

# Humedales contruidos para el tratamiento de drenajes de una mina carbonífera

*Julio César Marín\*, Adriana López, Elisabeth Behling, Nancy Rincón,  
Altamira Díaz y Nola Fernández*

*Departamento de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (DISA), Escuela de Ingeniería Civil,  
Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia, Apartado 526, Maracaibo 4001-A,  
Estado Zulia, Venezuela.*

Recibido: 30-05-05 Aceptado: 15-11-06

## Resumen

Los humedales contruidos han resultado eficientes para mejorar la calidad de las aguas residuales industriales, gracias a su capacidad de remoción y amortiguamiento de los contaminantes que involucran procesos microbiológicos como la reducción de sulfatos. La reducción desasimilatoria de sulfatos es un proceso metabólico mediante el cual se reducen sulfatos y se producen sulfuros, convirtiéndose en una solución permanente, completa y conveniente para contrarrestar la contaminación causada por los drenajes de minas. En la presente investigación se implementaron humedales para el tratamiento de los residuos líquidos de una industria carbonífera, caracterizados por un alto contenido de sulfatos ( $6.333,95 \pm 334,53$  mg/L). Los ensayos se realizaron en tanques provistos de dos materiales de soporte distintos (grava y sedimento de la fosa de almacenamiento de los drenajes) y de la planta *Typha dominguensis*, estableciéndose los tiempos de retención hidráulicos (TRH) de 24, 72, 120, 168 y 216 h. Los resultados muestran que las concentraciones de DQO soluble, nitrógeno total Kjeldahl y P-total se mantuvieron por debajo del límite permisible establecido por la normativa venezolana. La variabilidad de los parámetros estudiados está determinada por el tipo de material de soporte y los TRH empleados (ANOVA). El sistema resultó altamente eficiente para reducir el contenido de sulfatos, obteniéndose porcentajes de remoción >80% al TRH de 120 h, evidenciando altos niveles de reducción microbiana de sulfatos ( $2,72$  gSO<sub>4</sub><sup>-</sup>/L.d). El tratamiento con humedales contruidos es una alternativa viable para la depuración de los residuos líquidos de la industria carbonífera.

**Palabras clave:** Drenajes de minas; humedales contruidos; sulfatos; tratamiento biológico; *Typha dominguensis*.

## Constructed wetlands for wastewater treatment of a coal mine

### Abstract

The constructed wetlands have turned out efficient to improve the quality of industrial residual waters, thanks to their removal capacity and soften of polluting agents that involves microbiological processes like sulfate reduction. The dissimilatory sulfate reduction is a metabolic process in which sulfates are reduced to sulfides, becoming a permanent, complete and solu-

\* Autor para la correspondencia. E-mail: jmarin@luz.edu.ve, julio-cesar.marin@universia.edu.ve

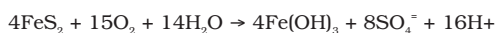
tion advisable to resist the pollution caused by mine drainages. In this investigation constructed wetlands were used for treatment the coal mine wastewaters, characterized by high sulfate contents ( $6,333.95 \pm 334.53$  mg/L). The tests were done in tanks provided with two different support materials (sediment of drainage storage pit and grave) and *Typha dominguensis*, establishing the hydraulic retention times (HRT) of 24, 72, 120, 168 and 216 h. The results show that soluble COD, Kjeldahl total nitrogen and P-total concentrations stayed below of permissible limit established by the Venezuelan norm. The variability of studied parameters was determined by support materials and HRT used (ANOVA). The system proved to be highly efficient for reduction of sulfate content, obtaining removal percentages >80% for a HRT of 120 h, indicating high levels of microbial sulfate reduction ( $2.72$  gSO<sub>4</sub><sup>=</sup>/L.d). Treatment with artificial wetlands is a viable alternative for purification of coal industry wastewater.

**Key words:** Biological treatment; mine wastewaters; constructed wetland; sulfate; *Typha dominguensis*.

## Introducción

Los humedales artificiales se han creado como proceso innovador para el tratamiento de las aguas residuales, aprovechando la capacidad de ciertas plantas acuáticas y microorganismos para vivir en condiciones fisicoquímicas extremas y realizar un importante papel depurador o fijador de sustancias tóxicas (1). Estos sistemas de tratamiento biológico resultan de menor costo al ser comparados con los tratamientos químicos convencionales (2, 3). Una amplia diversidad de plantas es empleada en los humedales construidos, entre las cuales se pueden mencionar los siguientes géneros *Phragmites*, *Cyperus*, *Typha*, *Juncus*, *Villarsia* y *Spartina* (4-6).

Los humedales construidos han sido ampliamente utilizados para la depuración de drenajes de minas y otras industrias (3, 4). Los drenajes ácidos de minas son generados por la oxidación de los minerales de azufre presentes en los desechos del área de explotación. Estos procesos oxidativos son relativamente complejos y se llevan a cabo mediante una serie de etapas, que pueden ser generalizadas en la siguiente reacción (3):



De esta manera, los drenajes de minas ricos en piritita (FeS<sub>2</sub>) son acidificados y enri-

quecidos con sulfatos y metales, produciendo efectos tóxicos sobre las comunidades acuáticas. La oxidación de piritita puede ser mediada por la bacteria *Thiobacillus denitrificans* en medio ácido (7).

Uno de los objetivos particulares en la aplicación de humedales en el tratamiento de efluentes mineros, consiste en la eliminación de los iones sulfatos. Este proceso es realizado por bacterias reductoras de SO<sub>4</sub><sup>=</sup> de los géneros *Desulfovibrio*, *Desulfotomaculum* y *Desulfuromonas* (8). El sulfato es utilizado como aceptor de electrones por algunos microorganismos, produciéndose finalmente H<sub>2</sub>S y HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. En tal sentido, la reducción desasimilatoria de sulfatos remueve iones SO<sub>4</sub><sup>=</sup> (Figura 1), aumenta el pH y la alcalinidad de las aguas contaminadas, convirtiéndose en una solución permanente, completa y conveniente para contrarrestar la polución causada por los drenajes de minas (3). Además, el sulfuro producido durante este proceso puede ser utilizado por algunas industrias químicas (10). La reducción de sulfatos se lleva a cabo en un amplio intervalo de valores de pH, con altas tasas a pH neutro.

Los humedales funcionan como transformadores de azufre ya que el H<sub>2</sub>S (tóxico) puede ser reoxidado a SO<sub>4</sub><sup>=</sup> por microorganismos quimiosintéticos y/o fotosintéticos bajo condiciones aeróbicas, formándose finalmente H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (el cual contribuye a la dis-



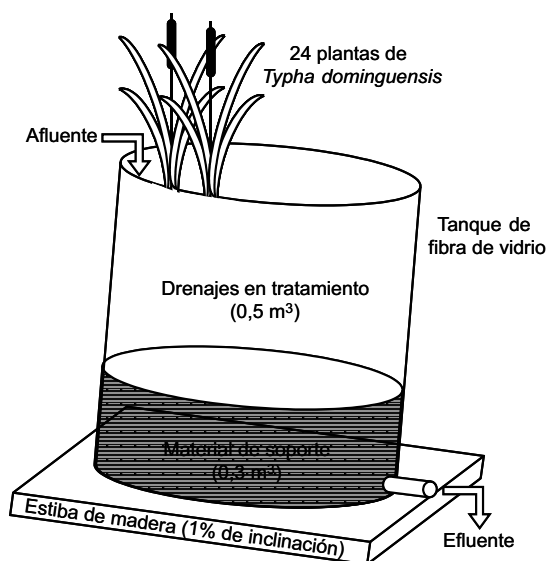


Figura 2. Esquema del diseño de los humedales construidos para el presente estudio.

m<sup>3</sup> de material de soporte. Los tanques fueron dispuestos sobre estibas de madera (1% de inclinación), con la finalidad de asegurar las condiciones hidráulicas para el flujo del sistema. Cada tanque fue provisto de una abertura de ¾ pulgadas en su parte inferior para la descarga del efluente tratado. La conformación circular de los humedales fue debida simplemente a razones prácticas.

Se ensayaron dos tipos de materiales de soporte (por triplicado): sedimento de la fosa (principalmente arena de grano fino) y grava comercial (2-12 mm de diámetro). Es importante mencionar que los sedimentos de los humedales (usualmente anóxicos y reducidos) funcionan como sumideros de metales y ciertos nutrientes. Los ensayos preliminares con el sedimento de la fosa y las plantas, mostraron su potencial para la conformación del sistema experimental.

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, las plantas y los factores ambientales (irradiación, temperatura, humedad, entre otros)

sobre la calidad del efluente final. A lo largo del trabajo los humedales de ensayo serán llamados: sedimento, grava y control.

A los humedales que contaban con los materiales de soporte (sedimento y grava) se les transplantaron 24 individuos adultos (14,3 ind/m<sup>2</sup>) de la especie *Typha dominguensis* (distribuidos equitativamente), desentraizados 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 final=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, fueron alimentados con el efluente de la mina y funcionaron de manera semi-continua (carga secuencial), para lo cual se establecieron los tiempos de retención hidráulicos (TRH) de 24, 72, 120, 168 y 216 h, colectándose 2 L del efluente tratado y reponiéndose el volumen con efluente fresco.

Las muestras del efluente tratado fueron recolectadas en envases plásticos de 1,5 L, obteniéndose además una alícuota apropiada (0,5 L) para los análisis *in situ*. Todas las muestras fueron refrigeradas y transportadas al laboratorio para realizar los análisis correspondientes.

### Parámetros fisicoquímicos y nutrientes

El pH, la temperatura y el oxígeno disuelto (OD) fueron determinados *in situ*. En el laboratorio se realizaron los análisis de alcalinidad total (método volumétrico con indicador verde de bromocresol-rojo de metilo), DQO soluble (método volumétrico de reflujo abierto, prefiltración con filtros de fibra de vidrio WHATMAN GF/C), nitrógeno total Kjeldahl (método volumétrico, previa digestión con ácido sulfúrico, sulfato de cobre y

sulfato de potasio), fósforo total (método colorimétrico del ácido ascórbico, previa digestión ácida), sulfatos (cromatografía iónica, equipo DIONEX modelo 2000i/SP, columna DIONEX AS11 y detector de conductividad) y sólidos suspendidos totales (SST) (método gravimétrico), según métodos estándar (11).

Se calcularon los porcentajes de remoción de los nutrientes para cada TRH, considerando como concentración inicial la correspondiente al TRH precedente.

#### Análisis estadístico de resultados

Se realizó un ANOVA de dos vías (STATISTICA for Windows Release 4.3 Stasoft, Inc 1993) para determinar las diferencias significativas de los parámetros evaluados (pH, alcalinidad total, OD, DQO soluble, NTK, P-total, sulfatos y SST), considerando los diferentes tratamientos (sedimento, grava y control) y los TRH aplicados. También se realizó un estudio de correlación de variables para establecer la influencia de los parámetros fisicoquímicos (pH, alcalinidad total y OD) y el TRH sobre las concentraciones finales de DQO soluble, NTK, P-total, sulfatos y SST.

## Resultados y Discusión

### Características iniciales de los drenajes de mina

Los resultados de la caracterización inicial realizada a los efluentes de la mina carbonífera se presentan en la Tabla 1. Al comparar estos valores con los establecidos por la legislación venezolana para la descarga a cuerpos de aguas naturales (12), se observa que las concentraciones de SST ( $122,5 \pm 18,4$  mg/L) y sulfatos ( $6.333,95 \pm 334,53$  mg/L), exceden los límites permisibles (80 y 1.000 mg/L, respectivamente). En particular, las concentraciones de sulfatos del efluente son 6,3 veces mayores al límite máximo, con lo cual se justifica la evaluación de un proceso de adecuación viable. Estas altas concentraciones de sulfatos son comunes en drenajes de áreas de explotación minera (13, 14) y están relacionadas con los procesos de oxidación que sufren los minerales de azufre (*p.ej.* pirita) expuestos durante las actividades de extracción (según la reacción mostrada en la introducción) (3).

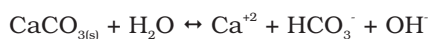
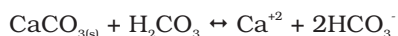
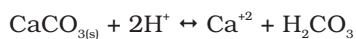
El pH ligeramente alcalino encontrado en los drenajes de la mina carbonífera (7,90

Tabla 1  
Caracterización inicial de los drenajes de la mina carbonífera utilizados como efluente en el presente estudio.

Parámetro	Efluente inicial <sup>1</sup>	Límite de descarga <sup>2</sup>
pH	7,90 ± 0,52	6-9
Alcalinidad total (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	174,2 ± 35,1	-
Oxígeno disuelto (mg/L)	7,51 ± 0,30	-
DQO soluble (mg/L)	30,40 ± 12,36	350 (como DQO total)
Nitrógeno total Kjeldahl (mg/L)	3,36 ± 0,64	40 (como N total)
Fósforo total (mg/L)	0,98 ± 0,22	10
Sulfatos (mg/L)	6.333,95 ± 334,53	1.000
Sólidos suspendidos totales (mg/L)	122,5 ± 18,4	80

<sup>1</sup>Media ± desviación estándar ( $n=10$ ), <sup>2</sup>Decreto 883, publicado en Gaceta Oficial Nro. 5021 de fecha 18 de diciembre de 1995.

$\pm 0,52$ ), podría ser el resultado de un enriquecimiento con minerales carbonatados presentes en la zona de explotación y posterior desarrollo de un sistema buffer  $\text{CO}_2\text{-HCO}_3^-\text{-CO}_3^{=}$  (15), el cual amortigua el ingreso de iones  $\text{H}^+$  producidos durante la oxidación de los minerales de azufre. La disolución de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) y dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) puede neutralizar la acidez, aumentando el pH, la alcalinidad ( $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ ) y la concentración de  $\text{Ca}^{+2}$  en los efluentes de minas, de acuerdo con las siguientes reacciones (16):



Por su parte, el oxígeno disuelto se mostró disponible en el efluente de la mina a una concentración media de  $7,51 \pm 0,30$  mg/L, considerada adecuada para satisfacer los requerimientos de las reacciones de degradación aeróbicas que se generan en los humedales (17, 18).

Durante la etapa experimental la temperatura ambiente, temperatura del efluente y humedad relativa fueron de  $38,3 \pm 3,5^\circ\text{C}$ ;  $28,2 \pm 2,2^\circ\text{C}$  y  $25,2 \pm 4,6\%$ , respectivamente.

### Tratamiento de los drenajes de mina en los humedales construidos

El análisis de varianza (ANOVA) mostró que los valores de pH ( $F=221,94$ ), alcalinidad total ( $F=133,04$ ), OD ( $F=705,18$ ), DQO soluble ( $F=48,45$ ), P-total ( $F=38,40$ ) y SST ( $F=221,41$ ) son significativamente diferentes ( $n=45$ ;  $p<0,001$ ) entre los tratamientos aplicados (sedimento, grava y control). Igualmente se observaron diferencias significativas ( $n=45$ ;  $p<0,001$ ) con respecto al TRH para la alcalinidad total ( $F=135,28$ ), DQO soluble ( $F=15,32$ ), P-total ( $F=103,81$ ), sulfatos ( $F=112,58$ ) y SST ( $F=107,34$ ). La

combinación de las variables (tratamiento + TRH) mostró diferencias significativas para alcalinidad total ( $F=37,59$ ), P-total ( $F=94,41$ ) y SST ( $F=36,22$ ). Estos resultados establecen que el material de soporte, los procesos fisicoquímicos desarrollados y la microbiota asociada, determinan la calidad del efluente final.

### pH, alcalinidad total y oxígeno disuelto

La Tabla 2 muestra los valores medios de los parámetros fisicoquímicos evaluados durante el tratamiento de los drenajes de la mina carbonífera en humedales construidos, considerando el tiempo de retención hidráulico (TRH).

El pH disminuyó ligeramente en los humedales con materiales de soporte y se mantuvo constante con relación al TRH, mostrando los valores medios de  $8,15 \pm 0,06$ ;  $7,31 \pm 0,11$  y  $7,20 \pm 0,06$ ; en los humedales control, con sedimento y con grava, respectivamente. Por su parte, la alcalinidad total fue variable y evidenció un ligero aumento con respecto al TRH, para obtenerse las concentraciones medias de  $205,0 \pm 55,9$  mg $\text{CaCO}_3$ /L en los humedales control;  $269,0 \pm 104,9$  mg $\text{CaCO}_3$ /L en los humedales con sedimento y  $314,8 \pm 99,7$  mg $\text{CaCO}_3$ /L en los humedales con grava.

Las diferencias de pH y alcalinidad encontradas entre los humedales experimentales y los que sirvieron como controles, están influenciadas por procesos físicos, químicos y biológicos asociados con los materiales de soporte utilizados, la presencia de plantas y otros organismos desarrollados durante el período de estudio (17). Diversos procesos han sido reportados como responsables del aumento de la alcalinidad en los humedales, entre los que se encuentran: oxidación de compuestos de azufre, reducción bacteriana desasimilatoria de sulfatos, amonificación, desnitrificación, nitrificación, metanogénesis y reducción de hierro (2, 19, 20, 21).

Tabla 2

Valores medios y desviación estándar ( $n=3$ ) para los parámetros fisicoquímicos evaluados durante el tratamiento de los drenajes de la mina carbonífera en humedales construidos, considerando el tiempo de retención hidráulico (TRH).

TRH (h)	pH	Alcalinidad total (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	Oxígeno disuelto (mg/L)
<b>Control</b>			
24	8,07 ± 0,06	130 ± 40	7,57 ± 0,50
72	8,13 ± 0,06	221 ± 11	7,60 ± 0,25
120	8,20 ± 0,01	274 ± 8	7,92 ± 0,50
168	8,17 ± 0,06	230 ± 4	7,51 ± 0,53
216	8,20 ± 0,01	170 ± 16	7,27 ± 0,07
<b>Material de soporte: Sedimento</b>			
24	7,50 ± 0,17	261 ± 25	4,22 ± 0,50
72	7,30 ± 0,10	94 ± 8	4,22 ± 0,25
120	7,30 ± 0,17	347 ± 33	4,49 ± 0,15
168	7,23 ± 0,15	351 ± 1	4,26 ± 0,06
216	7,27 ± 0,29	292 ± 1	3,91 ± 0,78
<b>Material de soporte: Grava</b>			
24	7,23 ± 0,03	216 ± 4	2,62 ± 0,20
72	7,27 ± 0,12	246 ± 24	2,62 ± 0,10
120	7,23 ± 0,15	344 ± 6	2,00 ± 0,19
168	7,13 ± 0,15	470 ± 26	3,07 ± 0,39
216	7,13 ± 0,15	298 ± 2	2,79 ± 0,28

Las concentraciones de oxígeno disuelto disminuyeron en los humedales dotados de materiales de soporte, particularmente en los que contaban con grava. Los valores medios en los humedales control, sedimento y grava fueron de 7,57 ± 0,23; 4,22 ± 0,21 y 2,62 ± 0,39 mg/L, respectivamente. 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 (17).

Los valores de pH, alcalinidad total y oxígeno disuelto del sistema experimental fueron satisfactorios para el desarrollo de

una comunidad biológica diversa, capaz de participar en el proceso de depuración de los efluentes de la mina.

### **Demanda química de oxígeno**

Las concentraciones de la DQO soluble estuvieron entre 20,80 y 48,55 mg/L durante la etapa experimental, obteniéndose valores medios de 25,10 ± 2,51; 39,15 ± 6,13 y 30,75 ± 5,89 mg/L en los humedales control, sedimento y grava, respectivamente. Todos estos valores son menores al límite máximo permisible establecido por la legislación venezolana (DQO total=350 mg/L), para la disposición en cuerpos de aguas naturales (12).

El análisis de correlación entre las variables estudiadas en los humedales con diferentes materiales de soporte; considerando  $n=5$ , un nivel de significancia de  $p<0,05$  y el coeficiente teórico  $r=0,878$ ; indica que las variaciones del TRH determinaron las concentraciones finales de DQO soluble ( $r=0,981$ ) en los humedales con grava. Los coeficientes de correlación ( $r$ ) positivos indican relaciones directas (los dos parámetros en cuestión siguen el mismo comportamiento; los dos aumentan o los dos disminuyen).

La baja carga orgánica de los efluentes mineros ha sido reportada como una limitante para el tratamiento biológico de estos desechos, debido a que no satisfacen los requerimientos de carbono de los organismos heterótrofos (14). No obstante, en el presente estudio se observó un ligero aumento de la DQO soluble en los efluentes de los humedales provistos de materiales de soporte, especialmente en los que contaban con sedimento (Figura 3). Este comportamiento es atribuido al incremento de distintas sustancias en el efluente tratado, como productos de la resuspensión del sedimento y de la excreción de compuestos orgánicos por parte de las plantas (rizodeposición) y otros organismos (6, 17). La composición química de

los exudados de plantas es muy variada, pudiéndose identificar productos como carbohidratos, vitaminas y ácidos orgánicos (17), los cuales pueden ser utilizados durante el metabolismo biológico como fuentes de carbono y energía. El incremento de los SST también contribuye con el aumento de la DQO del efluente.

En tal sentido, se considera que el contenido de materia orgánica dentro de los humedales fue suficiente para el desarrollo de una comunidad biológica diversa, quedando por establecerse si los compuestos orgánicos específicos presentes son fuentes de carbono idóneas para grupos microbianos particulares.

#### Nitrógeno total Kjeldahl

En los humedales artificiales las concentraciones de NTK variaron entre 1,12 y 21,60 mg/L. Los valores medios para los humedales control, sedimento y grava fueron  $3,93 \pm 0,42$ ;  $10,04 \pm 4,45$  y  $6,00 \pm 2,70$  mg/L, respectivamente. Las concentraciones de NTK se matuvieron por debajo de los requerimientos de la normativa legal venezolana (N-total=40 mg/L) para el vertido a sistemas naturales (12). Las variaciones de este parámetro

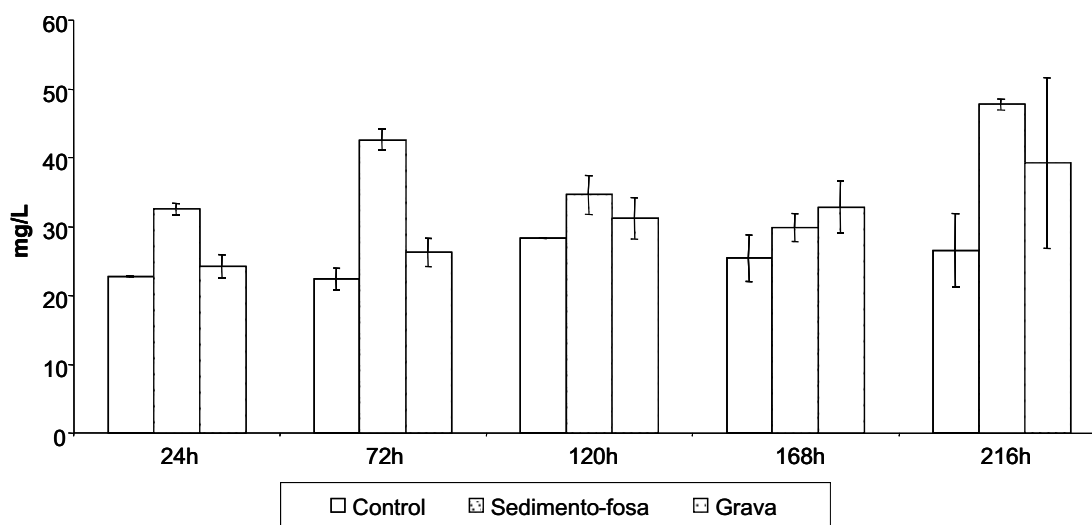


Figura 3. Concentraciones de DQO soluble (mg/L) del efluente con relación al TRH, durante el tratamiento de los drenajes de la mina carbonífera en humedales construidos.

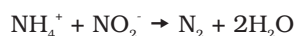
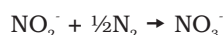
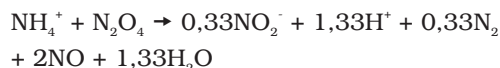


tro con relación al TRH se ilustran en la Figura 4. Las concentraciones finales de NTK correlacionaron significativamente con el TRH, tanto en los humedales con sedimento ( $r=-0,971$ ) como en los provistos de grava ( $r=-0,979$ ). Los coeficientes de correlación ( $r$ ) negativos indican relaciones inversas (un parámetro aumenta y el otro disminuye).

El NTK está constituido por las fracciones de nitrógeno orgánico y nitrógeno amoniacal ( $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ ) (11), lo cual explica en parte su variabilidad en estos sistemas de tratamiento biológico. La conversión (metabolismo) de nitrógeno orgánico e inorgánico hasta  $\text{N}_2$  o material celular (biomasa) por parte de los organismos vivos, favorece su reducción a los límites de descarga exigidos (22). La mayor remoción del contenido de NTK en el sistema experimental ocurrió en los humedales provistos con grava al TRH de 216 h (57%), gracias a la acción de las plantas y los microorganismos, así como a los procesos de sedimentación. Liang *et al.* (23) encontraron que las velocidades de remoción de NTK y DQO están directamente relacionadas con la cantidad de microorganismos presentes en los humedales artificiales.

Los principales mecanismos relacionados con la movilidad del nitrógeno en los hu-

medales son la nitrificación-desnitrificación microbiana (17). El amonio es utilizado por las plantas para su crecimiento y por las bacterias quimiolitotrofas (de los géneros *Nitrosomonas* y *Nitrobacter*) durante el proceso de nitrificación (24). Por lo tanto, la reducción del contenido de NTK en los humedales provistos de materiales de soporte, está relacionada con el desarrollo de este proceso microbiano. La remoción de  $\text{NH}_4^+$  se lleva a cabo con la participación combinada de tres grupos de bacterias quimiolitotrofas: oxidadoras aerobias de amonio, oxidadoras de nitrito y oxidadoras anaerobias de amonio, según las reacciones (25):



Otros procesos de transporte o translocación de nitrógeno son: deposición y resuspensión de material particulado, difusión de formas disueltas, migraciones por los microorganismos, etc.

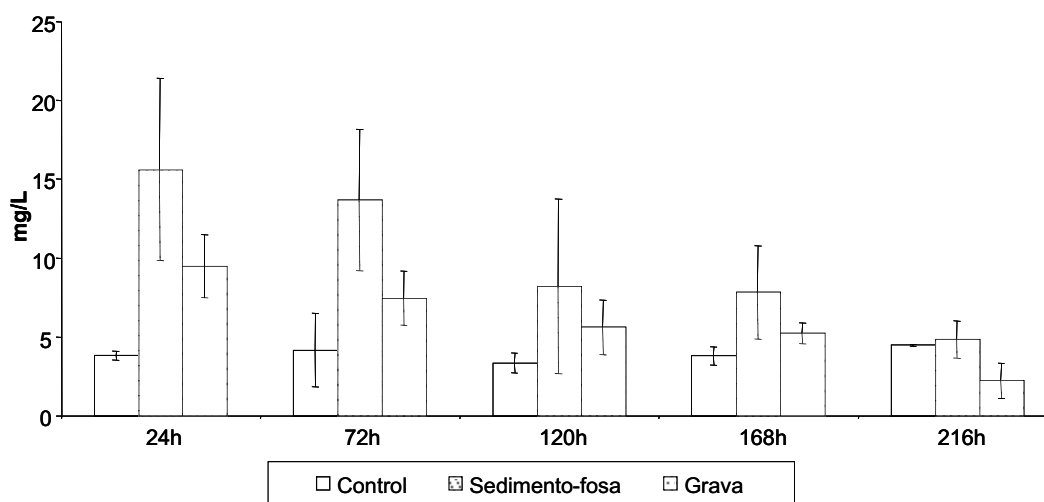


Figura 4. Concentraciones de nitrógeno total Kjeldahl (mg/L) del efluente con relación al TRH, durante el tratamiento de los drenajes de la mina carbonífera en humedales construidos.

### Fósforo total

Las concentraciones de P-total durante el ensayo experimental se presentaron en el rango de 0,20 a 1,66 mg/L. En los humedales control la concentración media fue  $1,47 \pm 0,06$  mg/L, mientras que en los humedales con sedimento y humedales con grava fueron  $0,61 \pm 0,35$  y  $0,64 \pm 1,37$  mg/L, respectivamente. No se obtuvieron valores significativos de correlación entre el P-total y los parámetros fisicoquímicos evaluados en este estudio.

La Figura 5 muestra la variabilidad de las concentraciones de P-total en los humedales construidos. El comportamiento de este nutriente estuvo determinado por la asimilación de fosfatos durante el crecimiento biológico (particularmente al TRH de 120 h) y el incremento de su concentración a los TRH de 168 y 216 h, como resultado de las interacciones con el material de soporte. Las fluctuaciones de las concentraciones de P-total en los humedales también están influenciadas por la presencia de óxidos de Fe y Al en el efluente de la mina (26), los cuales mejoran la capacidad de remoción de P por adsorción y precipitación químicas (27).

El aumento del contenido de P-total a partir del TRH de 120 h, particularmente en los humedales provistos de sedimento, es resultado del incremento de los SST (Figura 6). Altos niveles de SST condicionan la presencia de fósforo en el efluente, puesto que puede ser adsorbido sobre las partículas de arcilla y barro, bajo esta condición, la retención de fósforo en los humedales suele ser baja (28). De esta manera, el aumento del P-total y de otros elementos en los humedales está influenciado por procesos de resuspensión del sedimento (humedales con sedimento), excreción por parte de las plantas y desarrollo de diversos mecanismos fisicoquímicos (*p.ej.* floculación, sedimentación, precipitación y adsorción), resultantes de las interacciones (microbiológicas y fisicoquímicas) propias del sistema (6, 17, 29). No obstante, las concentraciones de P-total nunca sobrepasaron el máximo permisible de la legislación venezolana (10 mg/L) (12).

La capacidad de retención de P en los humedales también está influenciada por las características del suelo, y se encuentra favorecida bajo las siguientes condiciones: presencia de Al y Fe, suelos orgánicos en regímenes pobres de nutrientes y vegetación limitada por fosfatos.

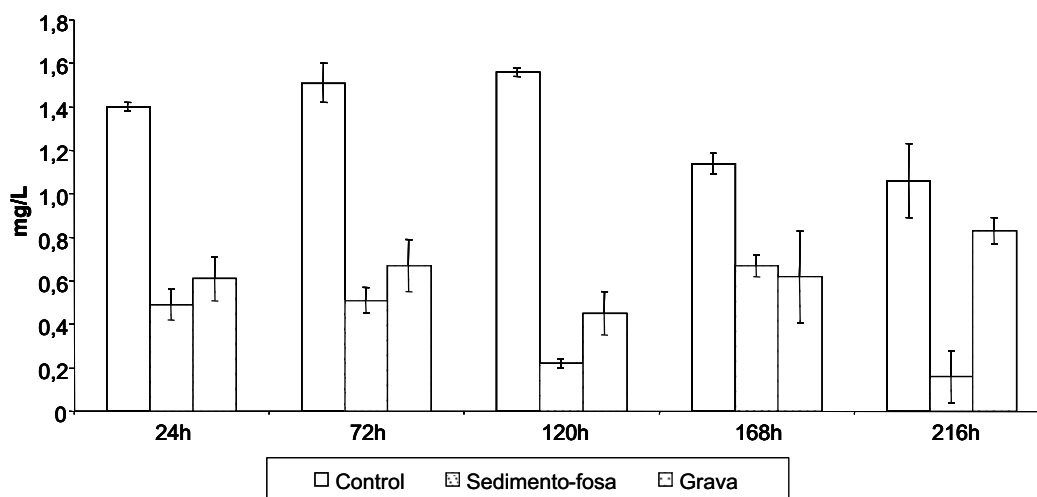


Figura 5. Concentraciones de fósforo total (mg/L) del efluente con relación al TRH, durante el tratamiento de los drenajes de la mina carbonífera en humedales construidos.

### Sólidos suspendidos totales

Las concentraciones de los SST variaron entre 18,7 y 978,4 mg/L, durante el estudio experimental. Los valores medios para los humedales control, sedimento y grava fueron  $152,6 \pm 20,9$ ;  $600,1 \pm 171,6$  y  $416,5 \pm 283,4$  mg/L; respectivamente. Se obtuvieron valores significativos de correlación entre los SST y la alcalinidad total ( $r=0,905$ ) en los humedales con grava.

El comportamiento de las concentraciones de los SST con relación al TRH se ilustra en la Figura 6. Estos valores mostraron una tendencia a permanecer por encima del valor máximo permitido (80 mg/L) para la descarga a cuerpos de aguas naturales (12), incluso aumentando en los humedales provistos de materiales de soporte.

Se ha reportado que el tratamiento biológico con humedales es eficiente para remover los sólidos suspendidos de las aguas residuales (hasta 88%) (29). No obstante, la eficiencia de remoción disminuye cuando existen partículas de pequeño tamaño (diámetro  $<45 \mu\text{m}$ ) (30). Este fenómeno podría estar manifestando en el presente estudio, interviniendo además en el aumento de la DQO soluble (Figura 3) y del P-total (Figura 5), conforme se incrementaba el TRH.

Existen diversos mecanismos que contribuyen con el aumento de ciertos compuestos en el efluente de los humedales (ver DQO y P-Total), así como de los SST (*p.ej.* re-suspensión del sedimento, floculación, excreción, adsorción). La baja retención de partículas también está relacionada con regímenes hidráulicos altos (28). Adicionalmente, la presencia de sólidos suspendidos en el efluente final de los humedales provistos de grava, está favorecida por los espacios intersticiales del material de soporte (31).

Como consecuencia del alto contenido de SST en los efluentes (especialmente en los humedales provistos de sedimento), se puede generar un aumento relativo de la turbidez en los ecosistemas acuáticos receptores (32), así como de otros posibles impactos relacionados con el tipo de sustancia que transportan estos sólidos. En tal sentido, es conveniente evaluar la implementación de una cámara de sedimentación luego del tratamiento con los humedales, para adecuar el contenido de SST del efluente final a la normativa vigente.

### Sulfatos

En el sistema experimental las concentraciones de  $\text{SO}_4^-$  estuvieron entre 1.173,61 y 7.065,92 mg/L, con valores medios de  $6.276,55 \pm 299,20$  mg/L en los humedales

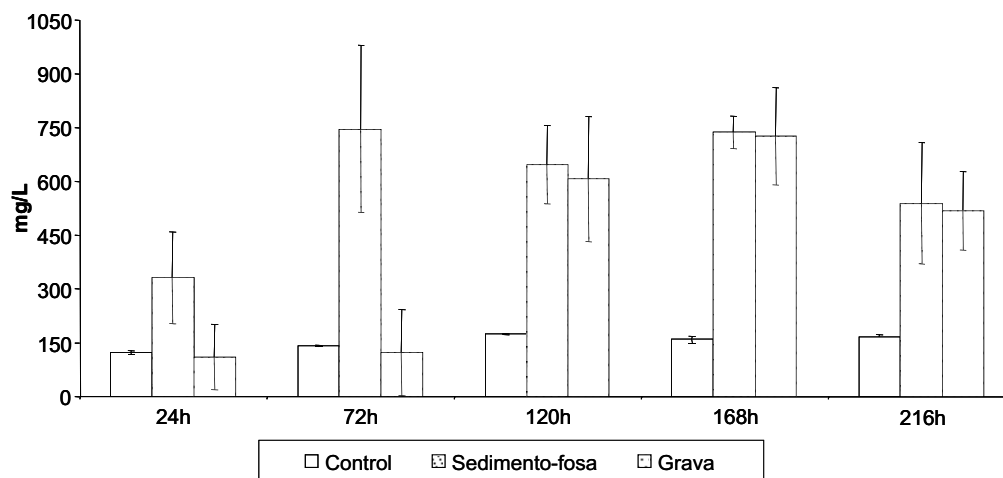
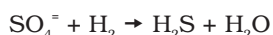
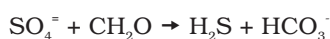


Figura 6. Concentraciones de sólidos suspendidos totales (mg/L) del efluente con relación al TRH, durante el tratamiento de los drenajes de la mina carbonífera en humedales construidos.

control;  $3.535,04 \pm 2.778,30$  mg/L en los humedales con sedimento y  $3.610,06 \pm 2.450,70$  mg/L en los humedales con grava.

Las altas concentraciones de sulfatos presentes en el efluente de la mina se redujeron significativamente durante el tratamiento en los humedales construidos a partir del TRH de 120 h (Figura 7), tiempo en el cual se obtuvieron los valores máximos de remoción (>80%), tanto en los humedales dotados de sedimentos como en los de grava, cuyas concentraciones finales se ubicaron en  $1.282,88$  y  $1.286,28$  mgSO<sub>4</sub><sup>-</sup>/L, respectivamente. Estos niveles se encuentran cercanos al exigido por la legislación venezolana para vertido (1.000 mg/L) (12).

La reducción microbiana de sulfatos es un proceso metabólico mediante el cual se reducen sulfatos y se producen sulfuros, acompañado de la oxidación de materia orgánica o hidrógeno (H<sub>2</sub>) y del aumento del pH y la alcalinidad, de acuerdo con las siguientes reacciones (33):



Los microorganismos reductores de sulfatos son anaerobios obligados que están

ampliamente distribuidos en ambientes acuáticos y terrestres, no obstante, pueden sobrevivir a la exposición temporal de oxígeno, volviendo a activar su metabolismo bajo condiciones anaeróbicas (33). En tal sentido, la declinación de las concentraciones de oxígeno disuelto en los humedales experimentales (para ambos materiales de soporte; Tabla 2), favoreció la creación de condiciones propicias para que se desarrollara este proceso.

Todas las plantas verdes, los hongos y la mayoría de las bacterias pueden reducir SO<sub>4</sub><sup>-</sup> a H<sub>2</sub>S, el cual es posteriormente incorporado a las moléculas orgánicas que contienen azufre (*p.ej.* proteínas). Esta vía metabólica es conocida como reducción asimilatoria y requiere de un aporte de energía. En contraste, la reducción desasimilatoria de sulfatos (respiración anaeróbica) es una reacción que genera energía y la realizan varios grupos de procariotas (33).

La reducción microbiana de sulfatos puede efectuarse satisfactoriamente en los humedales (Figura 1), gracias al desarrollo de las siguientes condiciones: diversidad de la comunidad microbiana presente (bacterias, algas, hongos y protozoarios) (34), presencia de zonas de óxido-reducción (variabilidad de la concentración de oxígeno), inte-

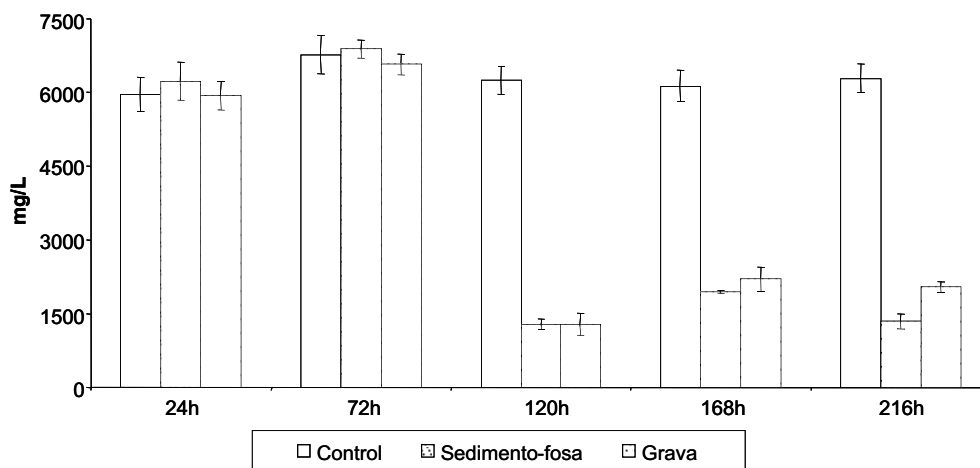


Figura 7. Concentraciones de sulfatos (mg/L) del efluente con relación al TRH, durante el tratamiento de los drenajes de la mina carbonífera en humedales construidos.

racciones microorganismos-plantas (rizosfera), disponibilidad de materia orgánica y metales, características del material de soporte, entre otras (17, 35).

Las mayores tasas de reducción de sulfatos encontradas fueron de 2,80 y 2,64  $\text{gSO}_4^-/\text{L.día}$  (TRH=120 h), para los humedales con sedimento y grava, respectivamente. Estos índices están determinados por las fuentes de carbono, energía y condiciones particulares del sistema. En tal sentido, han sido reportadas velocidades de conversión de 30  $\text{gSO}_4^-/\text{L.día}$ , cuando se utiliza hidrógeno y dióxido de carbono como sustratos (10). La tasa de reducción de sulfatos a los TRH de 168 y 216 h fue similar a la obtenida a las 120 h, señalando posiblemente la capacidad de remoción máxima del sistema bajo las condiciones de estudio. Sin embargo, con la finalidad de adecuar la concentración de sulfatos en el efluente final a la establecida por la normativa venezolana, resulta interesante evaluar un sistema de humedales en serie para provocar una intensificación del proceso biológico de reducción de sulfatos.

Este proceso de eliminación de sulfatos posiblemente se desarrolle en cierto grado en la fosa de almacenamiento de los drenajes en el área de la mina, contribuyendo de cierta forma a mantener los niveles de pH y alcalinidad relativamente altos. En la Tabla 2 se observa que las tasas máximas de reducción de sulfatos corresponden con el aumento de la alcalinidad total (TRH de 120 y 168 h).

Los porcentajes de remoción de sulfatos obtenidos en el presente estudio son mayores a los reportados por Boshoff *et al.* (14), quienes trabajando con reactores biológicos encontraron valores de 60-80% de remoción para una concentración inicial de 1.800  $\text{mgSO}_4^-/\text{L}$ , durante el tratamiento de drenajes de minas suplementados con efluentes de tenerías para incrementar la carga orgánica.

### Conclusiones

La variabilidad de ciertos parámetros físicoquímicos y nutrientes evaluados en el sis-

tema de humedales, está determinada por el tratamiento aplicado (sedimento, grava y control) y el TRH establecido. Este comportamiento surge como resultado de los procesos físicos, químicos y biológicos que se llevan a cabo entre el efluente (sustancias presentes), las plantas (*T. domingensis*), los microorganismos y el material de soporte (*p.ej.* reacciones de óxido-reducción, precipitación, adsorción, excreción, resuspensión, entre otras).

Durante el período de estudio, las concentraciones de DQO soluble, NTK y P-total no excedieron los máximos permisibles establecidos por la legislación venezolana para la disposición en cuerpos de aguas naturales. En cuanto al contenido de sulfatos, la menor concentración en el efluente tratado (1.282,88  $\text{mg/L}$ ), se encontró al TRH de 120 h, cuyo valor resulta cercano al exigido por la normativa vigente (1.000  $\text{mg/L}$ ). El aumento de los SST en el efluente final amerita la evaluación de un mecanismo de adecuación posterior (*p.ej.* uso de una cámara de sedimentación).

En el sistema de humedales artificiales se produjo una remoción significativa del alto contenido inicial de sulfatos de los drenajes de la mina carbonífera (>80%), posiblemente vía reducción microbiana de sulfatos, obteniéndose una tasa máxima de eliminación promedio de 2,72  $\text{gSO}_4^-/\text{L.día}$ , en los humedales con materiales de soporte al TRH de 120 h.

El tratamiento con humedales artificiales es una alternativa viable para la depuración de los drenajes de la industria carbonífera. En tal sentido, ambos materiales de soporte mostraron el mejor desempeño para la reducción de las altas concentraciones de  $\text{SO}_4^-$  al TRH de 120 h, sin provocar alteraciones importantes en otros parámetros clave como DQO, NTK y P-total.

### Referencias Bibliográficas

1. KADLEC R., KNIGHT R. *Treatment wetlands*, Lewis Publishers, Boca Raton, Florida (USA), p. 898, 2000.
2. JOHNSON D. *Int Biodet Biodegr* 35(1-3): 41-58, 1995.

3. WOULD S C., NGWENYA B. *Appl Geochem* 19(11): 1773-1783, 2004.
4. TANG S. *Ecol Eng* 2: 253-259, 1993.
5. CHENG S., GROSSE W., KARRENBROCK F., THOENNESSEN M. *Ecol Eng* 18(3): 317-325, 2002.
6. WEIS J., WEIS P. *Environ Int* 30: 685-700, 2004.
7. PAUWELS H., TALBO H. *Wat Res* 38(4): 1019-1025, 2004.
8. VYMAZAL J., BRIX H., COOPER P., GREEN M., HABERL R. *Constructed wetlands for wastewater treatment in Europe*, Backhuys Publishers, Leiden (Netherlands), p. 366, 1998.
9. MANDERNACK K., LYNCH L., KROUSE H., MORGAN M. *Geochim Cosmochim Acta* 64(23): 3949-3964, 2000.
10. VAN HOUTEN R., HULSHOFF L., LETTINGA G. *Biotechnol Bioeng* 44: 586-594, 1994.
11. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA), AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA), WATER ENVIRONMENTAL FEDERATION (WEF). *Standard methods for examination of water and wastewater*, 20<sup>th</sup> edition, American Public Health Association 1015 fifteenth street, Washington DC (USA), p. 1207, 1998.
12. 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.
13. ULRICH M. *Chem Eng Process* 38(3): 249-258, 1999.
14. BOSHOF F. G., DUNCAN J., ROSE P. *Wat Res* 38(11): 2651-2658, 2004.
15. MARGALEF R. *Ecología*, Ediciones Omega, Barcelona (España), p. 951, 1997.
16. CRAVOTA III C., TRAHAN M. *Appl Geochem* 14(5): 581-606, 1999.
17. STOTTMEISTER U., WIEBNER A., KUSCHK P., KAPPELMEYER U., KÄSTNER M., BEDERSKI O., MÜLLER R., MOORMANN H. *Biotechnol Adv* 22: 93-117, 2003.
18. JOHNSON D., HALLBERG K. *Sci Total Environ* 338: 3-14, 2005.
19. KALIN M., CAIRNS J., MCCREARY R. *Resource Conserv Recycling* 5(2-3): 265-275, 1991.
20. ABRIL G., FRANKIGNOULLE M. *Wat Res* 35(3): 844-850, 2001.
21. KNÖLLER K., FAUVILLE A., MAYER B., STRAUCH G., FRIESE K., VEIZER J. *Chem Geol* 204(3-4): 303-323, 2004.
22. YE R., THOMAS S. *Curr Opin Microbiol* 4(3): 307-312, 2001.
23. LIANG W., WU Z., CHENG S., ZHOU Q., HU H. *Ecol Eng* 21: 191-195, 2003.
24. BENYAHIA F., POLOMARKAKI R. *Process Biochem* 40(3-4): 1251-1262, 2005.
25. SCHMIDT I., SLIEKERS O., SCHMID M., BOCK E., FUERST J., KUENEN J., JETTEN M., STROUS M. *FEMS Microbiol Rev* 27(4): 481-492, 2003.
26. MARÍN J., LÓPEZ A., BEHLING E., COLINA G., FERNÁNDEZ N. *Rev Téc Ing Univ Zulia* 29(2): 100-110, 2006.
27. SAKADEVAN K., BAVOR H. *Wat Res* 32(2): 393-399, 1998.
28. BRASKERUD B. *Ecol Eng* 19: 41-61, 2002.
29. TANNER C. *Ecol Eng* 7(1): 59-83, 1996.
30. HOAI V., FARRAH H., LAWRENCE G., ORR G. *Sci Total Environ* 214(1-3): 221-237, 1998.
31. TANNER C., CLAYTON J., UPSDELL M. *Wat Res* 29(1): 17-26, 1995.
32. BRASKERUD B. *Wat Res* 37(16): 3793-3802, 2003.
33. SHEN Y., BUICK R. *Earth-Sci Rev* 64: 243-272, 2004.
34. SCHOLZ M., XU J. *Bioresource Technol* 83(2): 71-79, 2002.
35. JACOB D., OTTE M. *Environ Pollut* 130(3): 337-345, 2004.