soporte (humedales con sedimento) y secreción desde las plantas (humedales con grava) [5]. Las concentraciones de Pb estuvieron por encima del límite permisible para la descarga a cuerpos de aguas naturales (0,5 mg/L) establecido por la legislación venezolana [16].

Considerando que la solubilidad del Pb aumenta cuando desciende el pH y la alcalinidad, la presencia de carbonatos y la alcalinización de los drenajes son factores que restringen la solubilidad de este metal. El Pb presenta limitada solubilidad debido a la formación de complejos con la materia orgánica, adsorción por óxidos y arcillas; y precipitación con carbonatos, hidróxidos y fosfatos [20]. Sin embargo, debido a la naturaleza de los materiales de soporte utilizados en este estudio y a otros factores que serán discutidos posteriormente, la capacidad de retención de Pb fue limitada.

Weis y Weis [5] han encontrado un punto interesante de discusión con respecto al papel de los humedales como fuentes o trampas de meta-

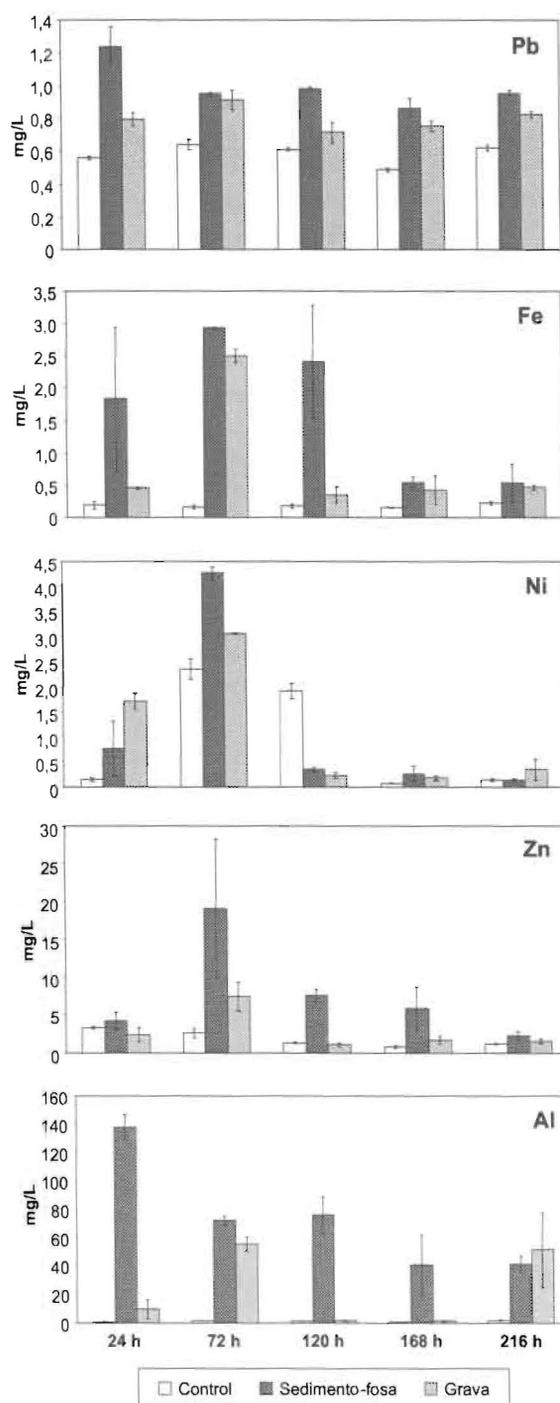


Figura 3. Valores medios y desviaciones estándares de las concentraciones de metales en el efluente durante el tratamiento de los drenajes de la mina.

les. Por una parte, estos sistemas de tratamiento pueden actuar en la inmovilización de metales, especialmente si presentan sedimentos anóxicos y reducidos, pero por otra, los mecanismos desarrollados (e.g. oxidación de los sedimentos) por algunas especies de plantas, contribuyen con la liberación de estos elementos haciéndolos más biodisponibles. Los metales al ser absorbidos por las raíces son transportados a través de los tejidos de la planta, desde los cuales pueden ser nuevamente secretados. En estos casos, como los niveles de los contaminantes incrementan en el efluente, la habilidad del sistema de humedales puede ser inapropiada para la eliminación de los metales, funcionando más bien como una fuente de toxicidad. Si bien en muchos casos los humedales actúan eficientemente en la inmovilización de metales pesados, con una relativamente baja exportación a los ecosistemas adyacentes [21], en otras situaciones, la habilidad de ciertas plantas para estabilizar metales puede ser sólo en corto término [5].

También resulta importante destacar la contribución de otras posibles fuentes de Pb en la zona de explotación de la mina, relacionada con el transporte de carbón, maquinaria de excavación, vehículos automotores, etc. El Pb elemental y gran parte de sus compuestos se distribuyen en forma excesiva en el ambiente cuando se descargan a través de los tubos de escape de los automóviles y se dispersan en la atmósfera como sustancias gaseosas o porciones de sólidos denominadas macropartículas, pudiendo ser sedimentado en el suelo, sobre las plantas y en el agua.

Las plantas del género *Typha* pueden tolerar y acumular altas concentraciones de Pb por procesos de rizofiltración [22]. Estas plantas pueden estabilizar el Pb en el suelo previniendo su lixiviación por acumulación del metal en las raíces o en las placas que se forman en la superficie de las raíces.

Adicionalmente, la biomagnificación de Pb en los humedales es particularmente importante ya que puede ser conducido hasta niveles tróficos superiores y limitar el desarrollo de la comunidad vegetal acuática. Los mecanismos de acumulación de Pb están relacionados principalmente con su sedimentación en forma de sales y coprecipitación con Mn y Fe [23].

Zinc

En los humedales construidos las concentraciones de Zn variaron entre 0,67 y 28,28 mg/L. Los valores medios para los humedales control, los provistos de sedimento y para los que tenían grava fueron $1,85 \pm 1,03$; $7,88 \pm 6,54$ y $2,80 \pm 2,60$ mg/L, respectivamente.

Las concentraciones de Zn en los efluentes de los humedales provistos de material de soporte, disminuyeron marcadamente después de 72 h (Figura 3). En los humedales control las concentraciones de Zn se mantuvieron constantes y por debajo de las observadas en los humedales con materiales de soporte. Las variaciones de la alcalinidad total ($r = -0,700$) fueron determinantes para establecer la presencia de Zn sólo en los humedales con sedimento.

La mayor proporción de Zn encontrada en los humedales de ensayo con respecto al control, puede ser debida a la liberación de metales desde el material de soporte (humedales con sedimento) y a la excreción desde las plantas (humedales con grava) [5], al igual que lo observado con respecto al Pb. En tal sentido, la resuspensión del sedimento contribuye a la magnificación de las concentraciones de Zn en el efluente de los humedales (humedales con sedimento), particularmente por la presencia de compuestos azufrados en los sólidos suspendidos [23].

Los humedales provistos de grava también mostraron buen comportamiento en cuanto a la remoción de Zn, mostrando buena eficiencia del material para la retención, además de proveer espacios aéreos necesarios para el desarrollo de las raíces de las plantas, lo cual favorece la absorción de los metales disueltos en el efluente [24]. Bajo estas condiciones de tratamiento, las concentraciones de Zn se mantuvieron por debajo del límite permisible nacional (5,0 mg/L) [16], después de 72 h de tratamiento. El Zn es uno de los metales más fácilmente removibles de los efluentes contaminados en sistemas de humedales, quedando retenido básicamente en el material de soporte [24]. La concentración de Zn y la eficiencia de reducción parecen estar correlacionadas con la concentración de entrada [25].

La reducción de sulfatos también ha sido señalada como uno de los mecanismos impor-

tantes en la remoción de metales tóxicos, particularmente de Zn, Cu y Cd; formando sulfuros altamente insolubles, según la reacción: $Zn^{+2} + H_2S \rightarrow ZnS + 2H^+$ [11].

Hierro

Las concentraciones de Fe variaron entre 0,13 y 3,38 mg/L durante la etapa experimental, para encontrarse los valores medios de $0,18 \pm 0,03$; $1,56 \pm 1,09$ y $0,83 \pm 0,93$ mg/L en los humedales control, los provistos de sedimento y en los humedales con grava, respectivamente. Estas concentraciones de Fe resultan mucho menores a las reportadas por Woulds y Ngwenya (200-250 mg/L) para efluentes mineros de Glasgow, Reino Unido [10].

La alcalinidad total ($r = -0,570$) y el TRH ($r = -0,640$) mostraron influencia sobre las concentraciones finales de Fe en los humedales con sedimento de la fosa.

Al igual que los otros metales estudiados, hay una tendencia a disminuir el contenido de Fe conforme aumenta el TRH (Figura 3), tanto en los humedales con sedimento como en los provistos de la grava comercial, especialmente en estos últimos al TRH de 120 h (86,5%). En los humedales control las concentraciones de Fe se mantuvieron constantes y por debajo de las obtenidas en los humedales provistos de materiales de soporte. Este incremento pudo estar asociado con la liberación de metales desde el material de soporte y posiblemente de las plantas [5], como se ha explicado anteriormente. No obstante, las concentraciones de Fe en los humedales con materiales de soporte nunca excedieron el límite establecido por la normativa venezolana (10 mg/L) [16].

El Fe también puede aumentar en los efluentes de estos sistemas debido a su precipitación en los sedimentos y posterior salida como sólidos suspendidos [23, 26]. La liberación de óxidos minerales puede ser una fuente importante de Fe en los humedales que reciben drenajes ácidos de minas [26].

En aguas oxigenadas el Fe (III) es oxidado y precipita como óxido férrico. Estos procesos de oxidación son el principal resultado del metabolismo de las bacterias acidófilas [8]. Bajo condiciones anóxicas, el Fe (III) puede ser utilizado por ciertos grupos de microorganismos como aceptor

terminal de electrones [9, 18]. Este proceso de eliminación del Fe soluble es dominante en aguas impactadas por drenajes de minas carboníferas. La reducción de Fe (III) es mediada por bacterias acidófilas reductoras de Fe, entre las que se encuentran especies de *Acidiphilium* [27].

La oxidación de hierro en los humedales aerobios es un proceso básicamente abiótico pero puede ser acelerado (en menor grado) por microorganismos. El pH y el oxígeno disuelto dictaminan la velocidad de oxidación de hierro. En los humedales que operan a pH neutro (como en este caso), la oxidación química de los iones ferrosos se lleva a cabo rápidamente, a pesar de la presencia de bacterias neutrófilas oxidadoras de hierro que habitan en la interfase de zonas aeróbicas-anaeróbicas (como *Gallionella ferruginea*) y aquellas que descomponen el hierro orgánicamente acompañado (como *Leptothrix* spp.) [11].

Aluminio

El comportamiento de las concentraciones de Al durante el ensayo piloto se presentan en la Figura 3, las cuales estuvieron entre 0,62 y 146,80 mg/L. Los valores promedios para los humedales control, humedales provistos de sedimento y humedales con grava fueron $1,11 \pm 0,44$; $73,45 \pm 39,68$ y $23,81 \pm 27,25$ mg/L, respectivamente.

Hubo una marcada disminución de las concentraciones de Al en los efluentes de los humedales con sedimento, no obstante, en los humedales con grava el contenido de Al generalmente fue menor, encontrándose una remoción de 97,3% al TRH de 120 h con respecto a la etapa anterior (72 h). En los humedales control las concentraciones de Al se mantuvieron constantes y por debajo de las encontradas en los humedales con materiales de soporte, especialmente de los que contaban con sedimento, donde los niveles finales de Al respondieron a los cambios de pH ($r = 0,582$), oxígeno disuelto ($r = 0,870$) y TRH ($r = -0,860$). Sin embargo, se ha mencionado que el Al no participa de las reacciones de óxido-reducción que se llevan a cabo dentro de los humedales, en tal sentido, sus concentraciones no están directamente afectadas por el desarrollo de condiciones aeróbicas o anaeróbicas [28].

Las concentraciones de Al en los humedales con sedimento siempre estuvieron por encima

de los máximos permisibles por la normativa legal nacional (5 mg/L) [16], mientras que en los humedales con grava los valores fueron menores que este índice a los TRH de 120 ($1,50 \pm 0,43$ mg/L) y 168 ($1,37 \pm 0,56$) h.

Von der Heyden y New [29] sugieren que el Al, al igual que el Fe, muestra una tendencia a precipitar en los humedales debido a la saturación de sus precipitados hidroxidos, oxihidroxidos e hidroxisulfatos (coprecipitación con Cu) con el Al disuelto, con lo cual tiende a disminuir rápidamente en la superficie de los humedales [24, 30]. Este mecanismo de remoción de aluminio está favorecido por las condiciones neutras mantenidas en el sistema experimental (Figura 2) [30]. Este metal también puede ser adsorbido y acumulado en las raíces de las plantas [24].

Níquel

En el sistema de humedales las concentraciones de Ni estuvieron entre 0,08 y 4,39 mg/L, con valores promedios de $0,93 \pm 1,11$ mg/L en los humedales control; $1,16 \pm 1,75$ mg/L en los humedales con sedimento y $1,10 \pm 1,26$ mg/L en los humedales con grava.

La alcalinidad total fue el parámetro determinante en el comportamiento de las concentraciones de Ni, tanto en los humedales con sedimento ($r = -0,930$), como en los de grava ($r = 0,690$), observándose también la influencia del TRH en estos últimos ($r = -0,700$).

Existe una fuerte tendencia hacia la disminución de las concentraciones Ni con respecto al TRH (Figura 3), obteniéndose los mayores porcentajes de remoción a las 120 h (90,6%), tanto para los humedales con sedimento como para los de grava (con respecto al TRH de 72 h). A diferencia de los otros metales estudiados, la concentración de Ni en los humedales control también mostró una tendencia a disminuir luego que se incrementó a las 72 h, estando incluso por encima de los valores de Ni de los humedales con materiales de soporte a las 120 h. No se cuenta con un límite máximo permisible en la normativa venezolana [16] para establecer la adecuación de este efluente mediante la tecnología aplicada, no obstante, se consideran que las concentraciones de Ni son bajas al final del tratamiento.

El aumento de este metal en el sistema de humedales posiblemente esté asociado con la deposición de material particulado rico en Ni [31], así como a la liberación desde el material de soporte. La dispersión-deposición atmosférica de los metales en las áreas de explotación minera es producto de las distintas actividades que se desarrollan en las inmediaciones de la mina, entre las que se encuentran las exhaustivas emisiones por parte de la flota automotora, así como la deposición de material particulado y otros sólidos sedimentables, durante las actividades de excavación y explotación [32].

Por otra parte, el Ni al igual que el Zn, muestra una tendencia a ser adsorbido a la superficie de los sólidos suspendidos, para luego ser incorporado a los sedimentos, debido a que no se alcanza una concentración de saturación con ninguna de sus fases insolubles, como en el caso del Fe y Al. De esta manera, el Ni tiende a permanecer en la superficie de los humedales [29].

El comportamiento de los metales pesados en sistemas de humedales, así como su posible remoción, dependen del metal en cuestión y de su concentración en solución. Los estudios sugieren que el material de soporte (sustrato) cuenta con un punto de saturación, a partir del cual no puede ser removida mayor cantidad del elemento [3].

En los sedimentos de los humedales (materiales de soporte) se lleva a cabo la acumulación de metales y otros componentes tóxicos presentes en los efluentes. En tal sentido, estos materiales pueden llegar a convertirse en una fuente potencial de contaminación, con lo cual surge la necesidad de evaluar la utilidad de estos sistemas como fitorremediadores, en cuanto a su capacidad de recuperación e impacto sobre los ecosistemas circundantes.

Conclusiones

Los metales tienden a retenerse en los humedales conforme aumenta el tiempo de contacto del efluente con el material de soporte y las plantas, particularmente en las unidades provistas de sedimento. Sin embargo, esta remoción corresponde en parte a la estabilización de la carga

metálica inicialmente resuspendida de los mismos sedimentos. El metal que mostró menor tendencia a la remoción fue el Pb.

Los mecanismos que pudieran explicar la movilidad de los metales en los humedales de ensayo son: a) resuspensión-adsorción desde el sedimento de la fosa y la grava, b) excreción por parte de las plantas y c) deposición de material atmosférico en la zona.

La proporción final de los metales estudiados en los humedales dotados con sedimento de la fosa y grava, estuvo definida como Al > Zn > Fe > Ni > Pb y Al > Zn > Ni > Fe > Pb, respectivamente.

Surge la necesidad de continuar estudiando el papel de los humedales como fuentes o trampas de metales, identificando los mecanismos que involucran la absorción-liberación de los compuestos metálicos, atendiendo particularmente el manejo de los subproductos generados, tales como: la biomasa vegetal y los distintos estratos del medio de soporte, una vez saturados de contaminantes.

Referencias Bibliográficas

1. Madigan M., Martinko J. y Parker J.: "Brock, biología de los microorganismos". 8^{va} edición. Prentice Hall Hispanoamericana, S. A. Madrid, 1998.
2. Tang S.: "Experimental study of a constructed wetland for treatment of acidic wastewater from an iron mine in China". *Ecol. Eng.* Vol. 2 (1993) 253-259.
3. Manios T., Stentiford E. and Millner P.: "Removal of heavy metals from a metaliferous water solution by *Typha latifolia* plants and sewage sludge compost". *Chemosphere*. Vol. 53 (2003) 487-494.
4. Walker D. and Hurl S.: "The reduction of heavy metals in a stormwater wetland". *Ecol. Eng.* Vol. 18, Nro. 4 (2002) 407-414.
5. Weis J. and Weis P.: "Metal uptake, transport and release by wetland plants: implications for phytoremediation and restoration". *Environ. Int.* Vol. 30 (2004) 685-700.
6. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) and Water Environmental Federation (WEF): "Standard methods for examination of water and wastewater". 20th edition. American Public Health Association, Washington DC, 1998.
7. Maia S., Welz B., Ganzarolli E. and Curtius A.: "Feasibility of eliminating interferences in graphite furnace atomic absorption spectrometry using analyte transfer to the permanently modified graphite tube surface". *Spectrochim. Acta Part B*, Vol. 57 (2002) 473-484.
8. Pronk J. and Johnson D.: "Oxidation and reduction of iron by acidophilic bacteria". *Geomicrobiol. J.* Vol. 10 (1992) 153-171.
9. Küsel K., Roth U., Trinkwalter T. and Peiffer S.: "Effect of pH on the anaerobic microbial cycling of sulphur in mining-impacted freshwater lake sediments". *Environ. Exp. Bot.* Vol. 46 (2001) 213-223.
10. Woulds C. and Ngwenya B. "Geochemical processes governing the performance of a constructed wetland treating acid mine drainage, central Scotland". *Appl. Geochem.* Vol. 19 Nro. 11 (2004) 1773-1783.
11. Johnson D. and Hallberg K. "Acid mine drainage remediation options: a review". *Sci. Total Environ.* Vol. 338 (2005) 3-14.
12. Margalef R.: "Ecología". Ediciones Omega S.A. Barcelona, 1997.
13. Kadlec R. and Knight R.: "Treatment Wetlands". CRC Press. Boca Raton. Florida, 1996.
14. Goulet R. and Pick F.: "Changes in dissolved and total Fe and Mn in a young constructed wetland: Implications for retention performance". *Ecol. Eng.* Vol. 17 (2001) 373-384.
15. Stottmeister U., WieBner A., Kusch P., Kappelmeyer U., Kästner M., Bederski O., Müller R. and Moormann H.: "Effects of plants and microorganisms in constructed wetlands for wastewater treatment". *Biotechnol. Adv.* Vol. 22 (2003) 93-117.
16. Gaceta Oficial de la República de Venezuela Nro. 5021, Extraordinario. Decreto 883: "Normas para la clasificación y el control de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos", 1995.
17. Sawyer C., McCarty P. y Parkin G.: "Química para Ingeniería Ambiental". Cuarta Edición.

- McGraw-Hill Interamericana S.A. Bogotá, 2000.
18. Andersen R. and Schiff S.: "Alkalinity generation and the fate of sulphur in lake sediments". *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* Vol. 44 (1987) 188-193.
 19. Halverson N.: "Review of Constructed Subsurface Flow vs. Surface Flow Wetlands". Westinghouse Savanna River Company, Aiken, 2004.
 20. Blaylock M., Salt D., Dushenkov S., Zakarova O., Gussman C., Kapulnik Y., Ensley B. and Raskin I.: "Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil-applied chelating agents". *Environ. Sci. Technol.* Vol. 31 (1997) 860-865.
 21. MacFarlane G., Pulkownik A. and Burchett M.: "Accumulation and distribution of heavy metals in the grey mangrove, *Avicennia marina* (Forsk.) Vierh.: biological indication potential". *Environ. Pollut.* Vol. 123 (2003) 139-151.
 22. Chaney R., Malikz M., Li Y., Brown S., Brewer E., Angle J. and Bake A.: "Phytoremediation of soils metals". *Curr. Opin. Biotechnol.* Vol. 8 (1997) 279-284.
 23. Peltier E., Webb S. and Gaillard J.: "Zinc and lead sequestration in an impacted wetland system". *Adv. Environ. Res.* Vol. 8 (2003) 103-112.
 24. Cheng S., Grosse W., Karrenbrock F. and Thoennessen M.: "Efficiency of constructed wetlands in decontamination of water polluted by heavy metals". *Ecol. Eng.* Vol. 18, Nro. 3 (2002) 317-325.
 25. Noller B., Woods P. and Ross B.: "Case studies of wetland filtration of mine waste water in constructed and naturally occurring systems in Northern Australia". *Water Sci. Tech.* Vol. 29 (1994) 257-266.
 26. Tarutis W. and Unz R.: "Iron and manganese release in coal mine wetland microcosms". *Wat. Sci. Technol.* Vol. 32, Nro. 3 (1995) 187-192.
 27. Küsel K., Dorsch T., Acker G. and Stackebrandt E.: "Microbial reduction of Fe (III) in acidic sediments: isolation of *Acidiphilium cryptum* JF-5 capable of coupling the reduction of Fe (III) to the oxidation of glucose". *Appl. and Environ. Microbiol.* Vol. 65 (1999) 3633-3640.
 28. Reddy K. and D'Angelo E.: "Soil process regulating water quality in wetlands. *Global Wetlands: Old World and New*". Elsevier, Amsterdam, 1994.
 29. Von der Heyden C. and New M.: "Sediment chemistry: a history of mine contaminant remediation and an assessment of processes and pollution potential". *J. Geochem. Explorat.* Vol. 82 (2004) 35-57.
 30. Mitsch W. and Wise K. "Water quality, fate of metals and predictive model validation of a constructed wetland treating acid mine drainage". *Wat. Res.* Vol. 32 Nro. 6 (1998) 1888-1900.
 31. Reimann C., Halleraker J., Kashulina G. and Bogatyrev I.: "Comparison of plant and precipitation chemistry in catchments with different levels of pollution on the Kola peninsula, Rusia". *Sci. Total Environ.* Vol. 243/244 (1999) 169-191.
 32. Seames W.: "An initial study of the fine fragmentation fly ash particle mode generated during pulverized coal combustion". *Fuel Process. Technol.* Vol. 81 (2003) 109-125.

Recibido el 25 de Octubre de 2004

En forma revisada el 29 de Mayo de 2006