

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas



Tesis para la obtención del Grado Académico

de Doctor en Ciencias Biológicas

ROL DE MACRÓFITAS EN LA RETENCIÓN DE CONTAMINANTES EN UN WETLAND SUB-SUPERFICIAL PARA EL TRATAMIENTO DE LIXIVIADO DE RELLENO SANITARIO

Tesista: Nahuel Ernesto Camaño Silvestrini

Directora de Tesis: Dra. María Alejandra Maine

Co-Director de Tesis: Dr. Hernán Hadad

Lugar de Realización: Laboratorio de Química Analítica, Instituto de Química Aplicada del Litoral (IQAI, CONICET-UNL), Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral

2018

2. AGRADECIMIENTOS.

A la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas (UNL) por otorgarme la posibilidad de realizar la carrera de doctorado y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el financiamiento de una beca doctoral. Al Laboratorio de Química Analítica, Instituto de Química Aplicada del Litoral (IQAL, CONICET-UNL), de la Facultad de Ingeniería Química (UNL) por permitirme llevar a cabo todo mi trabajo de tesis.

A mi directora, Dra. Ma. Alejandra Maine, y codirector, Dr. Hernán R. Hadad por el constante asesoramiento prestado durante la realización de esta tesis.

A las Dras. Gisela Di Luca y Mercedes Mufarrege, a los estudiantes Claudia Molina y Marcelo Campagnoli por la ayuda recibida durante todo el trabajo de Tesis.

A las MSc. Gabriela Sánchez, MSc. Sandra Caffaratti y MSc. María del Carmen Pedro, por la ayuda prestada durante los análisis de muestras.

A mi esposa Laura por ayudarme y acompañarme en estos años de desarrollo de tesis, sin ella esto no podría haberse realizado.

A mi familia que estuvo presente cuando necesitaba de ayuda y dirección.

3. PUBLICACIONES

N.E. Camaño Silvestrini, M.A. Maine, H.R. Hadad, E. Nocetti, M.A. Campagnoli (2019). Effect of feeding strategy on the performance of a pilot scale vertical flow wetland for the treatment of landfill leachate. *Science of the Total Environment*. 648: 542-549.

N.E. Camaño Silvestrini, H.R. Hadad, M.A. Maine, G.C. Sanchez, M.C. Pedro, S.E. Caffaratti (2018). Selection of macrophytes, substrates and types of constructed wetlands to treat high ammonium concentration landfill leachate. *Environmental Science and Pollution Research*. En prensa.

4. INDICE

1. CARÁTULA	1
2. AGRADECIMIENTOS	2
3. PUBLICACIONES	3
4. INDICE	4
5. ABREVIATURAS Y SIMBOLOS	8
6. RESUMEN	9
7. INTRODUCCIÓN	13
7.1. Problemática	14
7.2. Rellenos Sanitarios	15
7.2.1. Lixiviados	16
7.2.2. Composición química de los Lixiviados	18
7.2.3. Tecnologías para el tratamiento de lixiviado de rellenos sanitarios	19
7.3. Humedales naturales y construidos	20
7.4. Tipos de Humedales	21
7.4.1. Humedal de flujo superficial o libre (HFL)	21
7.4.2. Humedales Subsuperficiales	23
7.4.2.1. <i>Humedales Subsuperficiales de Flujo Horizontal (HSSH)</i>	23
7.4.2.2. <i>Humedales Subsuperficiales de Flujo Vertical (HFV)</i>	24
7.4.3. Comparación de los distintos tipos de HCs	26
7.4.4. Humedales Híbridos (HH)	27
7.5. Macrófitas	28
7.5.1. Clasificación Macrófitas	29
7.5.2. Rol de las plantas en HC	30
7.5.3. Selección de plantas	31
7.6. Sustratos	32
7.7. Antecedentes de aplicación de humedales construidos para el tratamiento de efluentes.	33
7.7.1. Antecedentes de la utilización de HCs para el tratamiento de lixiviado de rellenos sanitarios	34
8. HIPOTESIS Y OBJETIVOS	36
8.1. Objetivo General	37
8.2. Objetivos específicos	37
9. MATERIALES Y MÉTODOS	39
9.1. Descripción de las especies de macrófitas estudiadas	40
9.2. Experimentos en Invernadero	44
9.3. Determinaciones Analíticas	45

9.3.1. Determinación de parámetros fisicoquímicos en agua	45
9.3.2. Determinación de parámetros químicos en vegetales	46
9.3.3. Calculo de la Eficiencia de la Remoción	47
9.4. Estudio de la Vegetación	47
9.4.1. Biomasa y crecimiento	47
9.4.1. Concentración de Clorofila	47
9.5. Estudios de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis de Rayos X en raíces	48
9.6. Análisis estadístico	48
10. CAPÍTULOS	49
CAPITULO 1	50
1.1. Selección de especies de macrófitas a ser utilizadas en un HFV para el tratamiento de un lixiviado previamente tratado	50
1.1.1. Introducción	51
1.1.2. Diseño Experimental	51
1.1.2.1 Aclimatación y desarrollo radicular	52
1.1.2.2. Tratamiento	53
1.1.2.3. Efluente Utilizado	53
1.1.2.4. Análisis Químico	53
1.1.3. Resultados y discusión	53
1.1.4. Conclusiones del experimento	54
1.2. Selección de especies de macrófitas a ser utilizadas en un HFV para el tratamiento de un lixiviado crudo	55
1.2.1. Introducción	55
1.2.2. Diseño Experimental	55
1.2.3. Resultados y Discusión	55
1.2.4. Conclusiones del Experimento	57
1.3. Selección de especies de macrófitas a ser utilizadas en un HFV para el tratamiento de un lixiviado crudo diluido.	57
1.3.1. Diseño Experimental	57
1.3.2. Resultados y Discusión	57
1.3.3. Conclusiones del Experimento	59
1.4. Selección de sustratos utilizando efluente crudo diluido en HFV.	60
1.4.1. Introducción	60
1.4.2. Diseño Experimental	60
1.4.3. Resultados y Discusión	62
1.4.4. Conclusiones del Experimento	64

1.4.5. Conclusiones del Capítulo	64
CAPITULO 2	65
2.1. Tratamiento de lixiviado crudo diluido en reactores a escala mesocosmos.	66
2.1.2. Introducción	66
2.1.2. Diseño Experimental	66
2.1.2.1. Aclimatación y desarrollo radicular	67
2.1.2.2. Efluente utilizado	68
2.1.3. Análisis Químico	68
2.1.4. Resultados y Discusión	68
2.2. Estudios a escala mesocosmos utilizando una menor dilución de lixiviado crudo.	71
2.2.1. Introducción	71
2.2.2. Diseño Experimental	71
2.2.3. Resultados y Discusión	71
2.2.4. Conclusiones del Experimento	74
2.3. Estudio de estrategias de alimentación para la optimización de la eficiencia de los HFVs a escala mesocosmos.	74
2.3.1. Introducción	74
2.3.2. Metodología	74
2.3.3. Resultados y Discusión	75
2.3.4. Conclusiones del Experimento	81
2.4. Recirculación como estrategia de optimización en HFVs a escala mesocosmos	81
2.4.1. Introducción	81
2.4.1. Metodología	82
2.4.2. Resultados y Discusión	83
2.4.3. Conclusiones del Experimento	84
2.5. Conclusiones del capítulo	84
CAPITULO 3.	85
3.1. Tratamiento de lixiviado de relleno sanitario diluido 1:10 utilizando humedales híbridos.	86
3.1.1. Introducción	86
3.1.2. Diseño Experimental	86
3.1.3. Resultados y Discusión	87
3.1.4. Conclusiones del Experimento	94
3.2. Tratamiento de lixiviado de relleno sanitario diluido 1:5 utilizando humedales híbridos.	95

3.2.1. Introducción	95
3.2.2. Diseño Experimental	95
3.2.3. Resultados y Discusión	96
3.2.3.1. Sistemas de HH con <i>C. indica</i>	96
3.2.3.2. Sistemas de HH con <i>T. domingensis</i>	98
3.2.4. Conclusiones del Experimento	101
CAPITULO 4	102
4.1. Remoción de metales de lixiviado de relleno sanitario utilizando humedales verticales	103
4.1.1. Introducción.	103
4.1.2. Diseño Experimental	104
4.1.3. Resultados y Discusión	106
4.1.3.1. Níquel	106
4.1.3.2. Zinc	107
4.1.3.3. Cromo	107
4.1.3.4. Metales en Plantas	108
4.1.4. Estudios de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis de Rayos X en raíces	113
4.1.5. Otros parámetros en Lixiviado	115
4.1.6. Conclusión final del Capítulo	116
CAPITULO 5	118
5.1. Remoción de metales de lixiviado de relleno sanitario utilizando humedales híbridos	119
5.1.1. Introducción	119
5.1.2. Diseño Experimental	119
5.1.3. Resultados y Discusión	120
5.1.3.1. Cr, Ni y Zn	122
5.1.4. Conclusión Final del Capítulo.	123
11. CONCLUSIONES FINALES	124
12. BIBLIOGRAFIA	126
13. ANEXO	144
13.1. Análisis Cualitativo del Lixiviado estudiado por ICP-masas	145

5. ABREVIATURAS Y SIMBOLOS

DBO = Demanda Biológica de Oxígeno

DQO = Demanda Química de Oxígeno

HC = Humedal Construido

HH = Humedal Híbrido

HSS = Humedal Subsuperficial

HFV = Humedal de Flujo Vertical

HSSH = Humedal Subsuperficial Horizontal

HFL = Humedal de Flujo Libre

LECA = *Light Expanded Clay Aggregate*

NT Inorg. = Nitrógeno Total Inorgánico

PT = Fósforo Total

PRS = Fósforo Reactivo Soluble

6. RESUMEN

Los lixiviados de los rellenos sanitarios se producen cuando el agua de lluvia percola a través de los desechos orgánicos e inorgánicos allí depositados y se combina con el agua propia de los residuos producida en su biodegradación. Estos lixiviados contienen un amplio abanico de contaminantes, siendo críticas las altas concentraciones de especies nitrogenadas, especialmente amonio. Se decidió utilizar humedales de flujo vertical (HFV) a escala microcosmos para tratar lixiviado de relleno sanitario. Los primeros experimentos se realizaron con lixiviado pre tratado químicamente y crudo, para la selección de especies de macrófitas a ser utilizadas en un HFV. Se evaluaron 5 especies de macrófitas (*Typha domingensis*, *Scirpus californicus*, *Sagittaria montevidiensis*, *Iris pseudacorus* y *Panicum elephantipes*). Las plantas toleraron el lixiviado previamente tratado químicamente pero no toleraron el lixiviado crudo, presentando síntomas de senescencia luego de 3 días. El lixiviado se diluyó y después de una semana, las macrófitas *T. domingensis* y *I. pseudacorus* presentaron nuevos brotes, demostrando su poder de resiliencia. Por lo que se decidió continuar trabajando con lixiviado crudo diluido, el cual fue tolerado por las plantas. Luego de este experimento, se evaluó el sustrato más adecuado para el tratamiento de lixiviado. Los sustratos evaluados fueron LECA, arena fina, arena gruesa y piedra partida. A excepción de la piedra partida, todos los sustratos fueron adecuados para ser utilizados en HFVs para el tratamiento de lixiviado. Sin embargo, si se utiliza arena fina, el taponamiento de la cañería puede ser una problemática. En función de los resultados, se decidió utilizar HFVs a escala mesocosmos con las macrófitas *T. domingensis* y *I. pseudacorus* y los sustratos LECA + arena gruesa + LECA. Se comenzó con el lixiviado diluido 1:10 y 1:5 para evaluar si las macrófitas toleraban estas diluciones. Luego de los experimentos, la macrófita *I. pseudacorus* fue descartada por presentar síntomas de senescencia, por lo que se decidió utilizar *T. domingensis* y la macrófita ornamental *Canna indica*. Para optimizar las eficiencias de remoción obtenidas en los tratamientos con diluciones 1:10 y 1:5, se decidió cambiar las estrategias de alimentación. Se compararon dos estrategias de alimentación: 3 volcados de 10 L por día y 1 volcado de 30 L por día. Se obtuvieron buenas remociones de amonio cuando se aplicaron 3 volcados por día. Otra estrategia estudiada fue la recirculación del lixiviado. Los resultados obtenidos fueron satisfactorios con la estrategia de 3 volcados de 10 L por día y recirculación. Sin embargo, para el NT Inorg. y la DQO no se alcanzaron las concentraciones permitidas para su volcado al ambiente. Por lo que se propuso utilizar humedales híbridos (HHs) para optimizar las remociones de DQO y el NT Inorg. Se utilizaron HFVs acoplados a humedales de flujo subsuperficial horizontal (HSSH) ó humedales de flujo libre (HFL) como segunda etapa. Los HHs fueron plantados con *T. domingensis* ó *C. indica*. En los HFLs *C. indica* no prosperó por lo que se utilizó *T. domingensis*. En los HHs plantados con *T. domingensis* se obtuvieron remociones significativamente mayores que las obtenidas en los HHs plantados con *C. indica*. Se determinaron los metales contenidos en el lixiviado estudiado

por ICP- masas. Cr, Ni y Zn fueron los que presentaron las mayores concentraciones, por lo que se evaluó su remoción de los lixiviados diluidos. Se evaluó la eficiencia de remoción de Cr, Ni y Zn de HFVs plantados con las macrófitas *T. domingensis* ó *C. indica*, estudiándose lixiviados adicionados con distintas concentraciones iniciales de cada metal (0,2 y 1 mg/L). Se realizaron microanálisis de rayos X por microscopia electrónica de barrido en raíces para observar su respuesta a los contaminantes. Se obtuvieron resultados significativos para la remoción de metales y contaminantes en el lixiviado. Se observaron cambios morfológicos en las raíces de *T. domingensis*. Finalmente, se estudió un HH (HFV + HFL) plantado con *T. domingensis* para tratar el lixiviado con adiciones de metales con distintas diluciones (1:10 y 1:5) y diferentes concentraciones iniciales de metales (1 y 5 mg/L). Los resultados obtenidos fueron muy satisfactorios, alcanzándose altas remociones de metales y amonio. Los HHs demostraron ser adecuados y eficientes para el tratamiento de lixiviado de relleno sanitario.

ABSTRACT

Leachate occurs when rainwater percolating from landfills drags organic and inorganic compounds, and is combined with the water produced in its biodegradation. Leachates contain a wide range of contaminants, with high concentrations of nitrogen compounds, especially ammonium. It was decided to use vertical flow wetlands (VFWs) at a microcosms scale to treat landfill leachate. The first experiments were carried out with raw and pre-treated leachate with 5 species of macrophytes (*Typha domingensis*, *Scirpus californicus*, *Sagittaria montevidiensis*, *Iris pseudacorus* and *Panicum elephantipes*). The plants tolerated the pre-treated but not the raw leachate, presenting symptoms of senescence after 3 days. The leachate was diluted and after one week, *T. domingensis* and *I. pseudacorus* presented new shoots, indicating resilience. Therefore, it was decided to use diluted leachate which was tolerated by plants. After this experiment, it was evaluated the most suitable substrate for the treatment of leachate. The substrates evaluated were LECA, fine sand, coarse sand and gravel. With the exception of the gravel, all substrates were suitable for the treatment of leachate using VFWs. However, if fine sand is used, pipe clogging can be problematic. According these results, it was decided to use VFWs at mesocosms scale with the macrophytes *T. domingensis* and *I. pseudacorus* and the substrates LECA + coarse sand + LECA. We started with the diluted leachate (1:10 and 1:5) to evaluate if the macrophytes tolerated these dilutions. After the experiments, the macrophyte *I. pseudacorus* was discarded due to presenting symptoms of senescence. Therefore, it was decided to use *T. domingensis* and the ornamental macrophyte *Canna indica*. To improve removal efficiencies obtained in the treatments with 1:10 and 1:5 dilutions, it was decided to change feeding strategies. Two feeding strategies were compared: 3 dumps of 10 L per day and 1 dump of 30 L per day. Satisfactory ammonium removals were obtained when 3 dumps were applied per day. Another strategy studied was the recirculation of leachate. The results obtained were satisfactory with the strategy of 3 dumps of 10 L per day and recirculation. However, inorg TN and COD did not reach the concentrations allowed for its discharge to environment. Thus, it was proposed to use hybrid wetlands (HWs) in order to improve COD and inorg TN removals. VFWs coupled to horizontal subsurface (HSSW) or free water surface (FWSW) wetlands were used as the second stage. The HWs were planted with *T. domingensis* or *C. indica*. In FWSWs, *C. indica* did not develop and *T. domingensis* was used in the FWSWs. In the HWs planted with *T. domingensis*, significantly higher removals were obtained than those obtained in the HWs planted with *C. indica*. Metals contained in the leachate were determined by ICP-mass. Cr, Ni and Zn presented the highest concentrations, so their removal of the leachate was evaluated. The removal efficiency of Cr, Ni and Zn on VFWs planted with the macrophytes *T. domingensis* or *C. indica* was evaluated, different initial concentrations of each metal (0.2 and 1 mg/L) was added on the leachate. In this experiment, scanning electron

microscopy (SEM) X-ray micro-analysis were also carried out on plant roots. Significant results were obtained for the removal of metals and contaminants in the leachate. Morphological changes in the roots of *T. domingensis* were observed. The last experiment consisted in the study of a HW (VFW + FWSW) planted with *T. domingensis* to treat the leachate with additions of metals with different dilutions (1:10 and 1:5) and different initial concentrations of metals (1 and 5 mg/L). The results obtained were very satisfactory reaching high metals and ammonium removals. The HWs proved to be adequate and efficient for the treatment of landfill leachate.

7. INTRODUCCIÓN

7.1. Problemática

La falta de gestión para el tratamiento de efluentes es una problemática actual en países subdesarrollados. Si bien existen leyes sobre el volcado de efluentes en cursos de agua (ríos, lagos, mar, etc.), son pocas las empresas que la cumplen en su totalidad. Uno de los casos más conocidos sobre el incumplimiento de las leyes está en el Río Riachuelo (Buenos Aires), conocido por ser el tercer río más contaminado del mundo. Tres mil empresas vuelcan a diario y desde hace años sus residuos tóxicos o no tóxicos, sólidos o líquidos, sin ningún tipo de tratamiento o con tratamiento insuficiente. Las industrias farmacéuticas, químicas y petroquímicas aportan el 30% de la contaminación, y la industria de las bebidas alcohólicas y curtiembres el 3%. A estos volcados se agregan los efluentes cloacales. En conjunto, recibe a diario 368.000 m³ de residuos industriales, nada menos que el doble del caudal mínimo promedio del río.

En el Gran Buenos Aires los vertidos industriales de efluentes a ríos y arroyos, se estiman en aproximadamente 300.000 t/año de residuos peligrosos, 250.000 t/año de barros tóxicos, 500.000 t/año de solventes diluidos y 500.000 t/año de efluentes con metales pesados. Muchos de estos efluentes son emitidos a temperaturas superiores a la normal, constituyendo este factor un elemento más de contaminación.

Además de los efluentes líquidos, la gestión integral de los residuos sólidos (RS) es una estrategia fundamental y juega un rol importante en la dinámica de las poblaciones, ya que el manejo adecuado de estos residuos y los subproductos contribuyen de manera significativa a la sustentabilidad ambiental. Actualmente, la producción mundial anual de residuos sólidos estimada es de 17 billones de toneladas y se espera que aumente a 27 billones para el 2050 [1]. De esta cantidad, alrededor 1.3 billones de toneladas son residuos sólidos municipales generados por las ciudades del mundo, las cuales se estima pueden alcanzar los 2.2 billones de toneladas al año para el 2025 [2].

En el caso de América Latina se generan 370.818 t d⁻¹ de residuos sólidos (280.000 t d⁻¹ zona urbana) de los cuales el 73% es enviado a los denominados rellenos sanitarios [3].

En la ciudad de Buenos Aires, el relleno sanitario de Villa Domínico fue creado por el Ceamse en 1979. Es un predio de 500 hectáreas situadas en Avellaneda y Quilmes, contiguo a las costas del Río de la Plata y a la autopista Buenos Aires-La Plata, el complejo no recibe más basura desde 2004. Durante 26 años, alojó 47.000.000 de toneladas de desechos en montañas de 24 metros de altura. Eran los residuos sólidos domiciliarios de los habitantes de la Capital y de ocho municipios de la zona sur del conurbano. Según el organismo, el plan de monitoreo ambiental, del agua, del suelo, del aire, que se realiza desde que se abrió el relleno sanitario sigue vigente, porque aunque ya lleve 12 años cerrado, hasta los 30 posteriores a su cierre debe estar vigilado. Este relleno sigue produciendo lixiviado que debe tratarse antes de que llegue al ambiente. Actualmente, se plantea además transformarlo en un parque abierto a la comunidad.

Hay antecedentes de rellenos sanitarios convertidos en espacios verdes en todo el mundo, pero principalmente en Estados Unidos. La basura de los habitantes de Nueva York solía llegar a un basural que ahora está convertido en el Parque Fresh Kills, de 890 hectáreas. En ese país también se hicieron canchas de golf en lo que antes eran rellenos sanitarios.

En la ciudad de Santa Fe, si bien hay separación de basura, no se promueve lo suficiente la concientización de la población, llevando a que se sobrepase más rápidamente la capacidad de los rellenos por la alta cantidad de basura seca. El relleno de la ciudad de Santa Fe está diseñado para generar 10 mil toneladas de residuos por mes, sin embargo, por esta falta de reciclaje y separación de la basura, está generando 14 mil toneladas por mes. Esto hace que su vida útil disminuya significativamente. El mal manejo de los residuos sólidos contribuye a una variedad de problemas ambientales. Los lixiviados que se generan deben tratarse antes de su volcado al ambiente.

7.2. Rellenos Sanitarios

Para poder llevar a cabo la disposición final de los residuos sólidos domiciliarios mediante el método de Relleno Sanitario, la selección del terreno adecuado para su ejecución es uno de las etapas más importantes que preceden a la elaboración del proyecto. Determinar si el área puede ser utilizada con el fin de disponer los residuos con esta tecnología, requiere hacer un análisis que contemple los siguientes aspectos: ubicación, accesos y duración del relleno.

- **Ubicación:** Un Relleno Sanitario puede ejecutarse sin inconvenientes en sectores aledaños a zonas urbanizadas, no obstante, se debe tener muy en cuenta, la aceptación pública para la ubicación de un Relleno Sanitario y las normativas suelen establecer distancias mínimas a los cascos urbanos. Así, el emplazamiento en muchos casos debe efectuarse a cierta distancia de centros densamente poblados, lo cual, si bien tiene el inconveniente de encarecer el transporte de los residuos, puede permitir que dos o más localidades cercanas, que cuenten con terrenos aptos entre ellas, realicen la disposición final de los residuos en forma conjunta, disminuyendo los costos por el efecto escala. Se deben respetar también distancias mínimas a aeropuertos, teniendo en cuenta la presencia de aves que genera un relleno sanitario y las posibles interferencias que éstas podrían tener con las aeronaves. Igualmente se debe tener en cuenta la planificación de usos futuros en la zona (trazado de caminos, líneas de alta tensión, gasoductos, urbanizaciones, etc.).
- **Accesos:** Para la ubicación del terreno, se debe tener en cuenta la existencia de caminos de acceso de manera que el arribo de los camiones que transportan los residuos no tenga inconvenientes en cualquier época del año. En las zonas

metropolitanas es conveniente contar con rutas que posibiliten desviar los vehículos de los sectores densamente poblados, muy comerciales o con mucho tránsito vehicular.

- **Duración del Relleno:** Debe establecerse el lapso durante el que se pretende disponer los residuos en el área que se va seleccionar para, junto a otros parámetros, definir la superficie de terreno necesaria. En muchos casos se plantea una situación inversa, es decir, que se cuenta con un terreno técnicamente en condiciones de ser utilizado para la realización de un Relleno Sanitario y el tiempo que se podrá usar para este fin es posible calcularlo conociendo la producción de residuos, compactación pretendida, altura y pendientes de proyecto, grado de asentamiento, etc.

7.2.1. Lixiviados. Los lixiviados de relleno sanitario poseen un gran potencial ecotoxicológico. Estos efluentes se originan cuando el agua de lluvia y el agua subterránea que percola se combina con desechos orgánicos e inorgánicos del relleno sanitario. El lixiviado también contiene el líquido producido durante la biodegradación de los residuos y el agua propia que contienen los residuos [4, 5]. La gran variabilidad de los desechos sólidos, la diversidad en su composición y en los procesos químicos y biológicos que se producen durante la degradación de los mismos, dan como resultado un gran abanico de contaminantes con concentraciones muy variables y que van cambiando con el tiempo. No existen todavía resultados definitivos o evidencias concluyentes sobre el tiempo que le toma a un relleno en liberar el lixiviado al ambiente, como tampoco se puede predecir el volumen y composición del mismo [6]. El volumen esperado y la calidad química del lixiviado de un relleno sanitario dependen de cada sitio y varían con el tiempo, por lo que deben ser estimados para cada caso.

En las siguientes figuras se demuestran los procesos típicos en los que el lixiviado es producido, la preparación del terreno (pozo izquierdo). Con la línea roja se representa un sector con basura sólida flotando en el lixiviado.



Fig. 1. Etapa de preparación del terreno (pozo izquierdo). Con la línea roja se representa un sector con basura sólida flotando en el lixiviado.

Los camiones de basura empiezan a rellenar el “espacio”. La basura va compactándose, degradándose y se produce un lixiviado (Fig. 2).



Fig. 2. Etapa de llenado del relleno sanitario.

Cuando se alcanza la cantidad de basura esperada se empieza a tapar el montículo. Se estima que aproximadamente cada montículo tenga 10 mil toneladas de basura (Fig. 3).



Fig. 3. Etapa de taponamiento. Se puede observar los tubos de recolección de lixiviado (cuadro rojo).

En la etapa final del proceso de armado de relleno sanitario, la montaña de residuos empieza a presentar vegetación (Fig. 4). En esta etapa todavía continúa la producción de lixiviado por parte del relleno.



Fig. 4. Vista del relleno sanitario donde se observa un sector correspondiente a la etapa final con vegetación (línea roja).

7.2.2. Composición química de los Lixiviados. Los principales contaminantes contenidos en los lixiviados son: compuestos orgánicos, compuestos nitrogenados, principalmente amonio, que se produce debido a la descomposición de desechos orgánicos en condiciones anaeróbicas, y metales pesados. De acuerdo a Kadlec y Wallace [7], la composición química típica de un lixiviado podría resumirse como: demanda biológica de oxígeno (DBO): 40-10000 mg/L O₂, demanda química de oxígeno (DQO): 40-90000 mg/L O₂, NH₄⁺-N: 0,01-1000 mg/L, nitrógeno total Kjeldahl (NTK): 70-1900 mg/L, fósforo total (PT): 0,01-3 mg/L, Cd: 5-8200 mg/L, Cr: 0,001-200 mg/L, Fe: 0,09-678 mg/L, Pb: 1-19000 mg/L. Sin embargo, la composición del lixiviado va cambiando con el tiempo, debido a los complejos procesos químicos y biológicos que ocurren en el relleno producto de la descomposición de los residuos sólidos [8, 9]. Asimismo, la composición del lixiviado cambia como resultado de procesos como difusión, precipitación y degradación de componentes [10]. Igualmente, las características del lixiviado dependen de varios factores como los tipos de residuos dispuestos en el relleno, condiciones climáticas, edad y modo de operación del relleno.

Tres categorías de lixiviados se han establecido acorde a la edad del relleno sanitario:

- Lixiviado joven (<5 años) que se caracteriza por tener una alta DBO₅ (> 10000 mg/L), DQO (>30000 mg/L), moderado contenido de amonio (500-1000 mg/L), alta relación DBO₅/DQO (> 0.5), pH bajo (4-5) y gran contenido de ácidos grasos volátiles;
- Lixiviado intermedio (5-10 años), cuyas características principales son pH neutro (pH 6.5-7.5), baja DQO (4000-10000 mg/L), baja relación DBO₅/DQO (<0.5), bajo contenido de metales pesados y donde el 30% del contenido de materia orgánica es refractaria (compuestos húmicos y fúlvicos);

- Lixiviado maduro (>10 años), que se caracteriza por ser alcalino ($\text{pH} > 7.5$), baja DQO ($< 4000 \text{ mg/L}$), alta concentración de amonio ($1500\text{-}2000 \text{ mg/L}$), DBO_5/DQO baja (<0.1), presencia de metales pesados y otros compuestos refractarios y xenobióticos [4, 9, 11, 12].

7.2.3. Tecnologías para el tratamiento de lixiviado de rellenos sanitarios. El tratamiento de lixiviados es uno de los problemas más acuciantes del uso de rellenos sanitarios. Los métodos convencionales de tratamiento de lixiviado más empleados en países desarrollados son floculación, coagulación, ósmosis inversa, los cuales son altamente costosos en términos de construcción, operación y mantenimiento, además de los grandes requerimientos de energía y del uso de un rango amplio de productos químicos que requieren [13]. Estas condiciones imposibilitan el uso de estas tecnologías en países en desarrollo y el tratamiento del lixiviado en estas áreas tiende solamente al uso de lagunas aireadas y atenuación por medio de procesos naturales como dilución con agua fresca o lluvia o la recirculación del lixiviado en el relleno sanitario [14].

La variación de la composición química y del volumen del lixiviado en cada relleno sanitario, hace que la tecnología que se proponga para su tratamiento deba ser adaptable a cada caso. Las investigaciones y revisiones de literatura sobre el tratamiento de lixiviado muestran que los sistemas biológicos, los tratamientos físico-químicos y los sistemas anaeróbicos son los más empleados [4, 8, 12, 15]. Debido a su confiabilidad, simplicidad y alta relación costo:beneficio, los sistemas de tratamiento biológico son muy empleados para la eliminación de una parte importante de los contaminantes presentes en lixiviado, siendo más efectivos en la reducción de materia orgánica y nitrógeno en lixiviado que poseen altas relaciones DBO_5/DQO [12]. Diversos sistemas anaerobios, aerobios y reactores innovadores han sido empleados buscando maximizar la eliminación de materia orgánica y nitrógeno. Reactores UASB (Upflow anaerobic sludge blanket), lechos fluidizados, reactores secuenciales, lodos activados, filtros percoladores, entre otros han sido evaluados con resultados alentadores [16, 17, 18, 19, 20].

En el caso de tecnologías de membranas para el tratamiento de lixiviado, la microfiltración y la ultrafiltración han sido empleados, con resultados aceptables en términos de reducción de materia orgánica y excelentes en la eliminación de sólidos suspendidos y disueltos [21, 22]. La nanofiltración y la ósmosis inversa también han sido utilizadas para el tratamiento de lixiviado con resultados alentadores desde la óptica de la calidad del agua, pero presentan inconvenientes de sus altos costos de operación y mantenimiento y el manejo adicional del agua de rechazo que posee alto poder contaminante y que es un subproducto de estas tecnologías [4, 12]. En los países en proceso de industrialización se han empleado procesos/tecnologías como floculación, coagulación, ósmosis inversa, los cuales son demasiados costosos en términos de construcción, operación y mantenimiento, además de los altos requerimientos de energía y de un

rango amplio de productos químicos [13]. Sin embargo, es más atractivo el uso de sistemas combinados anaerobios y aerobios para simultáneamente eliminar DQO, amonio y otros compuestos presentes en el lixiviado [12, 23, 24, 25]. En este contexto, sistemas anaerobios seguidos de tecnologías aerobias o mixtas están siendo estudiadas y donde una de las premisas es mantener un elevado desempeño de las unidades al menor costo posible [25].

Los humedales construidos o humedales de tratamiento son una nueva tecnología, que se basa en conceptos de fitorremediación. Durante los últimos años, su aplicación se ha expandido a diferentes tipos de efluentes en todo el mundo.

7.3. Humedales naturales y construidos.

Los humedales naturales han sido utilizados por el hombre como receptores de aguas residuales desde que el hombre comenzó a generarlas. Se utilizaron para el tratamiento de aguas en Reino Unido y en América del Norte durante más de un siglo. Sin embargo, en la década de 1950, se produjo un cambio radical de actitud, reconociéndose los servicios ecosistémicos de los humedales naturales y la necesidad de preservarlos. Como consecuencia, su uso para depuración de aguas residuales disminuyó en gran parte del mundo. Durante 1970, comenzaron a “construirse” humedales o *wetlands*, denominados “humedales artificiales” término en desuso, que fue reemplazado por humedales construidos (HCs) o humedales de tratamiento. Recién en la década del ‘90, esta tecnología tuvo difusión e implementación internacional. Durante las últimas décadas la capacidad de purificación de los humedales fue cada vez más reconocida.

Los HCs son sistemas de ingeniería que están diseñados y construidos para mejorar la calidad del agua con requerimientos energéticos relativamente bajos y de fácil operación y mantenimiento para utilizar los procesos naturales que eliminan los contaminantes del agua. Están diseñados para que los mismos procesos que se producen en los humedales naturales, ocurran en condiciones controladas para optimizarlos. Por lo tanto, los HCs vienen siendo utilizados en todo el mundo como una alternativa a los sistemas convencionales mecánicos para el tratamiento de aguas residuales de pequeñas comunidades [26, 27] y para efluentes industriales [5, 28, 29, 30].

Los procesos que se producen en un HC para la depuración del agua son complejos e incluyen sedimentación, filtración, volatilización, adsorción-absorción al sedimento, sorción por la planta, procesos químicos como óxido-reducción, precipitación, ácido-base, acoplamientos y procesos microbianos [7, 27].

Los humedales construidos de tratamiento han demostrado ser flexibles a fluctuaciones de la carga del contaminante y el caudal, son de bajo costo de instalación y de mantenimiento, son operables por mano de obra no especializada, no requieren reactivos químicos ni energía, son integrables funcionalmente con el entorno y presentan beneficios estéticos [31, 32, 33]. Sin

embargo, una limitante es la necesidad de un área de tamaño adecuado para su disposición. Un humedal actúa como un sistema “inteligente” ya que se ha comprobado que tiene capacidad “reguladora” porque a pesar de que la composición del agua de entrada sea heterogénea, la calidad del agua de salida es homogénea [34].

7.4. Tipos de Humedales

El tipo de HC más adecuado a utilizar se elige de acuerdo al tipo de efluente, al caudal, a los contaminantes a eliminar, etc. Cada tipo de HC utiliza diferentes variantes de diseño, sustratos, plantas, etc. Los HCs para el tratamiento de aguas residuales pueden ser divididos en categorías dependiendo del tipo de macrófitas utilizadas o de las características del sistema, como el flujo. Dependiendo de la trayectoria del flujo hay dos tipos de sistemas [7, 35]:

7.4.1. Humedal de flujo superficial o libre (HFL). Los HFLs son similares en apariencia a lagunas o pantanos, con sedimento del tipo arcilloso o arenoso y plantas flotantes, emergentes y/o sumergidas. La columna de agua sobre el sedimento es normalmente de baja profundidad, entre 0,4 a 0,6 m (Fig. 5). Mientras el efluente fluye a través del humedal se depura por medio de procesos de sedimentación, filtración, oxidación, reducción, adsorción y precipitación.

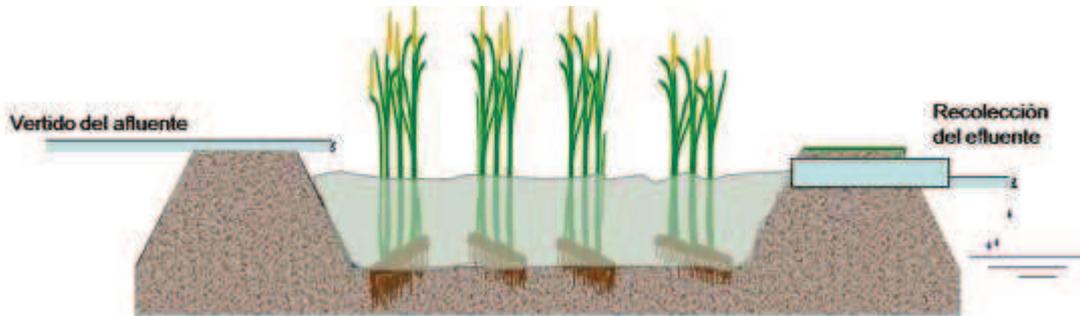




Fig. 5. Esquema de Humedal de Flujo Libre (HFL - arriba) y vista de un HFL real construido para el tratamiento de un efluente de una industria metalúrgica (abajo). Foto superior Extraído de URL: <https://repository.javeriana.edu.co/bitstream/handle/10554/16786/CorralesDuqueAlejandra2015.pdf?sequence=1>

La relación largo ancho debe ser al menos de 2:1, para favorecer la hidráulica del sistema. Según las condiciones del suelo y la conductividad hidráulica del mismo, es conveniente impermeabilizarlos, utilizando geomembranas, bentonita, arcilla u otros revestimientos. Debido a que los HFLs se asemejan mucho a los humedales naturales, no debe sorprender que atraigan una gran variedad de vida silvestre, como insectos, moluscos, peces, anfibios, reptiles, aves, nutrias, carpinchos [36, 37]. Debido a la potencial exposición de los humanos a los patógenos, los HFLs son poco utilizados para el tratamiento secundario de aguas domiciliarias. El uso más común de los HFLs es para el tratamiento avanzado de aguas residuales provenientes de procesos de tratamiento secundario o terciario como lagunas, filtros de escurrimiento, sistemas de fangos activados, etc. [35, 38]. También se utilizan para eliminar metales de efluentes industriales o de minas [34, 39, 40, 41].

Los HFLs son casi la elección exclusiva para el tratamiento de aguas pluviales urbanas, de la agricultura y de la industria, debido a su capacidad de enfrentar pulsos de flujo y niveles de agua variables. Son una elección frecuente para el tratamiento de aguas de minas, pulido final de efluentes con metales pesados y remediación de aguas subterráneas y tratamientos de lixiviación.

Los HFLs son adecuados en todos los climas, incluso los muy fríos. Sin embargo, la formación de hielo puede impedir su funcionamiento hidráulico y, a bajas temperaturas la velocidad de algunos procesos de remoción es menor, especialmente los procesos de conversión de nitrógeno. Cuando la superficie del agua se cubre de hielo, la transferencia de oxígeno desde

la atmósfera se reduce, lo que disminuye los procesos de tratamiento dependientes del oxígeno. Sin embargo, otros procesos, como la remoción TSS, son más efectivos bajo el hielo.

7.4.2. Humedales Subsuperficiales. En los humedales subsuperficiales el efluente fluye a través del sustrato, las macrófitas utilizadas en este tipo de sistemas son enraizadas. Los humedales subsuperficiales pueden dividirse en dos tipos de acuerdo a como el flujo atraviesa el sistema:

7.4.2.1. Humedales Subsuperficiales de Flujo Horizontal (HSSH): Los HSSHs consisten en lechos de grava, arena, piedra, leca o tierra en las que se planta la vegetación (Fig. 6). El efluente se mantiene debajo de la superficie del medio granular, fluyendo entre las raíces y rizomas de las plantas llevando a cabo el proceso de depuración. Debido a que el agua no está expuesta durante el proceso de tratamiento, se minimiza el riesgo asociado con la exposición a organismos patógenos para los humanos o la vida silvestre.

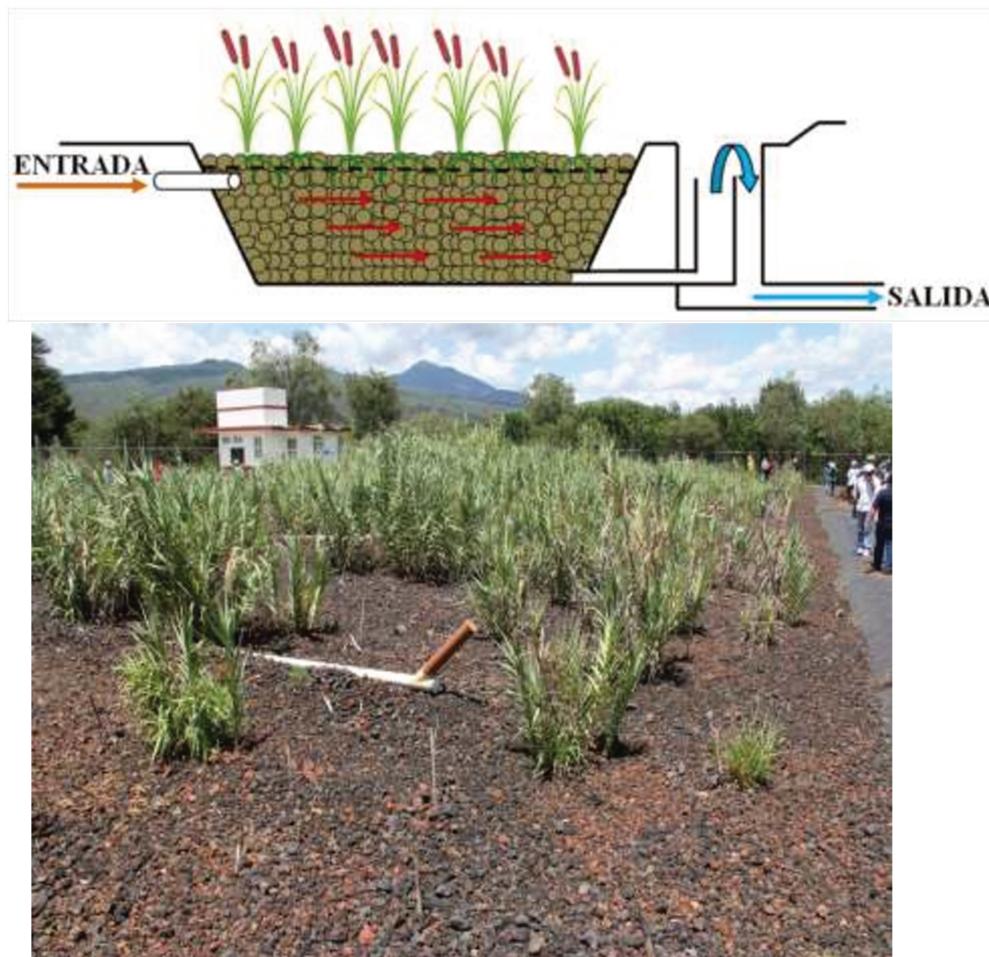


Fig. 6. Esquema de un Humedal Subsuperficial Horizontal (HSSH - arriba) y vista de un HFL real construido para el tratamiento de efluentes provenientes de una comunidad rural en el Estado de Michoacán (México) (abajo). Foto superior Extraído de URL:

<https://repository.javeriana.edu.co/bitstream/handle/10554/16786/CorralesDuqueAlejandra2015.pdf?sequence=1>

La profundidad del sustrato puede variar entre 30 – 70 cm y suele ser una mezcla entre arena gruesa y grava, pero hay casos en que se utilizan conchas de playa, cortezas de árboles y piedras pesadas. Si el diseño del HSSH está bien planeado, no se observa un efluente circulando en su superficie, ya que en estos sistemas el flujo corre 5 a 15 cm por debajo de la superficie, evitando así malos olores, proliferación de mosquitos y en casos de extremo invierno, congelamiento de la capa acuática superficial [42].

Es esencial que el efluente tenga una distribución uniforme en su pasaje por el humedal y que no se hagan canales de agua, ya que estos harían que el sistema no tenga una remoción eficiente. Para que no ocurra esto, es común en este humedal que la forma de alimentación sea por un tubo de PVC perforado abarcando toda la zona de entrada para producir un volcado uniforme [43].

Los HSSHs son efectivos para el tratamiento de aguas domésticas, ya que la presencia de raíces en el lecho filtrante aumenta la formación del biofilm, bacterias adheridas a las raíces, y con la alta porosidad del sustrato mejora la remoción de materia orgánica y sólidos suspendidos, en cuanto que remoción de nitrógeno y fósforo normalmente es baja [7, 36, 42]. La carga hidráulica tiene que ser baja para que no ocurra taponamiento del sistema y así un mal funcionamiento del humedal.

Los sistemas de HSSHs son generalmente más caros que los HFL. Sin embargo, los costos de mantenimiento son bajos comparados con otras alternativas. Comúnmente, se utilizan para tratamiento secundario de viviendas de familia única o pequeños sistemas de grupos de viviendas o para comunidades pequeñas [44]. Sin embargo, hay muchas otras aplicaciones para efluentes especiales de industria. En general, los HSSHs se han utilizado para menores velocidades de flujo que los HFLs, probablemente por consideraciones de costo y de espacio.

Estos sistemas son capaces de funcionar en condiciones más frías que los sistemas HFLs debido a la capacidad de aislar la parte superior.

7.4.2.2. Humedales Subsuperficiales de Flujo Vertical (HFV): Los HFVs trabajan en condiciones aeróbicas. El oxígeno es esencial para la oxidación de amonio ($N-NH_4$) [44]. La tecnología de los HFVs es relativamente nueva si se compara con los humedales de flujo horizontal, las principales ventajas del sistema vertical es la aireación del sustrato y una demanda menor de superficie que los otros sistemas [45].

En la Fig. 7 se observan las características de esta tecnología. El sustrato está conformado por distintas capas de grava, arena gruesa y fina, en donde la granulometría va en aumento con la profundidad, sin esto, hay un alto riesgo que partículas finas tapen las cañerías de colección y obstaculicen el funcionamiento del humedal. El flujo es vertical, el efluente es volcado en la parte superior, en toda la superficie en forma de lluvia y es colectado por un tubo en la parte inferior. La columna es más alta que los horizontales entre 60 - 120 cm y se

caracteriza por tener un sistema de volcado intermitente. Una vez volcado el efluente, percola por todo el sustrato, el humedal se vacía y el sustrato vuelve a airearse. Este tipo de flujo hidráulico es esencial para la degradación de la materia orgánica y oxidación del amonio (nitrificación) [35, 42, 46]. Estas condiciones no favorecen la denitrificación, en cuanto que la remoción de fósforo es baja, por el poco tiempo de contacto que hay entre el sustrato y el efluente [47]. Los HFVs presentan la mayor cantidad de estrategias de volcado, tales como: recirculación del efluente tratado previamente, dependiendo de las concentraciones de contaminante del efluente se puede recircular desde el 100, 50 y 25% con descansos entre volcados; en algunos casos el efluente entra por la parte inferior para crear condiciones anaeróbicas y aeróbicas; otra estrategia utilizada para la eliminación de nitrato en donde los HFVs son volcados hasta que su totalidad este sobre agua, como un HSSH o HFL, para poder crear condiciones sin oxígeno.

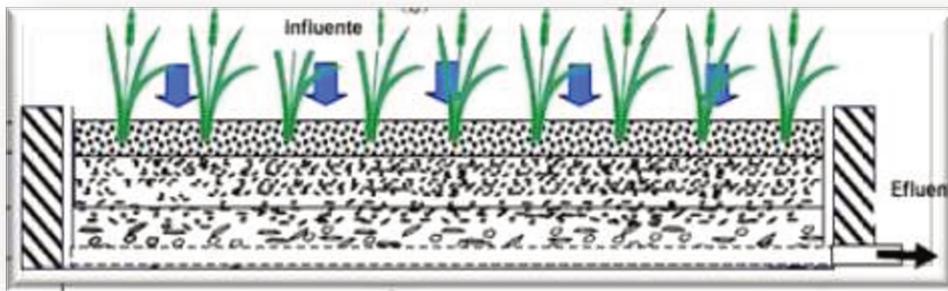


Fig. 7. Esquema de un Humedal de Flujo Vertical (HFV - arriba) y vista de un HFV real (abajo). Foto superior Extraído de URL:

<https://repository.javeriana.edu.co/bitstream/handle/10554/16786/CorralesDuqueAlejandra2015.pdf?sequence=1>

Los HFVs son principalmente empleados cuando se necesita eliminar amonio, como por ejemplo, durante el tratamiento de lixiviados de relleno sanitarios, lecherías, procesamiento de alimentos, etc. [7].

7.4.3. Comparación de los distintos tipos de HCs. Wu et al. [29] compararon los requerimientos energéticos y los costos de mantenimiento de los diferentes tipos de humedales, como puede observarse en la Fig. 8. Los HFLs son los más económicos, pero requieren una mayor área para su construcción, mientras que los HFVs tienen mayores costos, pero necesitan una menor área para su implementación. En los países donde el área es un problema se están implementando sistemas aireados, que presentan mayores requerimientos de instalación, mantenimiento y gastos de energía [29].

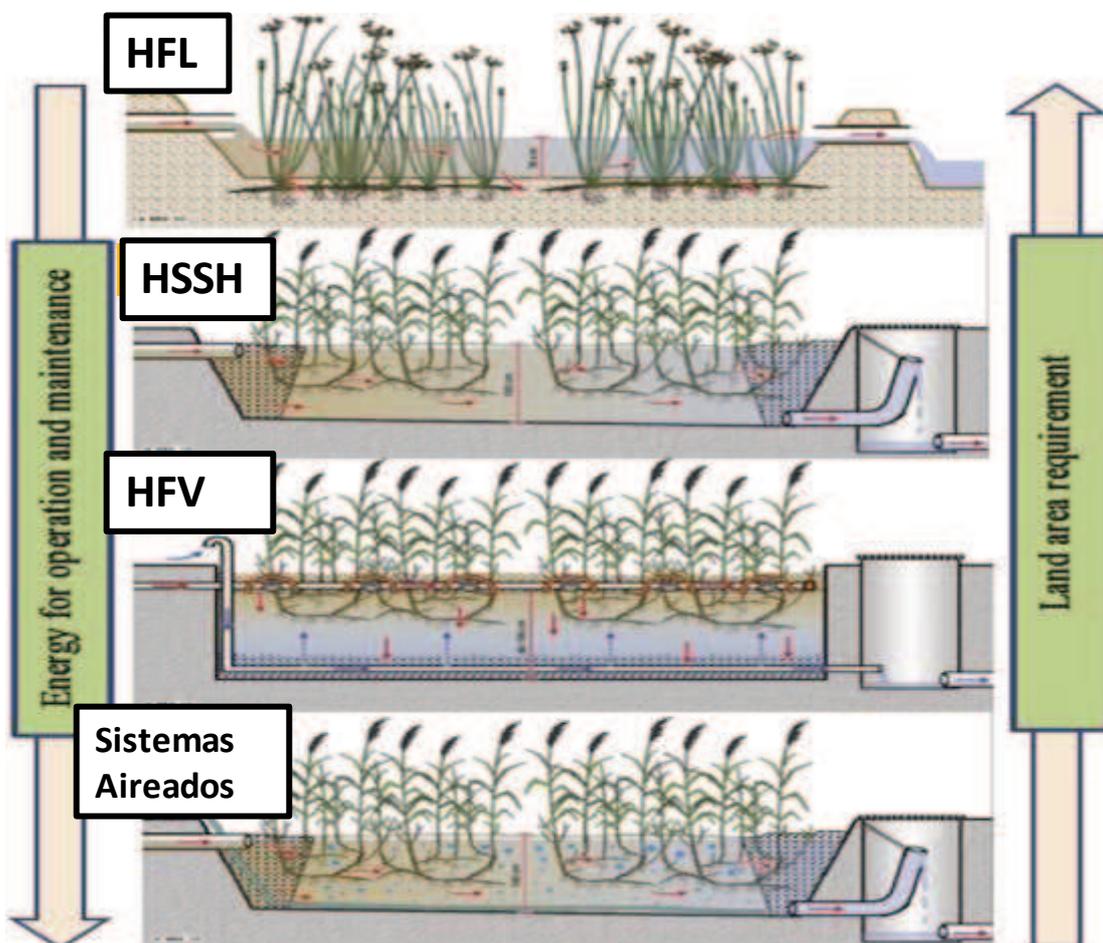


Fig. 8. Comparación de los distintos tipos de HCs y sus requerimientos (modificadas de Wu et al. [29]).

7.4.4. Humedales Híbridos (HH). En los últimos años, han comenzado a desarrollarse HHs que son sistemas donde se combinan diferentes tipos de HCs en serie, logrando que las ventajas de cada uno se complementen entre sí para lograr una mayor eficiencia [44, 48, 49, 50].

Se han utilizado diferentes combinaciones de varios tipos de HCs, principalmente HFVs y HSSHs, con el objetivo de mejorar la eficiencia general (Fig. 9) [27, 44, 51, 52, 53]. Como se dijo, el concepto es explotar las ventajas de un tipo para contrarrestar las desventajas del otro. Por ejemplo, el hecho de que los sistemas HSSH tienen baja capacidad de nitrificación debido a OD limitado se puede compensar con un HFV que son más efectivo en la nitrificación (mayor OD) [51]. Por otro lado, HSSH proporcionan buenas condiciones para la desnitrificación, al contrario de los HFVs. El primer intento de combinar varios tipos de HCs fue realizado por Seidel (1965), que diseñó un sistema de dos etapas: HFVs en paralelo, seguidos por HSSHs en serie [54]. En general, hay dos tipos comunes de HHs: una etapa con unidades de HFVs seguidas por unidades de HSSH en serie y una etapa de HSSH seguida de unidades de HFV [44, 46, 55]. Hoy, el primer tipo es el sistema híbrido más utilizado [7, 56].

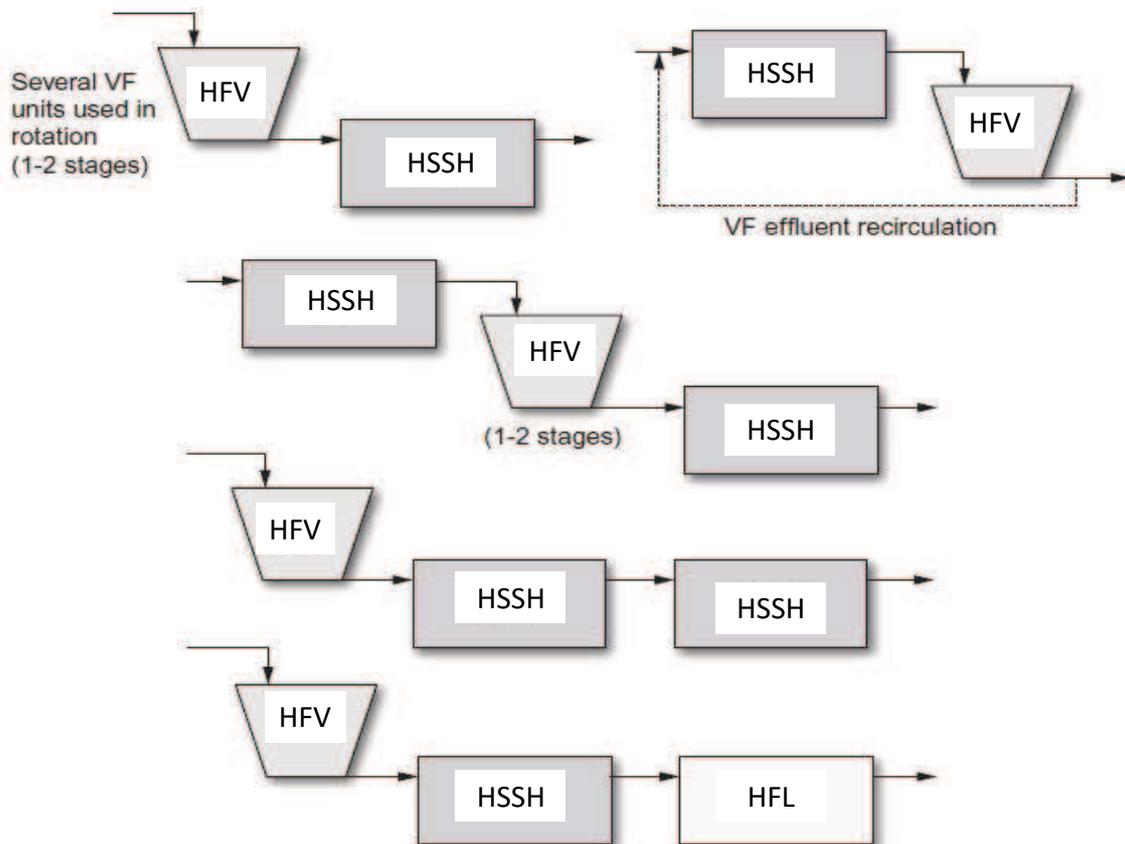


Fig. 9. Tipos de Humedales Híbridos para el tratamiento de efluentes (Modificado de Stefanakis et al., [57]).

7.5. Macrófitas

Como las plantas son el principal componente biológico de los humedales, son ellas en gran medida las que determinan su estructura y su funcionamiento [58, 59, 60, 61]. Las plantas no sólo asimilan los contaminantes directamente en sus tejidos, sino que además influyen en la biogeoquímica de los sedimentos [34, 62, 63, 64] y actúan como un catalizador para las reacciones de purificación. Debido a su capacidad para transportar oxígeno a las raíces, aumentan la biodiversidad en la rizósfera, lo que promueve reacciones químicas y bioquímicas que mejoran la purificación [31]. Los mecanismos que utilizan las plantas para remover contaminantes no son necesariamente los mismos para las diferentes especies vegetales y para los diferentes contaminantes. Por esa razón, el tipo de plantas utilizadas en el tratamiento implicará diferencias en la eficiencia de la remoción [34, 64, 65, 66, 67]. Es necesario encontrar plantas autóctonas que en las condiciones ambientales donde se va a llevar a cabo el tratamiento presenten alta tolerancia a las condiciones del efluente, alta biomasa, rápido crecimiento y dispersión, capacidad de traslocación de oxígeno a la zona rizosférica y de asimilación de contaminantes [7, 34, 68]. Generalmente, se utilizan cultivos monoespecíficos de especies tales como *Typha domingensis*, *Phragmites australis*, *Schoenoplectus californicus* y *Phalaris arundinacea* [7, 69]. En los últimos años, comenzaron a utilizarse especies que antes no eran comúnmente utilizadas, como por ejemplo, especies de macrófitas ornamentales como *Zantedeschia aethiopica* y *Canna* spp., lo que trae beneficios estéticos y en algunos casos económicos [70, 71, 72, 73, 74]. Sin embargo, la implementación de especies exóticas puede traer muchos problemas ecológicos como invasiones y enfermedades, para otras especies. Además hay un alto riesgo de que las plantas exóticas no soporten las condiciones climáticas una vez en los HC, esto podría llevar a un problema con el tiempo, ya que demandaría muchos meses una nueva formación de plantas adultas para el HC.

Las plantas que tengan una mayor formación radicular son preferidas ante una planta con menor desarrollo. La especie seleccionada para el HC tiene que ser tolerante a los períodos de saturación y vaciado continuos, comúnmente utilizados en HFVs.

7.5.1. Clasificación Macrófitas. Las diferentes formas de vida de las plantas acuáticas adquieren gran importancia con respecto a su función en los HHs. En un cuerpo de agua natural, puede encontrarse una secuencia de formas de crecimiento a lo largo de un gradiente de profundidad que se extiende desde la costa hasta las partes más profundas. En los humedales de tratamiento se intenta representar este gradiente plantando los diferentes tipos de macrófitas en las áreas correspondientes a su forma de crecimiento. De acuerdo a Cronk y Fennessy [75], Kadlec y Knight [36], Vymazal [45] y Brix [62], la vegetación acuática puede clasificarse como sigue:

Emergentes (Enraizadas): Estas plantas crecen en tierra o sustratos porosos. Su sistema radicular y brotes se desarrollan debajo de la superficie del humedal, en cuanto que tallos y hojas sobre la superficie. Consiguen los nutrientes necesarios para su crecimiento a través del suelo y del agua [75]. Son principalmente plantas monocotiledóneas: *Phragmites spp.* (caña), *Typhaceae* (tatora), *Juncaceae* (Junco), *Scirpus spp.* (falso junco), *Iris spp.* (lirios), *Cyperaceae* (falso junco).

Sumergidas: Estas plantas pueden ser enraizadas en el sustrato, pero también pueden estar flotando en la columna de agua. Sus partes fotosintéticas están abajo de la superficie del agua y son normalmente muy flexibles para poder soportar las corrientes acuáticas. Esta categoría incluye las siguientes familias botánicas: *Callitrichaceae*, *Ceratophyllaceae*, *Haloragaceae*, *Potamogetonaceae* y *Lentibulariaceae*. Las especies sumergidas son sensibles a condiciones anaeróbicas y pueden ser sombreadas por plantas flotantes y por algas en caso de eutrofización.

Sumergidas con Hojas Flotantes: Estas plantas están enraizadas al sustrato, pero sus hojas flotan en la superficie del agua. Pecíolos y tallos conectan la parte inferior con las hojas. Estas especies normalmente sombrean la columna de agua, haciendo muy difícil que macrófitas sumergidas puedan desarrollarse. Incluye *Nymphaea spp.*, Nenúfares (Lotus de agua), *Victoria cruziana* (Irupé).

Flotantes libres: Estas plantas flotan en la superficie del agua y normalmente presentan altas tasas de crecimiento. En este grupo se incluyen, entre otras: *Salvinia spp.* (helechitos de agua) *Eichhornia crassipes* (camalote), *Pistia stratiotes* (repollito del agua), *Lemnaceae* (lentejas de agua).

7.5.2. Rol de las plantas en HC.

Efectos físicos: Cuando las raíces de las macrófitas están bien desarrolladas estas ayudan al HC de diversas formas. La desaceleración del efluente dentro del HC por parte de las raíces y sustrato es esencial para que haya un mayor tiempo de contacto entre estos en cuanto fluye por la columna vertical. Esta desaceleración contribuye a un aumento en la remoción de contaminantes [51, 76]. Sin embargo, esto no significa que el tiempo de flujo por la columna sea alto, ya que la gravedad mantiene un flujo bajo pero constante, la única forma en que no haya fluidez es si el HFV este taponado. Las partes de las plantas (raíz, rizoma y tallo) mantienen y estabilizan el sustrato, formando un “pan” de raíz y sustrato con el tiempo (Fig. 10).



Fig. 10. “Pan” de raíz en *Typha domingensis* que se formó luego de un tratamiento en un HC.

El volcado intermitente y la presencia de macrófitas adultas en un HFV previene el taponamiento del sistema, así como el movimiento del tallo de la planta por el viento crea canales hidráulicos, que son esenciales para que no se formen capas de lodo o materia orgánica en la parte superior [77]. En climas fríos en donde puede haber congelamiento en la superficie, la altura y densidad de las plantas es esencial para el funcionamiento de los HCs, ya que estos proporcionan una capa de aislamiento térmico [78].

Conductividad Hidráulica: En los HCs con plantas maduras el viento normalmente mueve los tallos, creando así grietas que mantienen la permeabilidad del sustrato y consecuentemente, la conductividad hidráulica [62, 79, 80, 81]. El sistema radicular en el sustrato, junto con los poros del medio filtrante, logra mantener el flujo.

Formación de Biofilm: La extensa formación radicular en un HC crea un lugar propicio para la adhesión de microorganismos [51, 79]. La capa de biofilm, que se desarrolla en las raíces y en la superficie del medio filtrante es importante para lograr una mejor eficiencia en la remoción de contaminantes, ya que afecta y activa transformaciones microbianas que son esenciales para los contaminantes presentes en el efluente.

Transporte de Oxígeno: Las plantas aseguran la aireación del sustrato, ya que tienen la capacidad de absorber oxígeno de la atmósfera a través de sus hojas y transferirlo al sustrato a través de las raíces, produciendo micro zonas aeróbicas [51, 62]. El oxígeno proveniente de las raíces también es utilizado por microorganismos aeróbicos en el biofilm, ayudando en la nitrificación y la degradación aeróbica de la materia orgánica entre otros

Absorción: Otra función de las plantas en los HC es la absorción de los nutrientes y contaminantes presentes en el efluente [35, 51, 79]. La absorción por plantas puede ser responsable de la eliminación de nitrógeno entre un 20 y 30% [82, 83].

Liberación de exudados radiculares: Además de oxígeno, las raíces también liberan compuestos orgánicos (aminoácidos, proteínas, etc.). Estos exudados pueden participar de reacciones que modifican las características químicas de los contaminantes antes de ingresar a la planta, como así también la favorecen la formación del biofilm. Aunque la naturaleza de estas sustancias no está claramente identificada, experimentos con macrófitas probaron que las plantas liberan compuestos orgánicos y antibióticos [79].

7.5.3. Selección de plantas

La elección de la planta a ser usada es un punto importante en el diseño de estos sistemas, porque además de participar en la remoción de contaminantes, deben sobrevivir a los efectos tóxicos del efluente y su alta variabilidad. En particular, las altas concentraciones de amonio limitan las especies vegetales a ser utilizadas. El éxito en el establecimiento de una rizósfera en el lecho del humedal es una prueba crucial en la aplicación de la tecnología de HCs para el tratamiento de efluentes industriales. La supervivencia de las macrófitas bajo la influencia de una fuerte carga orgánica y de diferentes compuestos químicos es de suma importancia [84].

Dieciséis especies de plantas que pertenecen a glicófitas (seis especies de *Acacia spp.*, *Dendrocalamus strictus* y *Lawsonia inermis*), halófitas (*Atriplex nummularia*, *Chenopodium murale* y *Suaeda nudiflora*), y helófitas (*Arundo donax*, *Typha angustata*, *Scirpus tuberosus* y *Scirpus littoralis*) fueron estudiadas para la remoción de DQO con concentraciones de 750 a 35.000 mg/L. El crecimiento de las plantas fue monitoreado en términos de su contenido de biomasa y clorofila. *Acacia farnesiana*, *D. strictus* y *L. inermis* (glicofitas), *A. nummularia* y *S. nudiflora* (halófitas), y *A. donax* y *P. karka* (hefófitos) demostraron ser tolerante al efluente [85].

Cuando se manejan aguas residuales con alta salinidad, las especies de plantas tolerantes a la sal también deben ser seleccionadas [86]. Calheiros et al. (2007) investigó la supervivencia de cinco especies de plantas (*Canna indica*, *T. latifolia*, *Phragmites australis*, *Stenotaphrum secundatum* e *Iris pseudacorus*) en HSSHs que recibieron agua residual de curtiembre. *P. australis* y *T. latifolia* fueron las especies que crecieron exitosamente. En base a esta observación, Calheiros et al. (2008) llevaron a cabo pruebas de toxicidad para evaluar el efecto de las aguas residuales de curtiembre en *Trifolium pratense*, *T. latifolia* y *P. australis*, y los niveles más altos de germinación fueron logrados por *P. australis*.

Sohsalam et al. (2008) estudiaron seis especies emergentes con tres tiempos de retención hidráulica en Tailandia para evaluar la viabilidad de eliminar los contaminantes de

procesamiento de aguas residuales a través de HFLs. *Canna siamensis* y *Heliconia* spp. fueron intolerantes a altas tasas de carga orgánica, incluso superiores a 981 kg DBO₅ ha d⁻¹, causando retraso en su crecimiento. Sin embargo, *Cyperus involucratus*, *Typha angustifolia* y *Thalia deabata* fueron más eficientes en la absorción de nitrógeno y eliminación de DBO₅.

En un humedal a escala piloto para el tratamiento de un efluente de una industria metalúrgica con alta salinidad se transplantaron 12 especies de macrófitas [66]. Durante los primeros meses las especies flotantes alcanzaron una importante cobertura, pero luego las emergentes comenzaron a desplazarlas para convertirse en las dominantes. Por lo cual se concluyó que las flotantes alcanzan una rápida cobertura, pero las emergentes son más tolerantes y se convierten en las dominantes en el sistema. Luego, en el humedal a escala real, se en los primeros 2 años la especie dominante fue la flotante *E. crassipes*, y luego desplazada por la emergente *T. domingensis*, que fue la dominante durante los últimos 10 años de operación [34].

7.6. Sustratos

Si bien las macrófitas se han convertido en una cuestión central en la optimización de la eficiencia de humedales construidos, la elección de un sustrato para un HFV es un punto muy importante. Problemas de taponamiento son comunes si los materiales seleccionados no tienen una permeabilidad adecuada para que el efluente tenga un flujo uniforme y constante.

En los primeros HCs estudiados, el sustrato más utilizado era tierra, pero este ocasionaba muchos problemas de taponamiento, debido a la baja conductividad hidráulica del material [90]. En la actualidad, la mayoría de los HCs contienen grava o arena de distintas granulometrías, y en casos de HFVs, hay un aumento del tamaño del sustrato con la profundidad del sistema. La presencia de grava ofrece varios beneficios para los HCs:

- Soporta el crecimiento de las macrófitas enraizadas.
- Estabiliza el lecho (interacción con las raíces).
- Provee efectos de filtración.
- Asegura alta permeabilidad cuando el HC está bien diseñado y evita taponamiento.
- Mejora la eficiencia del sistema con los elementos bióticos y abióticos.
- Puede servir para atraer microorganismos que se adhieren a su superficie.
- Es responsable de varias transformaciones y procesos de remoción, que pueden ser mejorados de acuerdo al material que se utiliza (zeolita, *light expanded clay aggregates* “LECA”, etc.) [91].

Los tipos de sustrato que fueron estudiados o creados pueden ser clasificados como:

Materiales Naturales: minerales, rocas, piedras, sedimentos marinos [90, 92, 93].

Materiales Sintéticos: estos son materiales que son producidos en laboratorios o por varios procesos como calentamiento y expansión, o mezclas de materiales ya existentes (LECA y Arcilla) [93, 94, 95].

Subproductos Industriales: este tipo de material normalmente son residuos de procesos industriales [92, 93]

7.7. Antecedentes de aplicación de humedales construidos para el tratamiento de efluentes

Los humedales construidos han tenido un gran desarrollo a nivel mundial para la depuración de efluentes domiciliarios y sanitarios de pequeñas comunidades. Hay cientos de humedales en países como Alemania, Francia, Reino Unido, España, Italia, Dinamarca, Australia, Estados Unidos, Colombia, México, Brasil, etc. [5, 7, 27, etc.]. En los últimos años, su aplicación se ha expandido para el tratamiento de diferentes tipos de efluentes [5, 35, 96, 97, 98, 99, 100, 101]. El conocimiento adquiridos de los HCs para el tratamiento de aguas residuales durante las últimas cinco décadas se han resumido y revisado en términos de tipos de humedales, sus combinaciones [35, 48, 96, 97]; mecanismos de eliminación de contaminantes, por ejemplo, materia orgánica [102, 103], nitrógeno [13, 104], fósforo [93, 105], azufre [106, 107], y metaloides / metales [34, 108, 109]; procesos microbianos [110]; plantas de humedal [68, 98, 111, 112]; modelos numéricos [113; 114], emisiones de gases de efecto invernadero [115, 116], y su desarrollo y estado en regiones y / o países específicos [48, 117, 118]. Sin embargo, el conocimiento de cómo funcionan no está todavía suficientemente comprendido [29]. Particularmente, la eficiencia de depuración vinculada a diversos tipos de humedales, las especies de plantas y su tolerancia a los contaminantes y a las características químicas del efluente, los sustratos adecuados, los mecanismos de depuración, etc., es lo que limita su aplicación y la optimización de los que están en operación [29]. En nuestro país, el uso de HCs para el tratamiento de efluentes es aún limitado, a pesar de que las condiciones para su implementación son ideales. El grupo de trabajo del cual el tesista forma parte, ha diseñado y monitoreado dos HFLs para tratamiento de efluentes de dos industrias metalúrgicas [34, 37, 66, 67, 108, 119, 120, 121]. Uno de ellos tiene más de 10 años de operación y el otro más de 5 años. Desde que comenzaron a operar los estamos monitoreando y estudiando los mecanismos de remoción de contaminantes, la perdurabilidad de su eficiencia en el tiempo y la optimización de su funcionamiento. Sin embargo, los humedales son sistemas biológicos que van cambiando con el tiempo, de acuerdo a los ciclos biológicos, a las relaciones de competencia entre las distintas especies vegetales, a las variaciones ambientales (pH y potencial redox del sedimento, cambios de composición del efluente, etc.), y a fenómenos naturales (lluvias, variaciones estacionales, depredación por animales herbívoros, etc.).

7.7.1. Antecedentes de la utilización de HCs para el tratamiento de lixiviado de rellenos sanitarios

Los humedales naturales fueron a menudo los receptores de lixiviado de rellenos sanitarios simplemente por el hecho de estar ubicados en terrenos adyacentes a los mismos. En tales casos, se observó que mejoraban su calidad química luego de atravesar el humedal [122,123]. A partir de estos resultados, comenzó a desarrollarse el uso de HCs para el tratamiento de este tipo de efluentes. Sin embargo, los primeros humedales que se utilizaron fueron HFL y HSSH [7, 124, 125, 126, 127]. Mientras estos sistemas son capaces de llevar a cabo significativas reducciones de nitrógeno, los procesos de nitrificación oxidativa están limitados por las relativamente bajas tasas de transferencia de oxígeno [7, 128]. En cambio, los HFVs son particularmente adecuados para remociones de altas concentraciones de amonio. Los metales pueden ser removidos por intercambio iónico, precipitación como sulfuros u otras sales insolubles y por sorción por las plantas. Además de su buena capacidad de remoción de la DBO, de tener bacterias nitrificantes y denitrificantes [129], y de poseer espacios aerobios y anaerobios que facilitan la degradación del efluente, los HFVs son los más compatibles para el tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios y son los que necesitan menor área para su construcción [130].

Se han publicado muchos artículos científicos enfocados en el tratamiento de rellenos sanitarios utilizando HCs. En los últimos 10 años, una variedad de configuraciones de HCs se utilizó para el tratamiento de este tipo de efluente. Una práctica común es la utilización de estos sistemas como tratamiento secundario o terciario. Los HCs utilizados para este tipo de efluente suelen variar de acuerdo a la edad del lixiviado, el tipo de residuo volcado en el relleno y condiciones climáticas. De acuerdo a Vymazal [98], un HH tiene mejor eficiencia de remoción de contaminantes que cuando se utiliza un único HC [50, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137]. La mayoría de los lixiviados contienen amonio en altas concentraciones, por lo que es normal un HFV en las configuraciones de los HHs [6, 138, 139]. Sin embargo, otros tipos de humedales también pueden ser utilizados para el tratamiento de este tipo de efluente como HSSHs [140], HFLs [141] y HHs [142, 143].

El lixiviado de relleno sanitario sigue siendo uno de los efluentes más difíciles de tratar debido a sus características. El impacto de lixiviado no tratado en aguas abiertas sería la eutrofización de aguas abiertas y su efecto tóxico en la fauna presente [138]. Para el tratamiento de lixiviado con HCs, solamente un grupo utilizó HFL [144], mientras que varios estudios con HSSH fueron hechos [145; 146]. El HC más usado para el tratamiento de lixiviado son los HFV, debido al hecho que son más eficientes si comparados con HFL o HSSH para la remoción de amonio.

Los HCs pueden ser una de las tecnologías más sostenibles y adecuadas para la biorremediación de lixiviados por sus características como bajo costo y sus versátiles mecanismos de eliminación de contaminantes [147]. Esta condición y la necesidad de resolver los problemas asociados a los lixiviados, ha llevado al desarrollo de investigaciones en la materia empleando HC con resultados alentadores y satisfactorios, pero muchas de estas experiencias han sido aplicadas en zonas templadas o estacionales [103, 147, 148] y por lo tanto es necesario el desarrollo de investigaciones del uso de humedales construidos para la biorremediación de lixiviados empleando especies vegetales nativas.

8. HIPOTESIS Y OBJETIVOS

Se plantea utilizar humedales construidos como etapa final del tratamiento de lixiviados. De acuerdo a la bibliografía, aún no se ha aplicado en Argentina, y se pretende desarrollar esta tecnología sustentable para lixiviados del relleno sanitario de CEAMSE (Villa Dominico, Buenos Aires). De acuerdo a lo expuesto, los HFVs son particularmente adecuados para remociones de altas concentraciones de amonio. Los metales pueden ser removidos por intercambio iónico, precipitación como sulfuros u otras sales insolubles y por sorción por las plantas. Además de su buena capacidad de remoción de la DBO, de tener bacterias nitrificantes y denitrificantes [129], y de poseer espacios aerobios y anaerobios que facilitan la degradación del efluente, los HFVs son los más compatibles para el tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios y son los que necesitan menor área para su construcción [130].

Se hipotetiza que se logrará un adecuado tratamiento de estos efluentes mediante una tecnología amigable con el ambiente ya que como se mencionó, los HCs son tecnologías de tratamiento simples de operar, con baja producción de lodos residuales y sin consumo energético, y no requieren de la adición de reactivos químicos y de energía para airear el agua o recircularla. La infraestructura necesaria para su construcción es muy simple y asequible, su mantenimiento es relativamente fácil y económico. Su gran aceptación a nivel mundial se debe a su condición de viabilidad y sustentabilidad. Este sistema de depuración de aguas se basa en el conocimiento profundo de cómo funcionan estos sistemas naturales ante las diferentes composiciones de los efluentes y de acuerdo a las condiciones ambientales, de allí la importancia de su estudio para cada caso en particular.

La elección de la planta a ser usada es un punto importante en el diseño de estos sistemas, porque además de participar en la remoción de contaminantes, deben tolerar los efectos tóxicos del efluente y su alta variabilidad. En particular, las altas concentraciones de amonio limitan las especies vegetales a ser utilizadas. Se propone como hipótesis de trabajo que utilizando una adecuada especie vegetal y un sustrato adecuado, un humedal de flujo vertical será eficiente en la retención de contaminantes de un lixiviado de relleno sanitario.

8.1. Objetivo General:

- Evaluar la eficiencia de remoción de contaminantes de HFVs para el tratamiento del lixiviado de un relleno sanitario.

8.2. Objetivos específicos:

- Evaluar qué especie es más eficiente en la remoción de contaminantes del lixiviado de relleno sanitario.
- Comparar la eficiencia de un sistema que simule un HC comparándola con un sistema sin plantas.

- Evaluar la tolerancia y la capacidad de sorción de especies nitrogenadas (especialmente amonio) y metales de cada especie.
- Evaluar si la presencia de nutrientes (N y P) afecta la tolerancia y capacidad de sorción de metales de las plantas utilizadas.
- Determinar en qué órganos vegetales se acumulan los contaminantes.
- Evaluar el crecimiento y las características morfológicas de las plantas luego de la exposición a los contaminantes comparándolas con plantas desarrolladas en tratamientos testigo.

9. MATERIALES Y METODOS.

9.1. Descripción de las especies de macrófitas estudiadas.

Las diferentes macrófitas que habitan en una región pueden usarse en humedales construidos ya que presentan la ventaja de estar adaptadas al clima y a las condiciones hídricas y edáficas predominantes. Pero no todas las especies presentan la misma eficiencia en la remoción de contaminantes. Las especies de plantas utilizadas en el tratamiento implicarán diferencias en la eficiencia de la remoción [65]. Es necesario encontrar plantas regionales que en las condiciones ambientales donde se va a llevar a cabo el tratamiento, presenten alta tolerancia a las condiciones del efluente a tratar y capacidad de remoción de los contaminantes que se desean eliminar.

El valle aluvial del río Paraná Medio presenta numerosos humedales naturales donde se desarrolla una abundante y variada vegetación acuática. De acuerdo a su morfología, las macrófitas pueden clasificarse como emergentes, flotantes libres, sumergidas o arraigadas con hojas flotantes. En esta Tesis se han estudiado diferentes especies de macrófitas nativas a fin de evaluar su capacidad de retención de los contaminantes y su tolerancia a las condiciones del efluente. Dimitri [149, 150] provee una adecuada caracterización botánica de las plantas utilizadas:

Typha domingensis (Totora)

Es una planta acuática o palustre, herbácea, enraizada y emergente, perenne, de hasta 2,5 m de altura, muy invasora con crecimiento vegetativo rápido debido a rizomas que almacenan sustancias de reserva (Fig. 11). Sus hojas igualan o exceden la altura de las espigas, láminas de 1,5 m de largo y de 8 a 13 mm de ancho, envés convexo cerca de la vaina y plano hacia el ápice agudo. La inflorescencia pardo claro, las flores en espigas masculinas hasta de 40 cm de largo y 15 mm de ancho; separadas de las femeninas por 0,6-5 cm. Espigas femeninas de 50 cm de largo y 2 de diámetro. Fruto fusiforme, de 1-2 mm de largo.



Fig. 11. *T. domingensis*

Iris pseudacorus (Lirio)

Planta perenne provista de un bulbo ovoide que perdura durante el invierno, ya que la parte aérea muere (Fig. 12). El tallo, de 60 – 120cm, algo comprimido, tiene varias hojas, generalmente basales, de 50 – 90cm x 10 – 30mm, de color glauco y con un nervio central marcado. Las flores se reúnen en una inflorescencia formada por 4 – 12 flores de color amarillo. El fruto es una cápsula cilíndrica.



Fig. 12. *I. pseudacorus*

Sagittaria montevidensis (Sagittaria)

Hierba palustre, robusta y rizomatosa (Fig. 13). Hojas sagitadas de 10 a 30 cm de longitud provistas de largos pecíolos y flores vistosas de pétalos color blanco o amarillentos. Las estaminadas poseen numerosos estambres y están agrupadas por encima de las carpeladas. Frutos aquenios sobre un receptáculo globoso.



Fig. 13. *S. montevidensis*.

Panicum elephantipes (Canutillo)

Gramínea acuática, abundante sobre márgenes de ríos y arroyos (Fig. 14). Plantas arraigadas de tallos flotantes robustos de 1–2 m de largo y 3–10 cm de diámetro, internodos acanalados, lígula pilosa, y hojas acintadas largas. Inflorescencia en panícula abierta con espiguillas solitarias. Fruto cariopse oblongo.



Fig. 14. *P. elephantipes*.

Scirpus californicus (Falso junco)

Hierba perenne, palustre o acuática, con raíces fibrosas y rizomas (Fig. 15). El tallo aéreo es erecto, áfilo y trígono. Las hojas de la sección inferior presentan vainas foliares carentes de láminas; las superiores las desarrollan ocasionalmente. La inflorescencia es un agregado de espiguillas; tiene una bráctea erecta, que semeja una continuación del tallo. Las flores son hermafroditas. Los estambres son tres, y los estilos dos. Los frutos son aquenios lenticulares.



Fig. 15. *S. californicus*.

Canna indica (Aschira)

Planta herbácea perenne, de rizoma carnoso y ramificado. De su parte inferior salen raicillas blancas y del ápice brotan las hojas, el vástago floral y los tallos. Los tallos aéreos pueden alcanzar 1-3 m de altura y se encuentran envueltos por las vainas foliares. Las hojas son anchas, de color verde o verde violáceo. La nervadura central es prominente. Las inflorescencias son racimos terminales. Flores de color rojo o amarillo-anaranjado, excepto en algunos cultivares (Fig. 16). Presencia de 3-4 estaminodios de 4,5- 7,5 cm de largo. Los frutos son cápsulas de elipsoides a globosas, verrugosas, de 1,5 a 3 cm de longitud de color castaño.



Fig. 16. *C. indica*.

9.2. Experimentos en Invernadero

Se realizaron experimentos en invernadero para evaluar la eficiencia de diferentes sustratos y especies vegetales en el tratamiento de lixiviado. El invernadero en el cual se realizaron los experimentos, posee techo de fibra de vidrio translúcida, con temperatura y fotoperíodo natural (Fig. 17).

Para realizar los experimentos, se recolectaron plantas de un humedal natural, eligiendo aquellas que se encontraban en buenas condiciones y con similar estado de crecimiento y color de hojas. Después de su recolección, se lavaron y se trasladaron al invernadero para su aclimatación. Las plantas fueron aclimatadas durante el período de dos meses, para obtener un buen desarrollo del sistema radicular. En todos los experimentos realizados, los reactores fueron dispuestos por duplicado o triplicado y las plantas se desarrollaron bajo fotoperíodo natural.



Fig. 17 Vista general del invernadero.

9.3. Determinaciones Analíticas

9.3.1. Determinación de parámetros fisicoquímicos en agua. Las determinaciones fueron realizadas por miembros del equipo de investigación del Laboratorio de Química Analítica de la facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Litoral.

Las determinaciones analíticas en agua se llevaron a cabo utilizando técnicas normalizadas de APHA [151]. Las técnicas empleadas para determinar cada parámetro se detallan a continuación:

- **Conductividad, OD y pH:**

La conductividad del agua se midió con un conductímetro portátil marca YSI modelo 33. El OD (oxígeno disuelto) se midió con un oxímetro Horiba OM-14 y el pH con un pechímetro Orion.

- **Nitrito (NO_2^-):**

Determinación mediante método colorimétrico basado en la diazotación de ácido sulfanílico con el nitrito presente en la muestra y posterior copulación del compuesto formado, con N-(1 naftil) etilendiamida de hidrócloruro, obteniéndose un compuesto rosado que se lee con un espectrofotómetro a 543 nm. Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 20.

- **Nitrato (NO_3^-):**

Medición Potenciométrica con electrodo selectivo (Potenciómetro y Electrodo Orion, sensibilidad 0,01 mg/L NO_3^- , reproducibilidad $\pm 2\%$), utilizando método de adición estándar.

- **Amonio (NH_4^+):**

Nesslerización directa, previa precipitación de interferencia utilizando tartrato de sodio y potasio. El color amarillo desarrollado se mide a 425 nm. Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 20.

- **Fósforo Reactivo Soluble (PRS):**

La técnica utilizada fue la propuesta por Murphy y Riley [152] para determinación de ortofosfatos solubles, utilizando molibdato de amonio y tartrato de antimonio potasio, que reaccionan en medio ácido con el ortofosfato para formar ácido fosfomolibdico, el cual es reducido por el ácido ascórbico a azul de molibdeno. El color azul desarrollado se lee con un espectrofotómetro a 880 nm. Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 20.

- **Fósforo Total (PT):**

Digestión de la muestra con ácido nítrico y ácido sulfúrico, neutralización y determinación de fosfato por el método de Murphy y Riley [152] detallado anteriormente.

- **Demanda Química de Oxígeno (DQO):**

Se determinó por el método de reflujo abierto.

- **Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO):**

Se determinó por el test de 5 días.

- **Cr, Ni, Zn:**

Se determinaron por espectrofotometría de absorción atómica por llama o atomización electrotrémica, según la concentración de la muestra (Instrumento: Perkin Elmer AAnalyst 200), o por Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES) marca Shimadzu, modelo 1000 III)

Observaciones:

Las muestras de agua se mantuvieron refrigeradas hasta su análisis. Las determinaciones de los parámetros químicos en agua se realizaron sobre muestras previamente filtradas con filtros de 0,45 μ marca Millipore. Las determinaciones de fosfato, nitrato, nitrito y amonio se realizaron dentro de las primeras 24 horas de tomada la muestra. El espectrofotómetro utilizado en las determinaciones colorimétricas fue un Perkin Elmer lambda 20.

9.3.2. Determinación de parámetros químicos en vegetales.

- **Fósforo Total (PT):**

Para la determinación de PT en sedimentos y vegetales se realizó una digestión con mezcla ácida de $\text{HClO}_4:\text{HNO}_3:\text{HCl}$ (5:3:2). Las soluciones obtenidas se neutralizaron con $\text{Na}(\text{OH})$ 10 M y se llevaron a volumen. Las determinaciones de PRS se realizaron por la técnica colorimétrica de azul de molibdeno [152].

- **Nitrógeno Total Kjeldahl (NTK):**

El NTK en sedimentos y vegetales se determinó por el método Macro-Kjeldahl de acuerdo a la APHA [151]. Se realizó una digestión con ácido sulfúrico y sales catalizadoras. De esta manera, el nitrógeno orgánico se transforma a amonio. Se determina el amonio (original más el proveniente del nitrógeno orgánico) mediante el uso de electrodo de ion selectivo amonio Orion (sensibilidad 0,01 mg/L NH_4^+ , reproducibilidad $\pm 2\%$).

- **Cr, Ni, Zn:**

Las determinaciones de Cr, Ni y Zn en vegetales se realizaron por espectrofotometría de absorción atómica con llama o con horno de grafito (Instrumento: Perkin Elmer AAnalyst 200), previa digestión ácida [153].

Las digestiones se realizaron sobre muestras de vegetales secadas en estufa durante 48 horas a 70°C. Las concentraciones se refirieron a peso seco (105°C).

9.3.3. Cálculo de la Eficiencia de la Remoción.

En el cálculo de la eficiencia de remoción (ER) se tuvo en cuenta la Evapotranspiración (ET) de los HCs a lo largo de la tesis. Según la siguiente ecuación:

$$ER (\%) = \frac{[(C_i * V_i) - (C_f * V_f)]}{(C_i * V_i)} * 100$$

Donde ER es la eficiencia de la remoción en porcentaje, C_i = Concentración Inicial, V_i = Volume Inicial y C_f y V_f los finales, respectivamente.

9.4. Estudio de la Vegetación

9.4.1. Biomasa y crecimiento. Se calcularon las tasas de crecimiento relativo en base a la altura de plantas, según la ecuación (2), propuesta por Hunt (1978):

$$R = \frac{\ln H_2 - \ln H_1}{T_2 - T_1} \quad (2)$$

donde R = tasa de crecimiento relativo ($\text{cm cm}^{-1} \text{ día}^{-1}$), H_1 y H_2 = Altura inicial y final, respectivamente, y $T_2 - T_1$ = tiempo de experimentación.

9.4.2. Concentración de Clorofila. Se determinaron las concentraciones de clorofila a al inicio y al final de los experimentos y periódicamente en los humedales construidos y naturales. Este pigmento se extrajo con acetona durante 48 h en condiciones de oscuridad y frío ($3-5^\circ\text{C}$). Para calcular la concentración de clorofila a , los porcentajes de transmitancia de los extractos se leyeron a 645 y 665 nm usando un espectrofotómetro UV-Vis [155].

9.5. Estudios de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis de Rayos X en raíces

Se llevaron a cabo microanálisis de Rayos X y Microscopía electrónica de barrido (SEM) en muestras de raíces de aproximadamente 1 cm de longitud. Las muestras se secaron en un horno a 20°C durante 10 días para no dañar los tejidos [207]. Las muestras se examinaron con un SEM PhenomWorld; modelo ProX, equipado con un sistema EDS de dispersión de energía. Se adhirieron porciones representativas de las muestras con cinta de grafito de doble cara.

9.6. Análisis estadístico

Se realizaron análisis de la Varianza de una y dos vías, según cada caso. En cada estudio se especifican los niveles de cada factor. Se utilizó el test de Duncan para diferenciar medias cuando se detectaron diferencias significativas. Se utilizó un nivel de $p < 0,05$ en todas las comparaciones. La normalidad de los residuales se estudió gráficamente. Se utilizó el test de Bartlett para homocedasticidad, para corroborar si las variancias fueron homogéneas [156, 157]. La normalidad de los residuos fue analizados gráficamente y homogeneidad de variancias fue chequeado aplicando test de Barlett's. En todas las comparaciones se utilizó un nivel de $p < 0,05$. Los cálculos se efectuaron utilizando el software Statgraphics Plus 5.0.

10. CAPÍTULOS

Capítulo 1

SELECCIÓN DE MACROFITAS Y SUSTRATOS PARA LA REMOCION DE CONTAMINANTES DE UN LIXIVIADO DE RELLENO SANITARIO UTILIZANDO HUMEDALES DE FLUJO VERTICAL A ESCALA MICROCOSMOS.

1.1. Selección de especies de macrófitas a ser utilizadas en un HFV para el tratamiento de un lixiviado previamente tratado

1.1.1. Introducción

Los lixiviados de relleno sanitario contienen una gran variedad de contaminantes con composiciones variables. El N-NH₄ es un contaminante crítico a eliminar en estos tipos de efluente, ya que se encuentra en altas concentraciones. Por esta razón, se propone la utilización de un HFV que trabaja en condiciones aeróbicas, favoreciendo el proceso de nitrificación. La elección de la planta a ser usada es un punto importante en el diseño de humedales construidos, porque además de participar en la remoción de contaminantes, deben sobrevivir a los efectos tóxicos del efluente y su alta variabilidad. En particular, las altas concentraciones de N-NH₄ limitan las especies vegetales a ser utilizadas. El objetivo de este experimento fue evaluar la tolerancia y la eficiencia de diferentes especies de macrófitas en la remoción de contaminantes de un lixiviado de relleno sanitario con tratamiento primario previo utilizando humedales construidos de flujo vertical (HFVs).

1.1.2. Diseño Experimental

Se dispusieron reactores plásticos simulando HFVs, de 25 x 25 cm por 35 cm de altura, con una canilla en la parte inferior por donde se recoge el efluente tratado (Fig. 1.1). En todos los reactores se colocó como sustrato LECA. Las especies utilizadas son nativas y se encuentran comúnmente en la llanura aluvial del Río Paraná Medio. Sin embargo, *I. pseudacorus* no es frecuente de observar en esta región, aun que si se encuentra comúnmente cerca del relleno sanitario de donde proviene el efluente a tratar y donde se construiría el humedal de tratamiento.

Las macrófitas estudiadas fueron:

- *Typha domingensis* (Totorá),
- *Iris pseudacorus* (Lirio),
- *Sagittaria montevidensis* (Sagitaria),
- *Panicum elephantipes* (Canutillo),
- *Scirpus californicus* (Falso junco),
- Reactor Control: sin plantas

Se utilizaron dos reactores para cada especie estudiada.



Fig. 1.1. Reactores plásticos de 20 L de capacidad utilizados donde se observan algunas de las especies estudiadas.

1.1.2.1 Aclimatación y desarrollo radicular. Luego de disponer los humedales y trasplantar las macrófitas, se las dejó aclimatar durante 2 meses, regándolas con agua de conductividad de alrededor de $2000 \mu\text{S cm}^{-1}$. La figura 1.2 muestra las plantas antes de ser colocadas en los humedales.

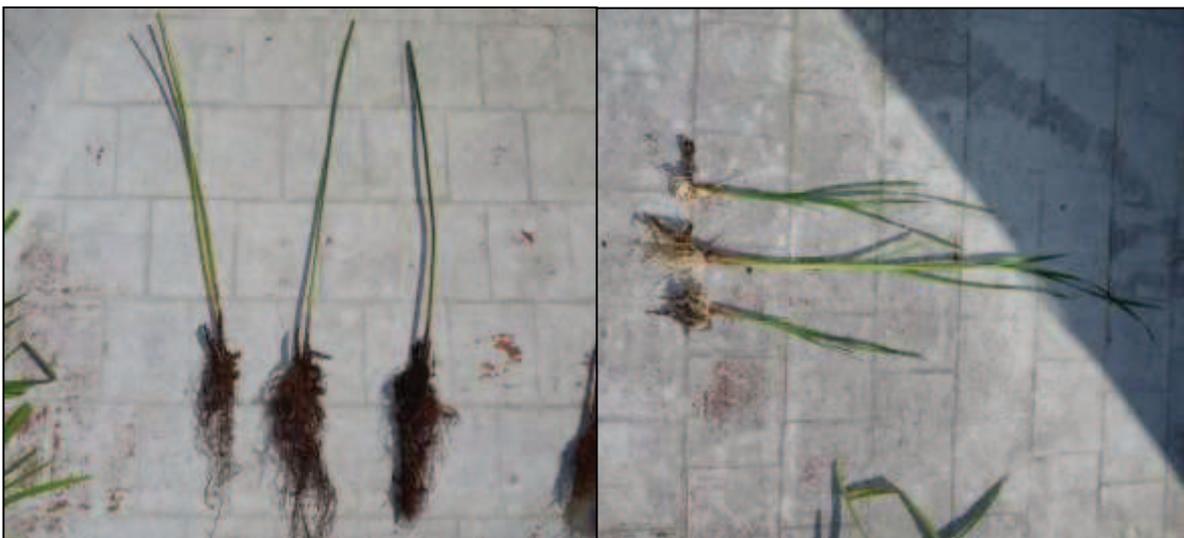


Fig. 1.2. Plantas de *S. californicus* (izquierda) y *T. domingensis* (derecha).

1.1.2.2. Tratamiento. El efluente se agregó en la parte superior en forma de lluvia. Se agregaron inicialmente 2 Litros/hora de efluente durante 4 hs (total 8 L) en cada humedal, para simular los flujos de carga que son usualmente utilizados en este tipo de sistemas. Después de 24 hs se recogió el total del efluente por la canilla. Se tomó una muestra del efluente en cada reactor. La temperatura media fue de 16°C (mayo-junio).

1.1.2.3. Efluente Utilizado. Se utilizó lixiviado tratado de un relleno sanitario cerrado de la provincia de Buenos Aires, que produce 600 m³/día. Este lixiviado recibe un tratamiento químico previo. Para la caracterización del efluente, se tomó una muestra representativa, homogeneizando previamente el envase (evitando la sedimentación de los sólidos suspendidos).

1.1.2.4. Análisis Químico. Como ya se explicó en la sección de Metodología, se determinó en agua pH, conductividad, DBO₅, DQO, PT, PRS, N-NH₄, N-NO₃ y N-NO₂ de acuerdo a APHA [151].

1.1.3. Resultados y discusión

La Tabla 1.1 muestra las características del efluente tratado al inicio y fin del experimento, obtenidas para cada tratamiento y el control. Después del tratamiento, el pH del efluente tendió a la neutralidad en todos los tratamientos con plantas (6.8 - 7.1). En los controles, los valores de pH alcanzados fueron superiores, llegando a 7.4. Se observó una disminución significativa de la conductividad en todos los tratamientos (de 15840 $\mu\text{S cm}^{-1}$ a 9570-10120 $\mu\text{S cm}^{-1}$), mientras que en el control no se observó disminución. No se observaron diferencias entre los tratamientos con las distintas especies vegetales entre estos parámetros.

La DQO disminuyó satisfactoriamente de 238 mg/L a 136 - 127 mg/L para *T. domingensis* e *I. pseudacorus*, respectivamente. El control no mostró disminución significativa de la DQO. La DBO₅ también disminuyó satisfactoriamente desde 35 mg/L a 7-16 mg/L. *P. elephantipes* y *S. californicus* presentaron los mayores valores de remoción. Tampoco en este caso, el control mostró una disminución significativa.

El PRS y el PT disminuyeron satisfactoriamente en todos los tratamientos, entre un 30-90 % y entre 43-78 %, respectivamente. En el control también se observó una disminución significativa, debido a la capacidad de adsorción del sustrato utilizado.

Respecto de las especies nitrogenadas, el efluente inicial presentó las concentraciones más altas para nitrato (285 mg/L) y N-NH₄ (10 mg/L). Luego del tratamiento, se observó una disminución significativa de estos parámetros, mientras que el nitrito presentó un aumento de concentración en la mayoría de los casos, lo que indicaría que se están produciendo procesos de nitrificación-denitrificación. Estos procesos están regulados por la aireación que posea el

humedal. Fan et al. [158] informaron porcentajes de disminución de DQO y N-NH₄ de 96 y 99 %, respectivamente, utilizando un humedal sub-superficial de flujo vertical con aireación intermitente. Yalcuk y Ugurlu [159] compararon humedales verticales y horizontales para el tratamiento de lixiviado de relleno sanitario, obteniendo mejores remociones de especies nitrogenadas en los humedales sub-superficiales de flujo vertical.

Tabla 1.1. Parámetros medidos en el efluente al inicio y fin de la primera Experiencia. Conductividad ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), concentración (mg/L). Diferentes letras indican diferencias significativas entre tratamientos ($p < 0,05$).

Tratamientos	pH	Conductividad	DQO	DBO	PT	PRS	N-NH ₄ ⁺	N-NO ₂ ⁻	N-NO ₃ ⁻
Inicial	6a	15840a	238a	35,1a	0,37a	0,09a	10,1a	1,36a	211a
<i>T. domingensis</i>	7,1b	10120b	136b	16,2b	0,09b	0,06a	0,87b	1,51a	125b
<i>I. pseudoacorus</i>	6,9b	9570b	127b	16,4b	0,08b	0,06a	1,53b	1,89b	124b
<i>S. montevidiensis</i>	7,0b	9700b	154b	12,9b	0,16c	0,08a	1,01	2,56c	128b
<i>P. elephantipes</i>	6,9b	9570b	141b	7,6c	0,22c	0,01b	1,59b	2,52c	128b
<i>S. californicus</i>	6,8b	9980b	167b	9,2c	0,06b	0,04b	1,06b	1,46a	128b
Control	7,5c	15620a	210c	25,4d	0,15c	0,07a	8,26a	1,89b	198c

No se observó diferencias significativas en la remoción de los parámetros estudiados entre los tratamientos con las distintas especies de macrófitas. El control sin plantas mostró remociones significativamente menores a los tratamientos, indicando la importancia de las plantas en la depuración del efluente.

T. domingensis, *I. pseudoacorus* y *S. californicus* toleraron el lixiviado sin mostrar síntomas de toxicidad. Sin embargo, las especies *P. elephantipes* y *S. montevidiensis* presentaron síntomas de toxicidad y senescencia.

Los resultados obtenidos demuestran la potencialidad de los humedales para el tratamiento de un lixiviado de relleno sanitario y la tolerancia de las macrófitas utilizadas. A similares conclusiones arribaron Wojciechowska et al. [140] y Akinbile et al. [160] trabajando con lixiviados de rellenos sanitarios de Europa.

1.1.4. Conclusiones del experimento

T. domingensis, *I. pseudoacorus* y *S. californicus* toleraron el lixiviado sin mostrar síntomas de toxicidad. Las especies *P. elephantipes* y *S. montevidiensis* presentaron síntomas de toxicidad y senescencia, por lo que no fueron usadas en los siguientes experimentos.

Se comprobó la importancia de las plantas en este tipo de tratamiento, aunque la especie utilizada no influyó significativamente en la eficiencia del tratamiento, por lo que todas podrían ser potencialmente utilizadas.

De acuerdo a los resultados satisfactorios de esta experiencia, se planteó la posibilidad de tratar el efluente crudo, sin pre-tratamiento químico.

1.2. Selección de especies de macrófitas a ser utilizadas en un HFV para el tratamiento de un lixiviado crudo

1.2.1. Introducción

De acuerdo al experimento anterior, las macrófitas toleraron el lixiviado pre-tratado y favorecieron la remoción de contaminantes en los humedales. En este experimento se evaluó la tolerancia de las plantas al lixiviado crudo de relleno sanitario y la eficiencia en la remoción de contaminantes de HFV. Las macrófitas estudiadas fueron: *T. domingensis*, *S. californicus* e *I. pseudacorus*.

1.2.2. Diseño Experimental

Para esta segunda experiencia, se utilizaron *I. pseudacorus*, *S. californicus* y *T. domingensis*. Se utilizó un reactor control sin macrófitas (los reactores fueron descritos en la sección 1.2). Se dispusieron todos los reactores por duplicado. El sustrato utilizado fue LECA. Se utilizó lixiviado crudo de relleno sanitario. Se utilizó la misma metodología de volcado que en el Experimento N° 1 (sección 1.2.2). Para la caracterización del efluente, se tomó una muestra representativa, homogeneizando previamente el envase (evitando la sedimentación de los sólidos suspendidos). En este experimento se utilizó la misma metodología de volcado que en el Experimento de la sección 1 (sección 1.2.2).

1.2.3. Resultados y Discusión

El lixiviado de relleno sanitario utilizado en los experimentos presentó alta conductividad, baja relación DBO₅/DQO (0.28) y altas concentraciones de N-NH₄ (Tabla 1.2). Según Renou et al. [4], estas características son de un relleno sanitario antiguo. El nitrógeno esta principalmente en forma de N-NH₄ (2484 mg/L), mientras que la concentración media de nitrato fue de 12.5 mg/L. No hay registro en la literatura de trabajos donde se trate con HFV un efluente crudo con esta carga de N-NH₄ en agua. Akinbile et al [160] trabajaron con un lixiviado conteniendo 238 mg/L de N-NH₃, mientras que Bulc [161] trabajó con un efluente conteniendo 642 mg/L de N-NH₄ y Reddy et al. [162] trabajaron con lixiviado cuya

concentración de N-NH₄ era de 264 mg/L de N-NH₄. La concentración de nitrito en el lixiviado en estudio fue inferior al límite de detección del método.

Después del tratamiento, se registró una disminución significativa de la concentración de N-NH₄; las eficiencias de remoción fueron 69, 66 y 66% para *S. californicus*, *I. pseudacorus* y *T. domingensis*, respectivamente y 45% para control. La eficiencia de remoción de nitrato fue del 43, 52 y 36% para *S. californicus*, *I. pseudacorus* y *T. domingensis*, respectivamente y 12% para control. No se observaron diferencias significativas entre las especies de macrófitas para la remoción de N-NH₄ y nitrato. Sin embargo, el control mostró una remoción de N-NH₄ significativamente menor en comparación con HFV plantados con macrófitas.

La remoción de DQO fue de 50, 44 y 44% para HFV plantados con *T. domingensis*, *S. californicus* e *I. pseudacorus*, respectivamente, y 45% para el control. No se encontraron diferencias significativas entre los tratamientos y el control. La baja remoción de la DQO se explica por la característica recalcitrante de este lixiviado de relleno sanitario [4]. DBO₅ presentó la eliminación de 80, 79 y 74% para *T. domingensis*, *I. pseudacorus* y *S. californicus*, respectivamente. El control mostró una remoción del 60%. Se observó una remoción significativamente menor de la DBO₅ en el control que en los HFV plantados con macrófitas.

Tabla 1.2. Parámetros medidos en el efluente crudo al inicio y al final de los tratamientos. Diferentes letras representan diferencias estadísticamente significativas entre los tratamientos (p<0,05).

Conductividad (μS cm⁻¹), concentración (mg/L).

Tratamientos	pH	Conductividad	DQO	DBO ₅	N-NH ₄	N-NO ₃	N-NO ₂
Inicial	8,4 ± 0,3a	23800 ± 1329a	3023 ± 380a	837 ± 133a	2484 ± 203a	12,5 ± 2,2a	2497 ± 318a
<i>T. domingensis</i>	8,6 ± 0,3a	15300 ± 976b	1495 ± 278b	170 ± 54,3b	845 ± 71,4b	8 ± 1,3b	1123 ± 93,2b
Remoción (%)	-	-	50	80	66	36	55
<i>S. californicus</i>	8,4 ± 0,4a	11420 ± 841b	1705 ± 304b	220 ± 55b	770 ± 71,5b	7,1 ± 2,2b	1021 ± 80,2b
Remoción (%)	-	-	44	74	69	43	59
<i>I. pseudacorus</i>	8,3 ± 0,3a	13500 ± 890b	1692 ± 290b	172 ± 55,2b	842 ± 77,7b	6 ± 1,1b	1123 ± 91,1b
Remoción (%)	-	-	44	79	66	52	55
Control	8,7 ± 0,4a	15655 ± 742b	1644 ± 268b	331 ± 60,1b	1351 ± 77,9c	7,9 ± 0,8b	1774 ± 143,3c
Remoción (%)	-	-	55	60	45	12	29

Respecto a la tolerancia al lixiviado, las macrófitas mostraron síntomas de toxicidad y necrosis después de 7 días de haber comenzado la experiencia. Es probable que las macrófitas no hayan tolerado la alta concentración de N-NH₄ del lixiviado. Clarke y Baldwin [163] quienes estudiaron la toxicidad de N-NH₄ a distintas plantas que crecen en humedales, reportaron que el N-NH₄ es tóxico para las macrófitas cuando su concentración supera los 200 mg/L N-NH₄.

Sin embargo, después de haber drenado el efluente, se continuó agregando agua de canilla en los reactores. Transcurrida una semana, las macrófitas rebrotaron demostrando una

alta resiliencia a la perturbación. Teniendo en cuenta este rebrote se decidió que en los siguientes experimentos, se estudiaría las respuestas de las macrófitas a lixiviado de relleno sanitario diluido.

1.2.4. Conclusiones del Experimento

Las macrófitas no toleraron el lixiviado crudo, mostrando síntomas de toxicidad y necrosis después de 7 días de haber comenzado el experimento. Sin embargo, rebrotaron demostrando su resiliencia cuando se diluyó el lixiviado. Por lo tanto, se propuso utilizar lixiviado de relleno sanitario crudo diluido, con las mismas especies de macrófitas, comenzando con 1:10.

1.3. Selección de especies de macrófitas a ser utilizadas en un HFV para el tratamiento de un lixiviado crudo diluido.

1.3.1. Diseño Experimental

De acuerdo a los resultados obtenidos en el experimento anterior, se decidió que es necesario realizar una dilución del efluente crudo de lixiviado para que las macrófitas toleren las condiciones del tratamiento. En el presente experimento se estudió la eficiencia de humedales plantados con diferentes macrófitas. El objetivo fue evaluar que especies de macrófitas son más tolerantes y eficientes para el tratamiento de un lixiviado de relleno sanitario crudo diluido utilizando HFV.

Se dispusieron reactores plásticos simulando HFVs (descritos en la sección 1.2). Se estudiaron *I. pseudacorus*, *S. californicus* y *T. domingensis*. Se utilizó un reactor control sin macrófitas. El sustrato utilizado fue LECA. Se utilizó la misma metodología de volcado que en el Experimento N° 1 (sección 1.2.2). El efluente utilizado fue lixiviado crudo con dilución de 1:10 con agua de canilla.

1.3.2. Resultados y Discusión

Las especies estudiadas toleraron el efluente de lixiviado de relleno sanitario crudo diluido 1:10. *I. pseudacorus* y *T. domingensis* mostraron mejor tolerancia mientras que *S. californicus* presentó síntomas de toxicidad al principio de la experiencia. Como ejemplo, en la Fig. 1.3 se observa la apariencia externa de *I. pseudacorus* al inicio y al final de la experiencia. En cuanto al desarrollo de *I. pseudacorus* y *T. domingensis* se puede remarcar lo siguiente:

- 1 – La diferencia en la altura y densidad foliar antes y después del tratamiento.

2 – La mayor cantidad de nuevos individuos después del experimento, lo cual indica una propagación vegetativa positiva.

3 – Un aumento visible de biomasa de raíces y rizomas.

4 – Plantas vigorosas al final del experimento, lo cual indica un buen estado general y productividad.



Fig. 1.3. Fenología, sistema radicular y altura de *I. pseudacorus* al comenzar y finalizar la experiencia (Fotografías izquierda y derecha, respectivamente).

Los HFVs plantados con *I. pseudacorus* y *T. domingensis* mostraron diferencias significativas y una mejor eliminación de contaminantes en comparación con los plantados con *S. californicus* (Tabla 1.3). *I. pseudacorus* y *T. domingensis* no mostraron síntomas de clorosis o toxicidad. La eficiencia de remoción de $N-NH_4$ fueron de 53, 58 y 38% para *T. domingensis*, *I. pseudacorus* y *S. californicus*, respectivamente. Las remociones de nitrito fueron de 17, 37 y 10% para *T. domingensis*, *I. pseudacorus* y *S. californicus*, respectivamente. Como se espera en un HFV observamos el incremento de la concentración de nitrato de 7.2 mg/L a un promedio de 34.3mg/L en el lixiviado estudiado. Este proceso puede ser explicado por la nitrificación que ocurre en estos tipos de humedales [35].

Después del tratamiento, la DQO presentó valores de remoción de 50, 48 y 39% para los HFVs plantados con *T. domingensis*, *I. pseudacorus* y *S. californicus*, respectivamente, y 16% para el control sin plantas. De acuerdo con Yalcuk y Ugurlu [159] la baja remoción de DQO puede explicarse debido a la pobre actividad de microorganismos activos en los primeros meses de experimento en el sustrato de los reactores. Esto coincide con nuestros resultados, en el que hay una baja remoción debido a que las plantas no están completamente desarrolladas y

presentan un escaso biofilm adherido en las raíces. La remoción de DBO₅ fue de 51% para HFVs con *T. domingensis* y *S. californicus*, 36% para *I. pseudacorus* y 20% en el control. La baja remoción de DQO y DBO₅ se explica por el bajo tiempo de retención hidráulica (TRH) en los HFVs. La razón DBO₅/DQO es un factor que explica la edad y la biodegradabilidad de un lixiviado. Cuando la proporción es inferior a 0,3 se considera un lixiviado viejo con baja biodegradabilidad. En este experimento con lixiviado diluido, la relación DBO₅/DQO fue de 0,18, mientras que en aguas residuales crudas fue de 0,13, lo que explica la baja disminución de DQO [164].

La temperatura puede tener un papel clave cuando es baja, ya que los procesos de nitrificación varían en un rango entre 20 - 30°C. Comparando los valores de retención entre crudo y diluido, se obtuvo más remoción (68-78%) en el tratamiento crudo con temperaturas altas (promedio 25°C) que en el diluido (61-63%) en temperaturas bajas. Mietto et al. [165] compararon la remoción de compuestos nitrogenados (N-NO₃, N-NH₄ y NT) de acuerdo a la variación de temperatura. Con temperaturas superiores a 20 °C, la remoción era superior, sin embargo, a bajas temperaturas la eficiencia de remoción de estos compuestos fue baja.

Tabla 1.3. Parámetros medidos en el efluente crudo diluido (1:10) al inicio y al final de los tratamientos. Diferentes letras representan diferencias estadísticamente significativas entre los tratamientos (p<0,05).

Conductividad (µS.cm⁻¹), concentración (mg/L).

Tratamientos	pH	Conductividad	DQO	DBO ₅	N-NH ₄	N-NO ₃	N-NO ₂
Inicial	8,5 ± 0,4a	3500 ± 300a	353 ± 89a	62,9 ± 13,4a	178 ± 61,1a	7,2 ± 5,2a	33,4 ± 29,5a
<i>T. domingensis</i>	8,3 ± 0,3a	2100 ± 200b	176 ± 54a	30,7 ± 9,3b	83,1 ± 40,8b	40,1 ± 38b	27,6 ± 24,1a
Remoción (%)	-	-	50	51	53	-	17
<i>S. californicus</i>	8,1 ± 0,2a	2100 ± 150b	214 ± 60b	30,7 ± 9,4b	110 ± 24c	45 ± 39b	30 ± 28,1a
Remoción (%)	-	-	39	51	38	-	10
<i>I. pseudacorus</i>	7,9 ± 0,3a	2200 ± 200b	183 ± 55a	40,3 ± 9,9b	73,5 ± 32,6b	17,8 ± 19,4c	20,9 ± 20,8b
Remoción (%)	-	-	48	36	59	-	37
Control	8,1 ± 0,3a	3000 ± 300a	294 ± 44,2c	50,3 ± 10,1c	132 ± 45,1d	10,1 ± 6c	31,2 ± 18,1a
Remoción (%)	-	-	16	20	26	-	6

1.3.3. Conclusiones del Experimento

I. pseudacorus y *T. domingensis* mostraron buena tolerancia al lixiviado crudo diluido. Se obtuvieron remociones significativas de N-NH₄, DBO y DQO en los tratamientos con ambas especies. Por otra parte, *S. californicus*, presentó síntomas de toxicidad y no presentó valores satisfactorios de remoción de contaminantes.

T. domingensis e *I. pseudacorus* podrían ser utilizadas en HFVs para la remoción de contaminantes de un lixiviado de relleno sanitario diluido.

1.4. Selección de sustratos utilizando efluente crudo diluido en HFV.

1.4.1. Introducción.

Los sustratos son otro punto clave a tener en cuenta en el diseño de un HFV. Los sustratos con granulometría y composición diferentes pueden tener mejores resultados de acuerdo al tipo de efluente que lo percola. En la literatura los sustratos más usados son grava y arena gruesa [47, 56]. Otro sustrato comúnmente utilizado es la arcilla expandida o LECA que tiene alta capacidad de adsorción [166]. Por los diferentes tipos de materiales existentes y la facilidad en conseguirlos, este experimento comparó la eficiencia de distintos sustratos en la remoción de contaminantes de un lixiviado diluido utilizando HFV.

1.4.2. Diseño Experimental

Se dispusieron reactores plásticos simulando HFVs (descritos en la sección 1.2). Se evaluaron sistemas compuestos por LECA, arena gruesa, arena fina y grava. La grava utilizada en este experimento consistió en piedras de granito quebradas. El tamaño de partícula de cada sustrato fue: LECA = 1 - 2 cm, grava = 2-3 cm, arena gruesa = 0,3 - 0,6 cm y arena fina = 0,1 - 0,2 cm. Los humedales, compuestos de uno o varios sustratos, fueron dispuestos de acuerdo a la figura 1.4:

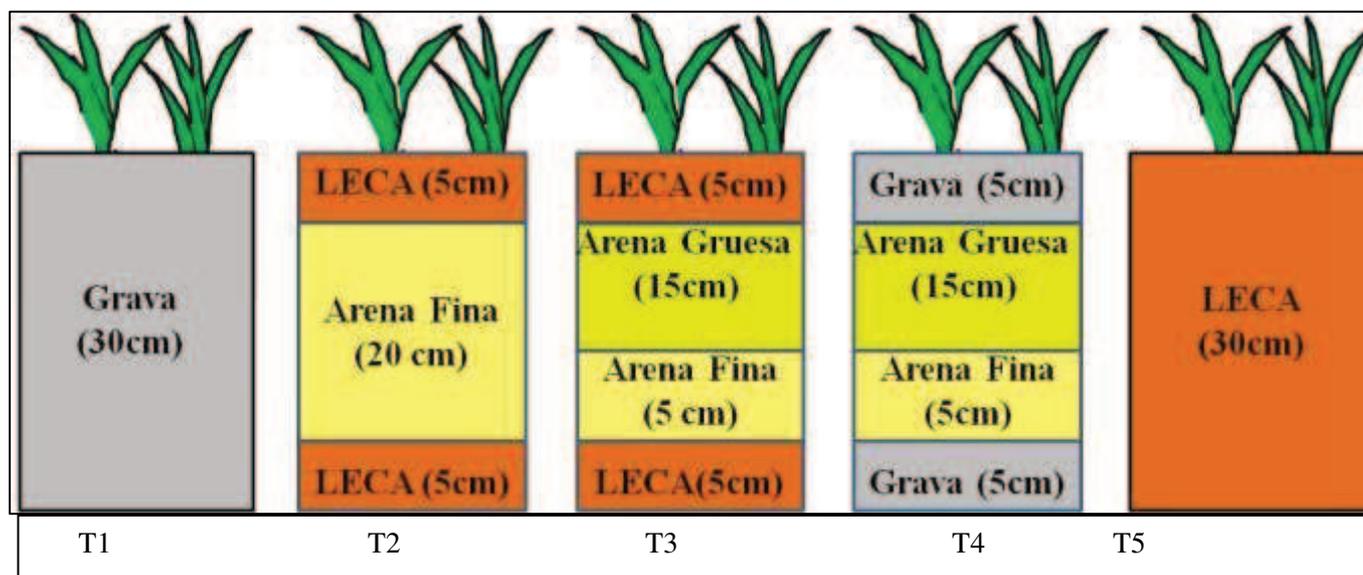


Fig. 1.4. Representación esquemática de los HFV según el sustrato (la profundidad de cada sustrato se indica en cada caso).

Se colocó LECA o grava en la capa superior de los reactores ya que el efluente tiene sólidos suspendidos que pueden obstruir el filtro de arena. Los HFVs se plantaron con *I. pseudacorus* y se plantaron dos ejemplares en cada reactor. Se eligió esta macrófita de acuerdo a los resultados de los experimentos anteriores y por su amplia dispersión en las cercanías del

lugar donde se construiría el HFVs para el tratamiento del lixiviado (Villa Dominico, Buenos Aires). Se dispusieron también HFVs controles sin macrófitas para evaluar la posibilidad de hacer un pre-tratamiento sin plantas y por otra parte evaluar el rol de la planta (Figs. 1.5-1.6).

Se utilizó la misma metodología de volcado que en el Experimento N° 1 (sección 1.2.2). El efluente utilizado fue lixiviado crudo con dilución de 1:10 con agua de canilla.



Fig. 1.5. Fotos de los HFV plantados con *I. pseudacorus*.



Fig. 1.6. Fotos de los volcados en los HFV con *I. pseudacorus*.

1.4.3. Resultados y Discusión

Todos los parámetros mostraron diferencias significativas entre los valores iniciales y finales de cada tratamiento. El pH no mostró diferencias significativas entre los tratamientos. Después del tratamiento, el humedal con LECA (T5) mostró una conductividad significativamente más baja (Tabla 1.4). La remoción de N-NH_4 no presentó diferencias significativas entre los sustratos. Aunque las concentraciones iniciales fueron superiores al experimento anterior, comprobando la alta variabilidad química del lixiviado, las remociones se mantuvieron entre 47 y 54%. La nitrificación es probablemente el principal mecanismo para la remoción de N-NH_4 . Los HFVs no maduros usados en este experimento no tienen la capacidad de eliminar el N-NH_4 eficientemente. Este hecho es debido a que las raíces no tuvieron tiempo suficiente para alcanzar un desarrollo adecuado; La disponibilidad de O_2 es pobre cuando se compara con un sistema maduro. Según Lee et al. [167], las macrófitas jóvenes no presentan un sistema radicular desarrollado, que es un factor importante en la remoción de N-NH_4 . Por lo tanto, un mayor período de aclimatación es necesario para el tratamiento de aguas residuales con alto contenido de especies nitrogenadas. La eficiencia de remoción de nitrato fue de 71, 64 y 70% para T2, T3 y T5, respectivamente. Se observó una disminución significativa en la remoción de nitrato en T1 y T4 (58 y 46%, respectivamente) en comparación con otros tratamientos. Estos resultados están en desacuerdo con la literatura [30, 168, 169], en la que el nitrato debe aumentar después del tratamiento en los HFV.

La DQO y la DBO_5 no mostraron diferencias significativas entre los sustratos, excepto el tratamiento con grava que mostró la menor remoción (19 y 18%, para DQO y DBO_5 , respectivamente). En ambos parámetros, T1 mostró la menor remoción en comparación con los otros tratamientos. La proporción de DBO_5/DQO fue similar a la del experimento comparando macrófitas con lixiviado de relleno diluido, que varió entre 0,14 y 0,16, proporción que indica una biodegradabilidad baja en aguas residuales [164].

Tabla 1.4. Composición química del lixiviado del relleno diluido antes y después del tratamiento con diferentes sustratos. Diferentes letras representan diferencias estadísticamente significativas entre los tratamientos ($p < 0,05$). Conductividad ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), concentración (mg/L).

Tratamientos	pH	Conductividad	DQO	DBO ₅	N-NH ₄	N-NO ₃	N-NO ₂
Inicial	7.9±0.3a	5030± 205a	357± 45a	48.5± 8.8a	284± 33a	16± 7a	<0.005a
T1	7.7 ± 0.2a	4210 ± 150b	288 ± 38b	39.8 ± 6.3b	151 ± 40b	7 ± 2.3b	3 ± 1.1b
Remoción (%)	-	-	19	18	47	58	-
T2	7.5 ± 0.1a	4000 ± 200b	213 ± 40c	34.6 ± 5.4c	134 ± 42b	4 ± 2.4c	0.8 ± 0.7b
Remoción (%)	-	-	40	29	53	71	-
T3	7.5 ± 0.1a	4030 ± 175b	213 ± 39c	34.1 ± 5.4c	131 ± 43b	6 ± 2.8c	1.4 ± 1.1b
Remoción (%)	-	-	40	30	54	64	-
T4	7.4 ± 0.2a	3900 ± 200b	229 ± 40c	35.1 ± 5.5c	149 ± 40b	9 ± 2.6b	2.5 ± 1.3b
Remoción (%)	-	-	36	27	47	46	-
T5	7.7 ± 0.2a	3550 ± 175c	228 ± 39c	35.3 ± 5.5c	135 ± 42b	5 ± 2.1c	3.4 ± 1.5b
Remoción (%)	-	-	36	27	52	70	-

En nuestro trabajo, LECA mostró una mayor remoción de DQO, N-NH₄, nitrato y conductividad que la de grava, que tiene baja capacidad de adsorción. Resultados similares fueron encontrados por Liu et al. [170], quienes demostraron una alta remoción de contaminantes en humedales construidos usando zeolita, sustrato con alta capacidad de adsorción. Según Vymazal [35], LECA tiene la desventaja de que puede saturarse con el tiempo y necesita ser lavada o reemplazada. Por lo tanto, si se utiliza sólo en la primera y última capa de los HFVs, la saturación del sustrato no es una preocupación. Nuestros resultados mostraron que los HFVs con alta capacidad filtrante, como arena gruesa y fina, son los más apropiados para el tratamiento de los lixiviados de relleno sanitario. Sin embargo, en nuestros HFVs, la obstrucción era una preocupación al usar arena fina. Otra dificultad observada en este experimento fue una disminución del crecimiento de las macrófitas debido a las características de la grava. Los fragmentos de grava tienen bordes afilados que pueden generar lesiones en las raíces cuando penetran en el sustrato. Esto produce un estrés significativo que ocasiona una falta de crecimiento. Por el contrario, las partículas de LECA son de forma redondeada y son más livianas que las de grava. Cuando se dismantelaron los HFVs con grava mostraron un sistema de raíces poco desarrollado que el observado en los otros sustratos. Cuando se construye un HC real, estos problemas pueden ser amplificados y la operación del sistema comprometida.

1.4.4. Conclusiones del Experimento

En función de los resultados observados, se puede concluir que los sustratos estudiados, excepto el de grava, son eficientes para ser utilizados en HFVs para el tratamiento de lixiviado de relleno sanitario.

1.4.5. Consideraciones finales del capítulo.

En este capítulo 1 fueron utilizados reactores a escala microcosmos, escala que simulan condiciones más controladas. Se evaluó la tolerancia de las macrófitas al efluente y pudo determinarse que las macrófitas no toleraron el efluente crudo, probablemente debido a la alta concentración de $N-NH_4$. Sin embargo, cuando se suspendió la perturbación se encontraron nuevos brotes. Los resultados obtenidos comprueban que las plantas tienen una capacidad de resiliencia, poder de una especie en rebrotar (en caso de una planta) después de un estrés físico o químico, característica esencial para las macrófitas que serán utilizadas en el tratamiento de efluentes muy tóxicos en humedales construidos. Una etapa de aclimatación de las plantas al efluente a tratar es fundamental para este tipo de sistemas. Se comprobó que las macrófitas podrían tolerar el efluente diluido 1:10. Las especies *I. pseudacorus* y *T. domingensis* podrían ser utilizadas para la remoción de contaminantes de un lixiviado de relleno sanitario diluido. En experimentos futuros, *S. californicus*, *P. elephantipes* y *S. montevidiensis* no se utilizarán más debido a que no soportaron la toxicidad del efluente.

Todos los tratamientos con LECA y arena lograron remociones significativas de $N-NH_4$, nitrato, DQO y PRS. LECA y arena son sustratos adecuados para ser utilizados en un HC para el tratamiento de lixiviado de un relleno sanitario. Es aconsejable tener un sistema en que la arena fina no entre en las cañerías del efluente, para eso arena gruesa es una opción viable.

Se propone aumentar la escala de micro a mesocosmos, para simular mejor las condiciones que tendríamos en tamaño real.

Capítulo 2

ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE REMOCION DE CONTAMINANTES DE UN LIXIVIADO DE RELLENO SANITARIO UTILIZANDO HUMEDALES A ESCALA MESOCOSMOS

2.1. Tratamiento de lixiviado crudo diluido en reactores a escala mesocosmos.

2.1.2. Introducción

De acuerdo a los resultados obtenidos en el capítulo anterior, se propuso aumentar la escala utilizada, de humedales microcosmos a mesocosmos. Al aumentar la escala se intentó lograr un mayor acercamiento a las condiciones reales para el tratamiento de lixiviado de relleno sanitario utilizando HCs. El objetivo de estos experimentos fue evaluar la factibilidad de tratar un lixiviado de relleno sanitario crudo diluido (1:10) con HCs a escala mesocosmos.

2.1.2. Diseño Experimental

En esta etapa experimental se dispusieron reactores por duplicado de 150 L de capacidad, 0,45 m de diámetro y 1,20 m de profundidad, simulando humedales de flujo vertical a escala mesocosmos, como se muestra en la Fig. 2.1.



Fig. 2.1. HFV a escala mesocosmos plantados con *I. pseudacorus* y *T. domingensis*.

El sustrato y las macrófitas utilizados, se seleccionaron en los experimentos realizados en el Capítulo 1. De acuerdo a los mismos, se utilizaron las macrófitas *I. pseudacorus* y *T. domingensis*. Los sustratos utilizados fueron LECA y arena gruesa. Los mismos se dispusieron en tres capas: 20 cm de Leca + 60 cm de arena gruesa + 20 cm de Leca (Fig. 2.2).

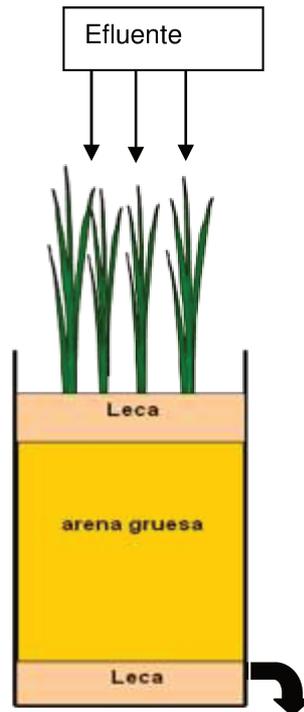


Fig. 2.2. Esquema que muestra la disposición de los sustratos utilizados.

2.1.2.1. Aclimatación y desarrollo radicular Las plantas de *T. domingensis* e *I. pseudacorus* se dispusieron en reactores separados. Se plantaron cuatro ejemplares de cada especie por reactor. Las plantas fueron aclimatadas durante un período de dos meses para obtener un buen desarrollo del sistema radicular. Antes de comenzar el experimento las plantas de *T. domingensis* se podaron a 20 cm desde la superficie del sustrato (Fig. 2.3).



Fig. 2.3. Fotografía de las plantas podadas a una altura de 20 cm antes de comenzar el volcado del efluente.

2.1.2.2. Efluente utilizado. Se utilizó lixiviado de relleno sanitario crudo diluido 1:10, el mismo se agregó en la parte superior en forma de lluvia usando una bomba hidráulica y se colectó por una canilla en la parte inferior. La carga hidráulica fue de 0,27 m/d, con drenaje libre. Se volcaron 40 L por día de lixiviado. Durante el experimento se realizaron volcados sucesivos durante 1 mes con muestreos cada 3 días, totalizando 10 muestreos.

Se tomaron muestras del efluente antes y después de los tratamientos en cada reactor, para su posterior análisis. A lo largo de este experimento se monitoreó la respuesta de las macrófitas, evaluando su crecimiento en altura. Al iniciar y finalizar el experimento se midió la concentración de clorofila.

2.1.3. Análisis Químico. En agua se determinó pH, conductividad, DQO, N-NH₄, N-NO₃ y N-NO₂ de acuerdo a los métodos presentados en la sección de Metodología.

2.1.4. Resultados y Discusión: En la Tabla 2.1 se presentan los valores medios y los rangos de concentración de los efluentes antes y después de los tratamientos a lo largo de los 10 volcados realizados durante este experimento.

Después del tratamiento el pH del efluente tendió a la neutralidad, no mostrando diferencia significativa para los HFV con *T. domingensis* y con *I. pseudacorus*. La remoción del N-NH₄ fue baja, con 34% y 27% para los tratamientos con *T. domingensis* e *I. pseudacorus*, respectivamente. Se obtuvieron disminuciones de DQO del 21 y 24%, para los tratamientos con *T. domingensis* e *I. pseudacorus*, respectivamente. La DQO sigue siendo recalcitrante y de difícil remoción, coincidentemente a lo observado en los experimentos del capítulo 1. No hubo diferencia significativa para la remoción de N-NH₄ y DQO para los tratamientos con las diferentes especies de macrófitas estudiadas. La remoción de estos parámetros podría favorecerse con un mayor tiempo de residencia dentro del reactor, lo que podría lograrse con un drenaje más lento o una recirculación. Se observó además un aumento significativo de la concentración de nitrato y nitrito luego de los tratamientos, indicando la nitrificación del N-NH₄. Los humedales verticales son adecuados cuando el contaminante a eliminar es N-NH₄, ya que la presencia de oxígeno debido al régimen de carga con períodos de aireación, favorece la nitrificación. Sin embargo, la oxigenación del medio filtrante desfavorece la desnitrificación, por lo que puede producirse un aumento de la concentración de nitrito y nitrato, tal como se observa en los resultados de este experimento. Debido a la ineficiente nitrificación, se observa una disminución baja de Nitrógeno Total Inorgánico (NT Inorg.), con 11 y 13% de remoción para los tratamientos con *T. domingensis* y *I. pseudacorus*, respectivamente.

Tabla 2.1. Parámetros medidos en el efluente al inicio y final del tratamiento utilizando efluente crudo diluido 1:10. Se presentan los valores medios y los desvíos. Concentración (mg/L), conductividad (uS cm⁻¹). En cursiva los porcentajes de remoción del parámetro de la línea anterior

Parámetro	Inicial	<i>T. domingensis</i>	<i>I. pseudacorus</i>
pH	8,0 ± 0,3	7,4 ± 0,3	7,7 ± 0,3
Conductividad	2747 ± 621	2509 ± 693	2560 ± 696
DQO	328 ± 61,1	259 ± 34,7	248 ± 26
<i>Remoción (%)</i>	-	<i>21</i>	<i>24</i>
N-NH ₄ ⁺	161 ± 58,4	106 ± 51,7	118 ± 57,2
<i>Remoción (%)</i>	-	<i>34</i>	<i>27</i>
N-NO ₃ ⁻	5,9 ± 1,2	31,4 ± 25,3	16,4 ± 11,1
N-NO ₂ ⁻	0,41 ± 0,67	12 ± 8,1	11,3 ± 15,4
NT Inorg.	167 ± 60,3	150 ± 85,1	146 ± 83,7
<i>Remoción (%)</i>	-	<i>11</i>	<i>13</i>

En la Fig. 2.4 se observa la comparación del crecimiento entre *T. domingensis* e *I. pseudacorus* durante el transcurso del experimento. Para la medición del crecimiento, se midió la altura de todas las plantas en cada reactor. Al inicio del experimento todas las plantas de *T. domingensis* fueron podadas a una altura de 20 cm. Mientras que *I. pseudacorus* no fue podada debido a que por su forma de crecimiento no es conveniente (si se la poda, se detiene el crecimiento de la parte aérea, ya que tiene que generar nuevos brotes laterales, mostrando una forma de crecimiento diferente al de *T. domingensis*). Como puede observarse, *T. domingensis* aumentó su altura de 20 cm a 130 cm en 40 días, demostrando su importante velocidad de crecimiento y tolerancia a las condiciones del efluente. *I. pseudacorus* no mostró un crecimiento significativo en los primeros 40 días de experimento. Si bien esta especie no fue podada, sería de esperar que muestre una elongación de sus partes aéreas.

Otro parámetro de crecimiento evaluado fue la aparición de brotes nuevos. En ambos reactores, la misma cantidad de macrófitas fueron plantadas. En dos meses la cantidad de plantas de *T. domingensis* se multiplicó significativamente, de 4 a 16 en el período de aclimatación y de 16 a 25 del principio al final del experimento, mientras que *I. pseudacorus* no presentó brotes nuevos. Las plantas de *I. pseudacorus* no desarrollaron en forma satisfactoria su sistema radicular y sus hojas no crecieron en forma significativa, coincidentemente con los resultados de crecimiento de sus partes aéreas.

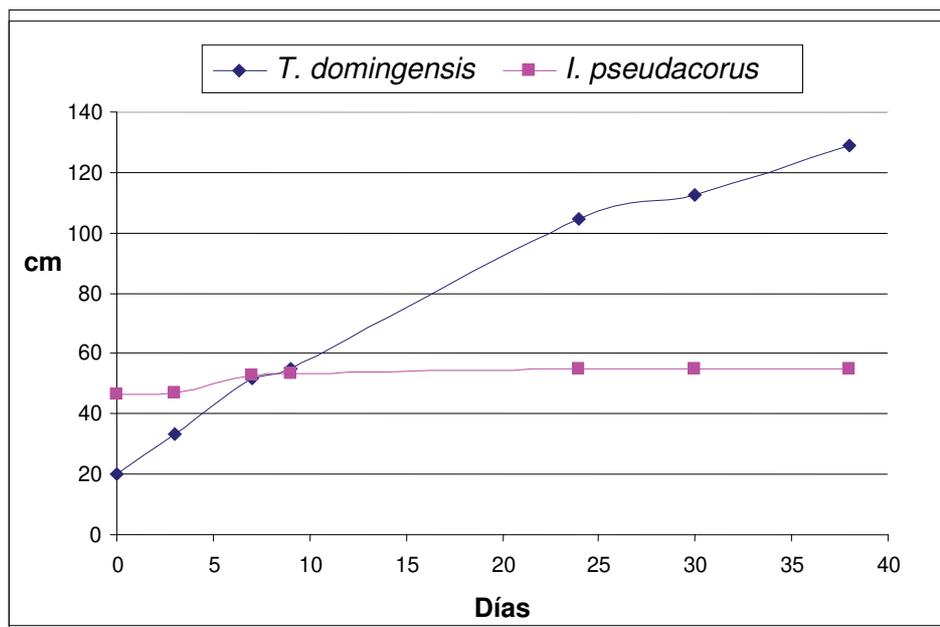


Fig. 2.4. Altura de plantas de *T. domingensis* e *I. pseudacorus* medida a lo largo del tiempo.

En la Fig. 2.5 se muestra la concentración de clorofila medida en ambas especies al inicio y final del experimento. Puede observarse que *T. domingensis* mostró un aumento significativo de la concentración de clorofila mientras que *I. pseudacorus* mostró una disminución de la misma, lo que indicaría un efecto inhibitorio del lixiviado sobre esta planta. De acuerdo a estos resultados, se decidió continuar con los tratamientos con *T. domingensis* y reemplazar a *I. pseudacorus* por la especie *Canna indica*. Esta última especie es una planta ornamental, con gran biomasa aérea donde puede acumularse el nitrógeno, que ha demostrado ser eficiente en tratamientos de efluentes con altas cargas de nitrógeno. Nuestro grupo de trabajo estudió el tratamiento de un efluente de una fábrica de fertilizantes con concentraciones de N-NH_4 del orden de 200 mg/L utilizando humedales de flujo horizontal y flujo libre plantados con *C. indica* a escala mesocosmos y escala piloto, obteniendo resultados muy satisfactorios [171, 172]. Esta especie ha sido utilizada por otros autores en varias partes del mundo con muy buenas eficiencias de remoción de contaminantes [173, 174, 175].

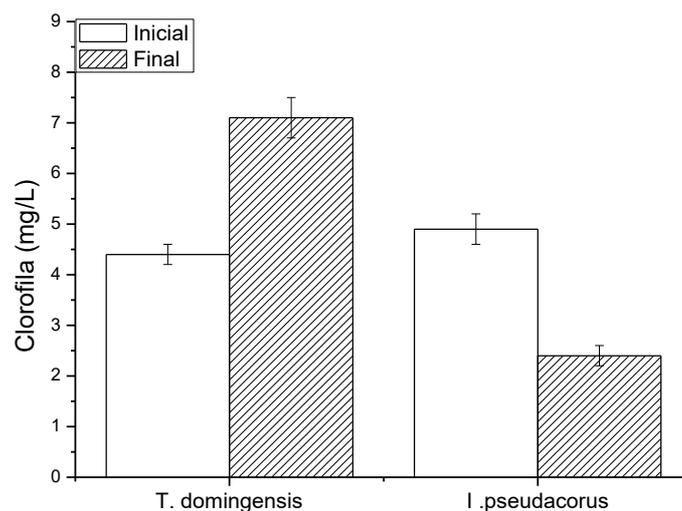


Fig. 2.5. Concentración de clorofila en *T. domingensis* e *I. pseudacorus* medidas al inicio y al final de la experimento.

2.2. Estudios a escala mesocosmos utilizando una menor dilución de lixiviado crudo.

2.2.1. Introducción

La disminución de la dilución, es decir utilizar un lixiviado más concentrado, permite conocer el grado de tolerancia de las macrófitas, así como la eficiencia de remoción de contaminantes a mayores concentraciones. El objetivo fue evaluar la factibilidad de utilizar un HFV para tratar lixiviado de relleno sanitario crudo diluido 1:5 en lugar de la dilución 1:10 utilizada en el experimento previo.

2.2.2. Diseño Experimental

Los reactores experimentales y el sustrato utilizado fueron descritos en el experimento anterior. Los reactores fueron plantados con *C. indica* + *I. pseudacorus* y *T. domingensis*. Las plantas se aclimataron durante 2 meses antes del experimento. Se utilizó la misma metodología de volcado de efluente que en la sección 2.1.2.

2.2.3. Resultados y Discusión

En la Tabla 2.2 se presentan los valores medios y los rangos de concentración de los efluentes antes y después de los tratamientos a lo largo de los 10 volcados realizados durante este experimento. Puede observarse la disminución de la concentración de $N-NH_4$ en ambos tratamientos. La remoción de $N-NH_4$ fue 65 % para *T. domingensis* y 64 % para *C. indica*. No hubo diferencia estadísticamente significativa en la remoción de $N-NH_4$ entre los dos tratamientos. Las concentraciones de nitrato y nitrito aumentaron. Como en los experimentos anteriores, se produjo nitrificación, oxidación de $N-NH_4$ a nitrito y nitrato, por lo cual aumentó de concentración. Sin embargo, debido a las condiciones aeróbicas del sistema, la

denitrificación no estuvo favorecida. Sin embargo, la concentración de NT Inorg. disminuyó, obteniéndose porcentajes de remoción del 49%, probablemente debido a la absorción por plantas, la adsorción por sustrato y los procesos nitrificación-denitrificación. Estos resultados son satisfactorios teniendo en cuenta la alta carga contaminante. Cabe aclarar, que no hubo diferencia en las concentraciones finales de NT Inorg. entre los dos tratamientos.

La remoción de DQO no presentó diferencias significativas entre los tratamientos con las distintas macrófitas con 19 y 20% de remoción para *T. domingensis* y *C. indica*, respectivamente.

A pesar de que la carga contaminante fue mayor, debido a la menor dilución del efluente, los resultados obtenidos fueron más satisfactorios que los obtenidos en el experimento anterior con lixiviado crudo 1:10. A medida que transcurre el tiempo, los sistemas se estabilizan y alcanzan su madurez, lo que se refleja en mejores eficiencias en la remoción de contaminantes. Esto se debe a un mayor desarrollo del sistema radicular de las plantas y a que los HCs hayan alcanzado una mayor estabilidad.

Tabla 2.2. Parámetros medidos en el efluente al inicio y final del tratamiento utilizando efluente diluido 1:5. Se presentan los valores medios y los desvíos. Concentración (mg/L), conductividad ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). En cursiva los porcentajes de remoción del parámetro de la línea anterior.

Parámetro	Inicial	<i>T. domingensis</i>	<i>C. indica</i>
pH	8 ± 0,1	7,3 ± 0,1	7,4 ± 0,2
Conductividad	5203 ± 130	4280 ± 501	4367 ± 505
DQO	520 ± 16,5	438 ± 80,5	428 ± 67,5
<i>Remoción (%)</i>	-	<i>19</i>	<i>20</i>
N-NH ₄ ⁺	479 ± 134	213 ± 72,2	214 ± 56,1
<i>Remoción (%)</i>	-	<i>65</i>	<i>64</i>
N-NO ₃ ⁻	11,5 ± 7,5	23,9 ± 13,8	29,3 ± 18,1
N-NO ₂ ⁻	0,69 ± 0,07	12,5 ± 12,1	9 ± 7,2
NT Inorg.	491	250	251
<i>Remoción (%)</i>	-	<i>49</i>	<i>49</i>

En la Fig. 2.6 se muestran los reactores al comienzo (antes de podar a *T. domingensis*) y final del experimento. Comparando las fotos, puede observarse el crecimiento de las plantas, que toleraron el lixiviado crudo diluido 1:5. Es de resaltar que *C. indica* pudo desarrollar su biomasa y florecer en los reactores, al mismo tiempo que desplazó a *I pseudacorus* (Fig. 2.7).

Esto demuestra su adaptación a las condiciones del lixiviado y la tolerancia de las plantas demostrada con la floración.



Fig. 2.6. Fotografías de los reactores mostrando las macrófitas al inicio (izquierda) y al final del experimento (derecha), donde se observa que mostraron un excelente desarrollo.



Fig. 2.7. Fotografías de plantas de *C. indica* florecidas durante la realización del experimento.

Nivala [145] utilizó aireación artificial en HSSH (recordemos que estos sistemas trabajan en condiciones anaerobias) para el tratamiento de lixiviado de relleno sanitario. Este autor encontró diferencias significativas cuando comparó los tratamientos con y sin aireación. Para DQO, el promedio de remoción con aireación fue de 55% aproximadamente y 1% sin aireación. Para $N-NH_4$, un 97% con aireación y 35% sin aireación. En los dos experimentos anteriores, el oxígeno disponible para nitrificar el $N-NH_4$ y degradar la materia orgánica es completamente consumido por el gran volumen que percola por el HFV. Es importante mejorar la estrategia de volcado, para que el oxígeno no sea consumido sin haber eliminado los contaminantes deseados. Según Lavrova y Koumanova [138], la nitrificación disminuye si el

caudal es elevado, ya que las bacterias nitrificantes no tienen tiempo de contacto suficiente para transformar N-NH_4 en nitrato. Por lo tanto, un menor caudal mejoraría la nitrificación. Este menor caudal podría lograrse utilizando una estrategia de alimentación por pulsos.

2.2.4. Consideraciones finales

De acuerdo a los resultados obtenidos, se concluye que *T. domingensis* y *C. indica* toleraron las condiciones del lixiviado. Si bien la remoción de N-NH_4 fue eficiente, debido a las altas concentraciones de N-NH_4 del lixiviado, no se alcanzaron los valores permitidos para su volcado a cuerpos de agua de acuerdo al Decreto 336/03 de la Provincia de Buenos Aires (25 mg/L NH_4^+). Los valores de DQO permitidos son inferiores a 125 mg/L, estos valores tampoco se alcanzaron con este tratamiento, debido a sus características recalcitrantes. Para optimizar el tratamiento, se evaluó si diferentes estrategias de alimentación favorecerían la remoción de N-NH_4 y DQO en HFV.

2.3. Estudio de estrategias de alimentación para la optimización de la eficiencia de los HFVs a escala mesocosmos

2.3.1. Introducción

La carga hidráulica y las estrategias de alimentación son factores que influyen en la eficiencia de eliminación de contaminantes en HCs. Existen escasos estudios que comparen diferentes estrategias de alimentación en los HFVs [138, 176, 177]. A fin de optimizar las eficiencias en la remoción de contaminantes en el lixiviado, se realizaron nuevos experimentos aplicando diferentes estrategias de alimentación. EL objetivo de este experimento fue evaluar el efecto de dos estrategias de alimentación de los HFVs en la eficiencia en la remoción de contaminantes.

2.3.2. Metodología

Se utilizaron los mismos reactores de 150 L de capacidad, ya descriptos en los experimentos anteriores. Los volcados se realizaron con lixiviado de relleno sanitario diluido (1:10) con una concentración media de N-NH_4 de 200 mg/L. Conductividad, pH, N-NH_4 , nitrato, NT Inorg. y DQO se midieron antes y después del tratamiento. Se determinó la evapotranspiración (ET) en cada reactor. La temperatura media varió de 20 a 33 ° C.

Se llevaron a cabo dos estrategias de alimentación:

- A (EA): un pulso de 30 L por día ($0.21 \text{ m pulso}^{-1}$), que es la capacidad máxima del reactor.
- B (EB): tres pulsos de 10 L por día ($0.07 \text{ m pulso}^{-1}$).

A lo largo de este experimento se monitoreó la respuesta de las macrófitas, evaluando su crecimiento en altura y cantidad de individuos.

2.3.3. Resultados y Discusión

La temperatura del agua en los HFVs con la aplicación de EA fue menor que en los HFVs con aplicación de EB (19-25°C y 25-34°C, respectivamente). Se perdió un promedio del 30% de lixiviado debido a la evapotranspiración (ET) en los HFVs con aplicación de EB. En los HFVs con aplicación de EA, el volumen medio de la pérdida de lixiviado fue del 16%. Cuando se filtra un alto volumen de lixiviado a través del HFV, como en el caso de los HFVs con aplicación de EA, la temperatura del agua disminuye, por lo tanto, la ET también disminuye.

El lixiviado estudiado presentó pH alcalino (Fig. 2.8). Después de los tratamientos, el pH tendió a la neutralidad, disminuyendo significativamente en los HFVs con aplicación de EB. No se encontraron diferencias significativas en el pH entre los HFVs plantados con *T. domingensis* y *C. indica* o entre las estrategias de alimentación. La conductividad no disminuyó significativamente (Fig. 2.8). La conductividad no mostró diferencias significativas después de los tratamientos con las diferentes macrófitas.

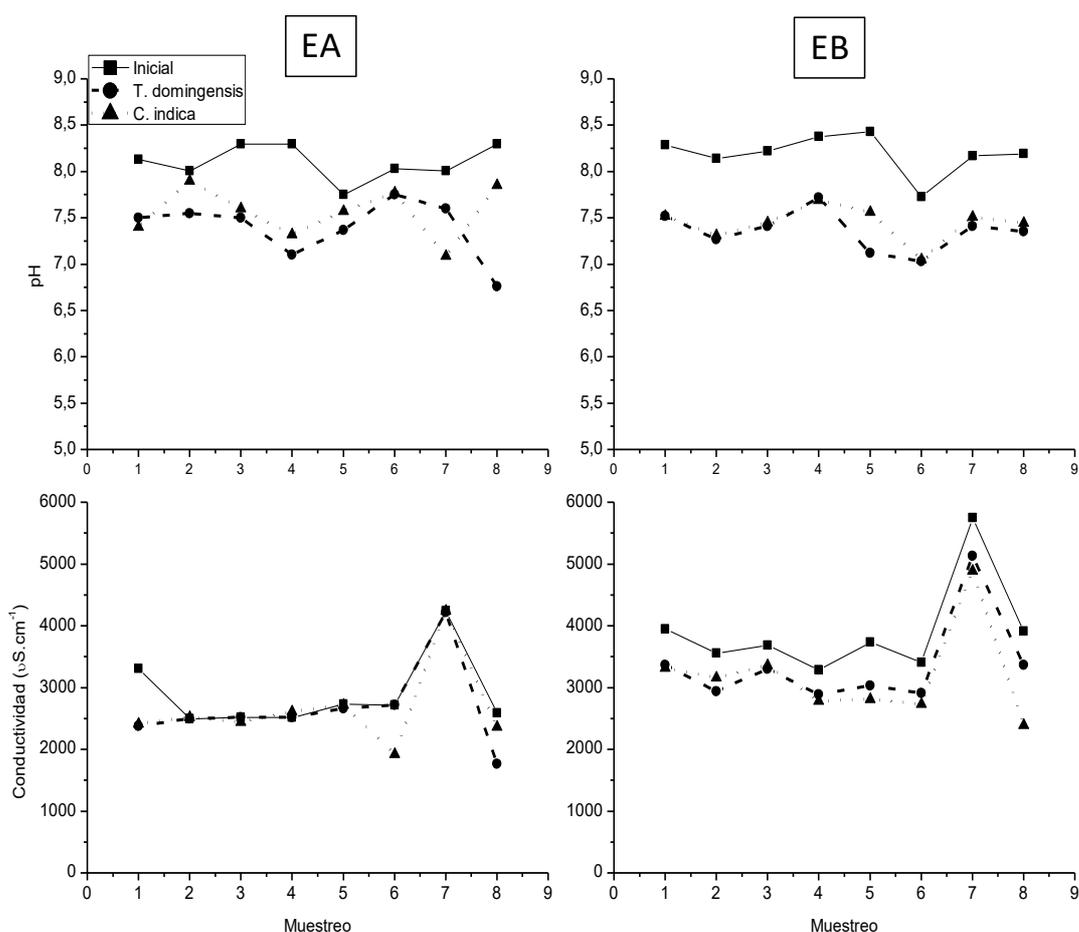


Fig. 2.8. pH y conductividad medidos en HFVs plantados con *T. domingensis* y *C. indica* con las dos estrategias de alimentación aplicadas a lo largo del experimento.

La Fig. 2.9 muestra los valores de DQO en el lixiviado antes y después del tratamiento en los diferentes muestreos, y las eficiencias de remoción. La remoción de DQO varió de 6-52% (promedio: 21%) a 7-48% (promedio: 24%) en EA para *T. domingensis* y *C. indica*, respectivamente. Las eficiencias de remoción en los HFVs con aplicación de EB fueron entre 5-40% (promedio: 25%) y 13-51% (promedio: 30%) para *T. domingensis* y *C. indica*, respectivamente. La remoción de DQO fue baja en todos los tratamientos, sin presentar diferencias significativas entre los macrófitas estudiados o entre las estrategias de volcado. La remoción de DQO en HCs puede ocurrir a través de mecanismos biológicos aeróbicos/anaeróbicos, así como mediante una variedad de métodos físicos, que incluyen adsorción y filtración [178]. En el lixiviado estudiado, la baja remoción de DQO después del tratamiento indica características recalcitrantes de este parámetro. Se calculó una relación DQO/DBO₅ promedio de 9,6, lo que indica una baja biodegradabilidad de la materia orgánica de este lixiviado. A pesar de la baja eliminación, es importante destacar que la DQO cumple con los límites de descarga de la ley argentina (250 mg O₂ / L).

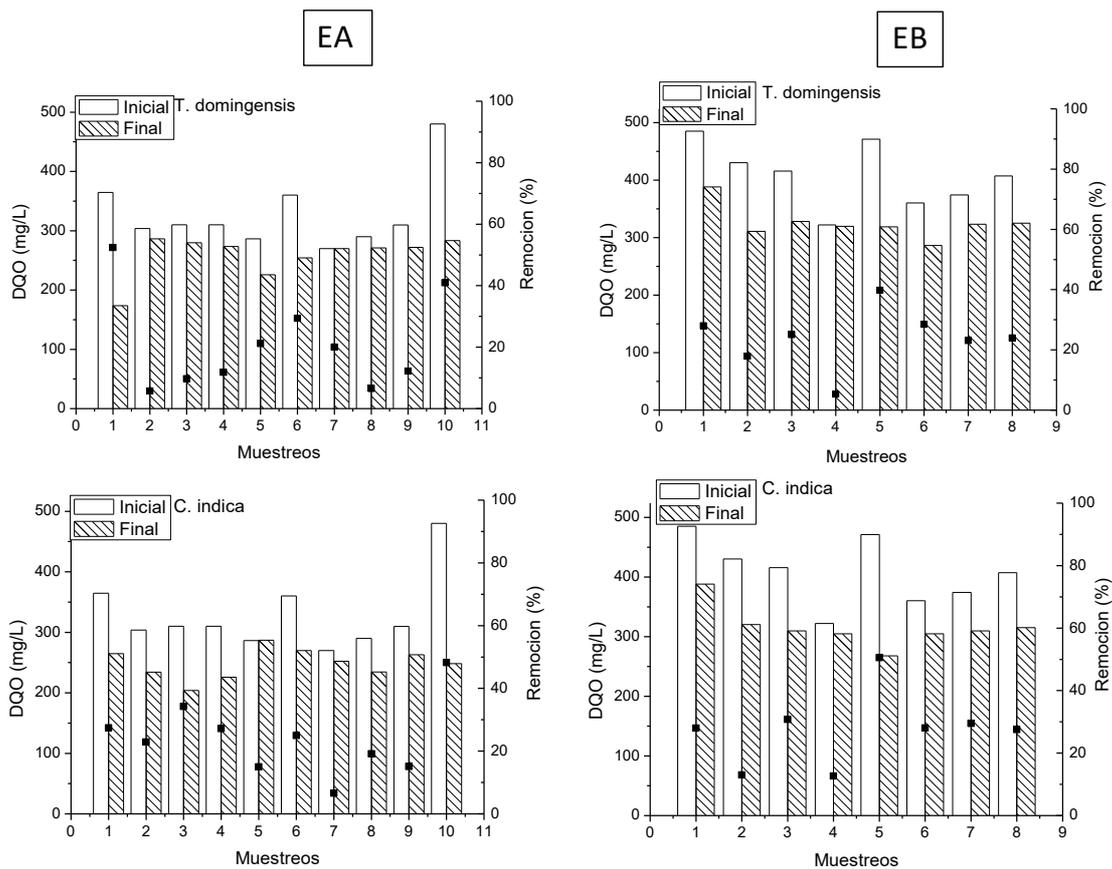


Fig. 2.9. DQO medida en los HFV plantados con *T. domingensis* y *C. indica* con las dos estrategias de alimentación aplicadas a lo largo del experimento. Los puntos en las figuras indican eficiencias de remoción.

En los HFVs con aplicación de EB la remoción de $N-NH_4$ aumentó significativamente, alcanzando valores de 64-80% (promedio: 75%) y 60-85% (promedio: 72%) para *T. domingensis* y *C. indica*, respectivamente (Fig. 2.10). En los HFVs con aplicación de EA se obtuvieron valores de 4-56% (promedio: 34%) y 6-64% (promedio: 27%), para *T. domingensis* y *C. indica*, respectivamente. Se encontraron diferencias significativas en la remoción de $N-NH_4$ entre las estrategias de alimentación estudiadas, pero no entre los HFVs plantados con las diferentes macrófitas. El principal mecanismo de remoción de NH_4^+ en HCs es la nitrificación [7, 65, 179]. Durante la nitrificación, el $N-NH_4$ se oxida a nitrito y luego a nitrato, produciendo protones con la posterior reducción del pH, como se pudo observar en nuestro experimento (Fig. 2.8). En cada uno de los tres pulsos, la disponibilidad de oxígeno es la misma que en un solo pulso. Como resultado, el mismo contaminante tiene tres veces más oxígeno en la EB que en la EA, lo que mejora la nitrificación en la EB.

Con respecto a la remoción de nitrógeno, se reportó que el proceso de nitrificación-desnitrificación es responsable del 60 - 70% mientras que la absorción de plantas representa el 20-30% de la remoción en HCs [82, 83]. Por otro lado, las mayores temperaturas dentro de los HFVs en la EB podrían favorecer la nitrificación [91]. Según Kadlec y Reddy [180] la temperatura óptima para procesos biológicos en HCs oscila entre 20 y 35 °C, que es el rango de temperatura para los HFVs que operaron con la EB.

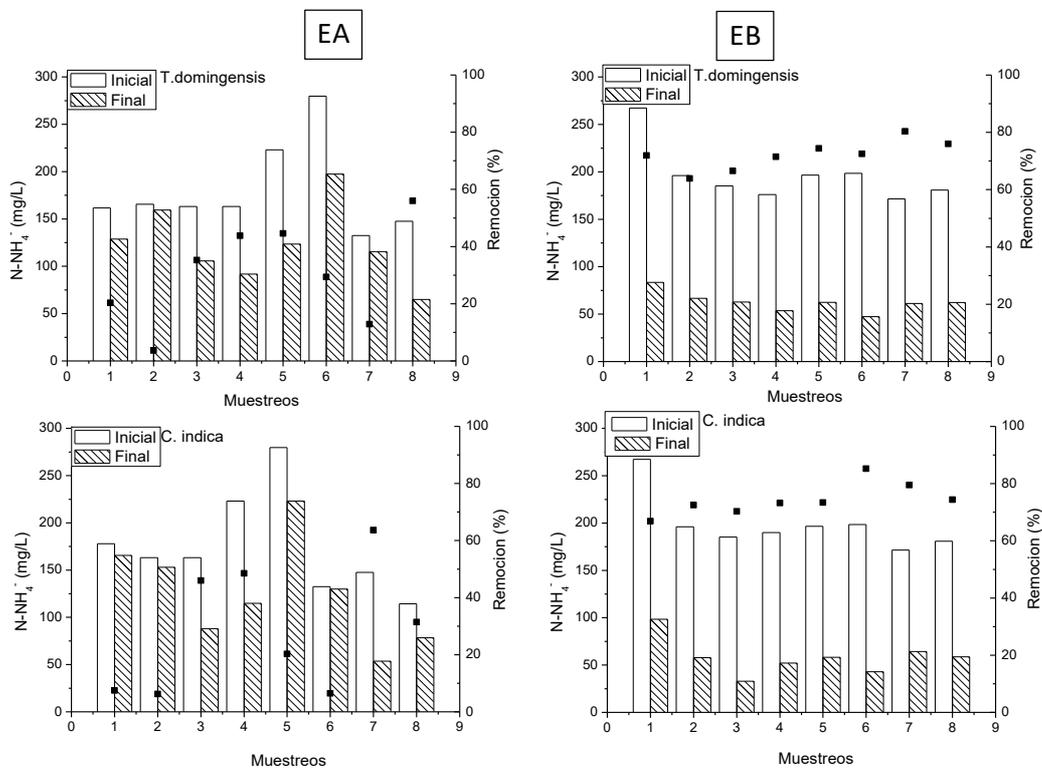


Fig. 2.10. Concentraciones de NH_4^- medidas en los HFV plantados con *T. domingensis* y *C. indica* con las dos estrategias de alimentación aplicadas a lo largo del experimento. Los puntos en las figuras indican eficiencias de remoción.

La concentración de nitrato y nitrito en el efluente fueron bajas (Fig. 2.11), pero como se pudo observar, las concentraciones aumentaron después del tratamiento en ambas estrategias de volcado, indicando nitrificación. Las concentraciones de nitrato y nitrito fueron muy variables después de los tratamientos en EA en los HFVs plantados con *T. domingensis*, sugiriendo una nitrificación ineficiente. Bajas concentraciones de nitrito en EB (Fig. 2.11) indican que el nitrito se transformó rápidamente en nitrato durante el proceso de nitrificación. Esto concuerda con los resultados informados por Arias et al. [90] utilizando un HFV.

Después del tratamiento, se observaron diferencias significativas en las concentraciones de nitrato entre las estrategias de volcado, pero no entre los HFVs plantados con las diferentes macrófitas. Las concentraciones promedio de nitrato en el efluente para EA fueron de 24,3 y 16,4 mg/L para *T. domingensis* y *C. indica*, respectivamente, mientras que para EB fueron de 39,7 y 39,9 mg/L, respectivamente. Las altas concentraciones de nitrato en EB fueron causadas por una mayor nitrificación y una menor desnitrificación debido a una mayor oxigenación del sustrato. De acuerdo con Spieles y Mitsch [83], una baja carga hidráulica puede tener un impacto negativo en la eliminación de nitrato debido a la oxigenación del sustrato que posiblemente resulte en una limitación para las bacterias desnitrificantes. Prochaska et al. [76] encontraron resultados similares operando un HFV con una baja carga hidráulica ($0.08 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2}$) aplicado en los humedales y con baja frecuencia de alimentación (dos veces por semana), logrando una buena tasa de nitrificación pero altas concentraciones de nitrato (más del 60% de NT se transformó en NO_3^-). Almeida et al. [177] informaron que las remociones de nitrato aumentaron proporcionalmente con la carga hidráulica. Sin embargo, un mayor aumento en la carga hidráulica condujo a una disminución considerable en la tasa de eliminación de nitrato.

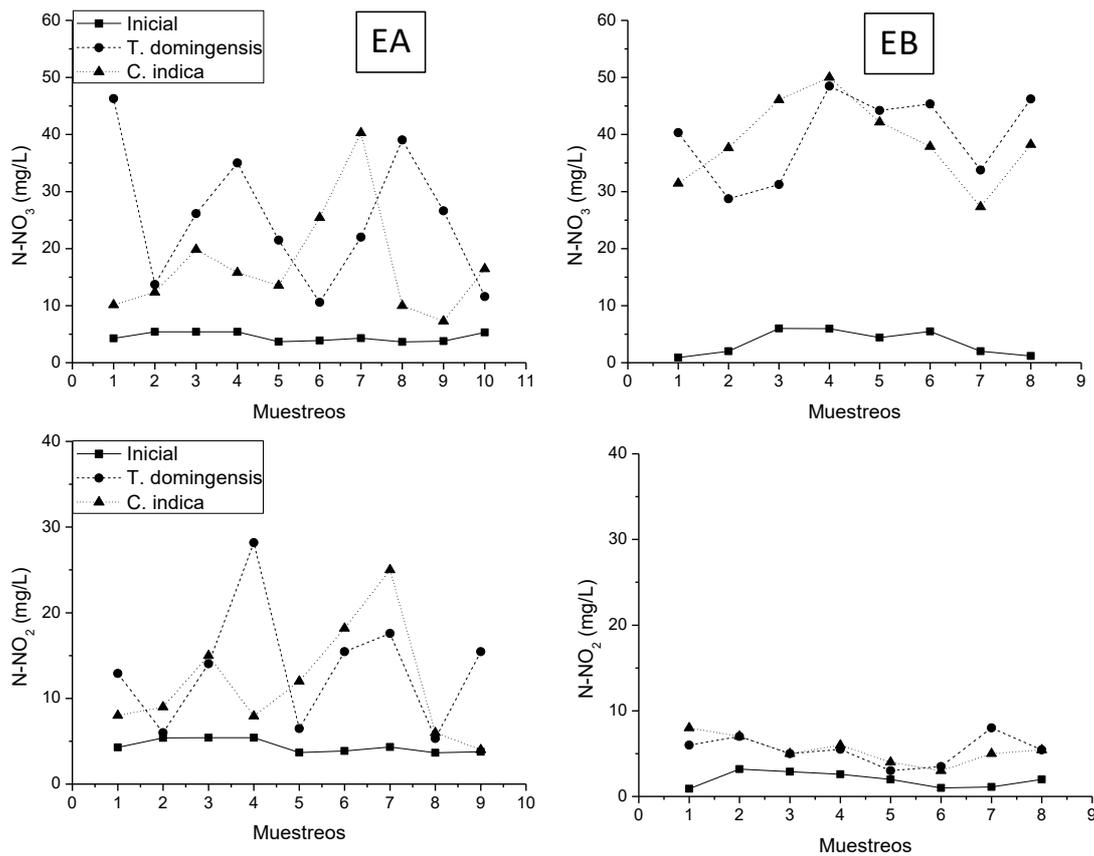


Fig. 2.11. Concentraciones de nitrato y nitrito medidas en los HFVs plantados con *T. domingensis* y *C. indica* con las dos estrategias de alimentación aplicadas a lo largo del experimento.

Se observaron diferencias significativas en la eliminación de NT Inorg. entre las estrategias de alimentación, pero no entre los HFVs plantados con las diferentes macrófitas. La EB obtuvo una remoción de NT Inorg. significativamente mayor, que varió de 39 a 53% (promedio: 48%) y 31-58% (promedio: 46%) para los HFVs plantados con *T. domingensis* y *C. indica*, respectivamente (Fig. 2.12). Para la EA, las remociones de NT Inorg. variaron entre 2-41% (promedio: 16%) y 3-52% (promedio: 18%) para los HFVs plantados con *T. domingensis* y *C. indica*, respectivamente (Fig. 2.12). De acuerdo a Prochaska et al. [176], la carga hidráulica tuvo un efecto significativo en la eliminación de NT Inorg. en un HFV construido a escala piloto. La carga hidráulica más baja aplicada produjo valores promedios más bajos en la concentración de NT Inorg. del efluente. En nuestro trabajo, se observó que la aplicación de EB mejoró la nitrificación, alcanzando una concentración de $N-NH_4$ menor que en la EA. Sin embargo, en los HFVs no se producen las condiciones anaeróbicas requeridas para la reducción de nitrato. Estos resultados se encuentran comúnmente en los HFVs porque no tienen una etapa anaeróbica para la desnitrificación [7, 35, 155]. Es importante resaltar que las concentraciones de NT Inorg., después del tratamiento, no cumplen con los límites legales de descarga en Argentina. Una segunda etapa anaeróbica es necesaria para mejorar la eliminación de NT Inorg. Un HFL o un HSSH podría proponerse como segunda etapa. Sin embargo, la fuente de carbono

puede ser crítica cuando solo está presente la DQO recalcitrante como en nuestro estudio. Los HFL pueden ser más efectivos para eliminación de nitratos que HSSH debido a la mayor disponibilidad de fuentes de carbono provenientes de los detritos de las plantas [179]. Vymazal [48] comparó diferentes configuraciones de HHs que operan en todo el mundo. Concluyó que los HHs que incluyen HFL eliminan sustancialmente más NT Inorg. en comparación con otros tipos de HHs.

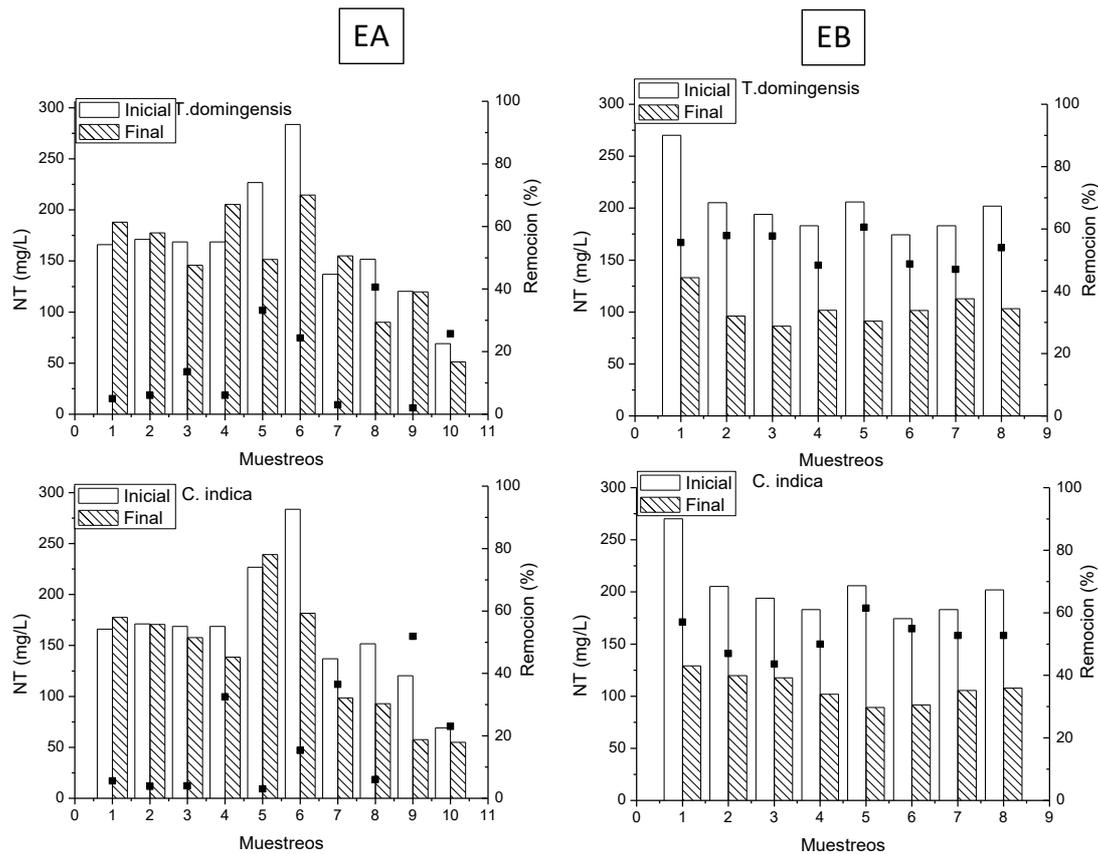


Fig. 2.12. Las concentraciones de TN se midieron en los HFV plantados con *T. domingensis* y *C. indica* (Izquierda: Alta CH, Derecha: Baja CH) a lo largo del experimento. Los puntos en las figuras indican eficiencias de remoción

T. domingensis y *C. indica* demostraron ser tolerantes al lixiviado estudiado. Ambas especies presentaron un buen desarrollo de biomasa y un aumento significativo en su altura, indicando un crecimiento positivo. Sin embargo, *T. domingensis* mostró valores significativamente más altos de altura de planta y cantidad de plantas en comparación con *C. indica* al final del experimento. En EA, la altura media de las plantas aumentó de 55 a 128 cm para *T. domingensis* y 45 a 84 cm para *C. indica*, mientras que el número de plantas aumentó de 15 a 22 y 12 a 18 para *T. domingensis* y *C. indica*, respectivamente. En EB la altura media de plantas aumentó de 57 a 143 cm para *T. domingensis* y de 48 a 95 para *C. indica*. El número de

plantas también aumentó de 16 a 33 para *T. domingensis* y de 12 a 25 para *C. indica*. En el tratamiento EB, la altura y el número de plantas fueron significativamente mayores que los obtenidos en la EA. De Feo et al. [181] estudió la eficiencia de HFVs plantados con *P. australis* para tratar diferentes diluciones de lixiviados (5%, 10% y 20%). Las macrófitas alimentadas con la mezcla de mayor concentración (20% de lixiviado) mostraron baja eficiencia de eliminación y alto estrés. *P. australis* demostró ser tolerante a concentraciones de N-NH₄ de 185 mg/L (tratamiento de lixiviado al 5%), informando una remoción promedio de N-NH₄ de 47,5%. En nuestro experimento, las especies de plantas estudiadas presentaron mayores eficiencias de remoción de N-NH₄ en EB que la remoción informada por De Feo et al. [181]. Diferentes especies de plantas pueden influir en la eficiencia de remoción de NT. Sin embargo, en nuestro estudio, las especies de plantas no afectaron significativamente las eficiencias de remoción de los parámetros estudiados en las diferentes estrategias de volcado.

2.3.4. Consideraciones finales.

Las estrategias de alimentación influyeron en las remociones de N-NH₄, nitrato y NT Inorg.

Las especies de macrófitas estudiadas no mostraron diferencias significativas en la eficiencia de remoción de DQO, amonio, nitrato y NT Inorg.

T. domingensis y *C. indica* demostraron ser tolerantes al lixiviado del relleno estudiado. *T. domingensis* mostró un mayor crecimiento que *C. indica*, mientras que *C. indica* tiene la ventaja de ser una especie ornamental.

Los HFVs plantados con *T. domingensis* o *C. indica* son adecuados para tratar concentraciones elevadas de N-NH₄ en lixiviado de relleno sanitario diluido utilizando una estrategia de alimentación de pulsos (EB). Sin embargo, una etapa anaeróbica podría ser agregada después del HFV para obtener una mayor eliminación de NT Inorg. y DQO.

2.4. Recirculación como estrategia de optimización en HFVs a escala mesocosmos

2.4.1. Introducción

De acuerdo a los resultados obtenidos en los experimentos anteriores, otra estrategia importante para mejorar la remoción de contaminantes, principalmente N-NH₄, es la recirculación del efluente. Cuando el efluente es recirculado en un HFV, el oxígeno vuelve a nitrificar el N-NH₄ presente, llevando a una mejor remoción de este parámetro por los HFV. En

este experimento se recirculó el efluente, y se compararon las eficiencias de remoción antes y después de la recirculación en los HFVs plantados con *T. domingensis* y *C. indica*

Un problema ocurente con las estrategias de alimentación anteriores es que el tiempo de contacto entre el sustrato y las raíces con el efluente es bajo por la cantidad de volumen volcado. Para minimizar este problema, recircular el efluente sería una estrategia plausible. La reintroducción del efluente sobre el HC proporciona más oxígeno para una mejora de las actividades microbianas aeróbicas, mientras aumenta el tiempo de contacto y las respectivas interacciones entre el agua residual y el biofilm unido a las raíces de las plantas, y a las partículas de arena y grava. Esta estrategia ya ha sido utilizada con resultados favorables [138, 182].

2.4.1. Metodología

Se utilizaron los mismos reactores ya descritos en los experimentos anteriores. Se utilizó lixiviado de relleno sanitario crudo diluido (1:5). Se realizó un volcado por día con recirculación. Se realizaron 10 réplicas de estos volcados y recirculación (Fig. 2.13).

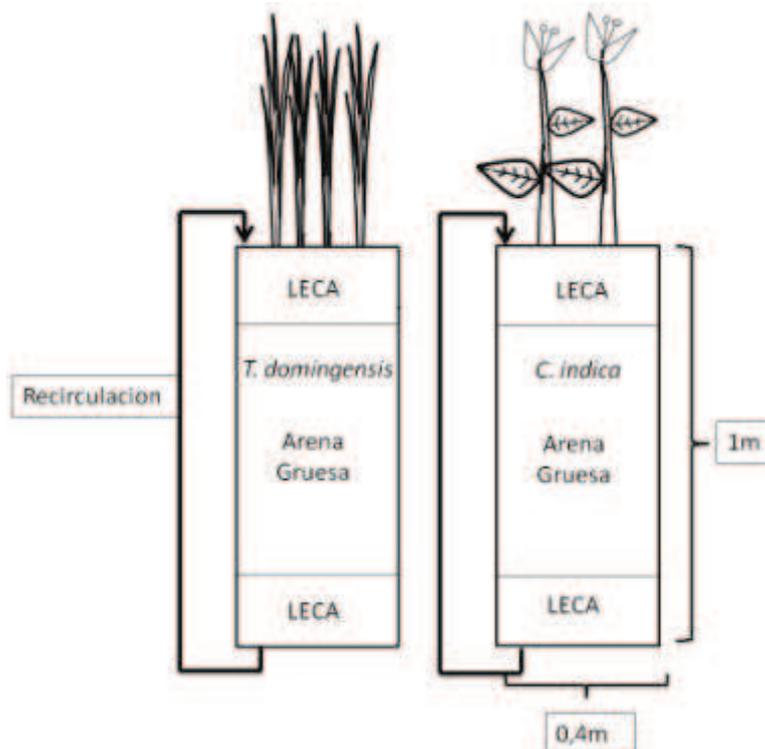


Fig. 2.13. Representación esquemática de la recirculación en los HFVs.

Se recirculó el efluente del experimento anterior, con una tasa de 1:2 para volcado y recirculación (se volcó el efluente durante 1 h y se esperó 2 h para volcar de nuevo el efluente tratado). Se tomaron muestras del efluente antes y después de los tratamientos en cada reactor, para su posterior análisis.

2.4.2. Resultados y Discusión

El pH tendió a la neutralidad después de la recirculación del efluente, mientras que la conductividad mostró un aumento luego de la recirculación, probablemente debido a la evapotranspiración que se produjo luego del tratamiento (Tabla 2.3). La DQO se mantuvo como un parámetro de difícil remoción por su característica recalcitrante. Probablemente con un mayor tiempo de descanso entre volcado y recirculación se obtengan remociones mayores de este parámetro. La eficiencia de remoción de DQO para HFVs plantados con *T. domingensis* fue de 26 y 34% para el 1° volcado y la recirculación, respectivamente. Para *C. indica* la eficiencia de remoción de DQO fue de 33 y 42% para el 1° volcado y la recirculación, respectivamente. Si bien se registraron diferencias significativas entre el 1° volcado y la recirculación, no existieron diferencias entre las especies de macrófitas estudiadas.

Tabla 2.3. Parámetros medidos en el efluente al inicio, volcado y recirculación utilizando efluente crudo diluido (1:5). Se presentan los valores medios y los desvíos. Concentración (mg/L), conductividad (uS.cm⁻¹). En cursiva los porcentajes de remoción del parámetro de la línea anterior.

Parámetros	Inicial	<i>T. domingensis</i>		<i>C. indica</i>	
		1° Volcado	Recirculación	1° Volcado	Recirculación
pH	8,2 ± 0,2	7,4 ± 0,2	7,1 ± 0,2	7,4 ± 0,2	7,2 ± 0,2
Conductividad	3913 ± 839	3367 ± 801	3395 ± 825	3293 ± 751	3302 ± 713
DQO	407 ± 61,5	325 ± 31	320,6 ± 45,7	315 ± 36,2	300,3 ± 45,9
Remoción (%)	-	26	34	33	42
N-NH ₄ ⁺	196 ± 32,8	58,2 ± 20,7	41,7 ± 10,2	62,4 ± 11,3	49,6 ± 15,6
Remoción (%)	-	74	82	72	81
N-NO ₃ ⁻	35,9 ± 24	72 ± 25,8	85,3 ± 25,7	73,4 ± 29,2	81,6 ± 26,5
NT inorg.	234	142	127	147	131
Remoción (%)	-	39	46	37	44

Para N-NH₄ existieron diferencias significativas entre el 1° volcado y la recirculación. La eficiencia de la remoción en los HFVs plantados con *T. domingensis* fue de 74 y 82% para el 1° volcado y la recirculación, respectivamente, mientras que en los HFVs plantados con *C. indica* la eficiencia de remoción fue de 72 y 81% para el 1° volcado y la recirculación, respectivamente. No hubo diferencias significativas entre los HFVs plantados con las macrófitas estudiadas. La nitrificación fue mayor luego de la recirculación debido a la oxigenación del sustrato después de realizar el 1° volcado. La ET produjo una pérdida en los HFVs luego de realizar el 1° volcado. Cuando se recirculó el efluente, por tener un menor volumen, el tiempo

de contacto entre raíces y sustrato fue mayor, aumentando la concentración de $\text{NO}_3\text{-N}$. Debido a la nitrificación, el NT Inorg. mostró una remoción menor debido al aumento de nitrato. La remoción de NT Inorg. no presentó diferencias significativas entre los HFVs plantados con las dos macrófitas estudiadas. Lavrova y Koumanova [138], utilizaron 3 estrategias de volcado: 1:1 – 1:2 – 1:3 (tiempo de volcado: tiempo de descanso). La estrategia de volcado de 1:3 fue la que obtuvo el mejor resultado en la remoción de N-NH_4 , DQO y DBO_5 .

2.4.3. Consideraciones finales

Las remociones de DQO, N-NH_4 y NT Inorg. fueron significativamente mayores luego de recircular el efluente. La especie de macrófita utilizada no influyó significativamente en la remoción de estos parámetros.

A fin de disminuir las concentraciones de nitrato, DQO y de NT Inorg., se propuso acoplar al HFV una segunda etapa de tratamiento, con otro tipo de humedal, en el cual las condiciones fueran de baja concentración de oxígeno.

2.5. Conclusiones del capítulo

I. pseudacorus no toleró el lixiviado diluido de relleno sanitario, por lo que fue reemplazada por *C. indica*. Esta última toleró el efluente, mostrando alta biomasa y floración, además, esta especie posee un uso ornamental lo cual aumenta su potencialidad para ser utilizadas en HCs.

La aplicación de una estrategia de alimentación de pulsos (EB) y la recirculación del efluente tratado son estrategias que permiten optimizar las remociones de contaminantes. La alimentación por pulsos y la recirculación del lixiviado ayuda a re-oxigenar la zona de raíces y sustrato mejorando la degradación de la materia orgánica y la oxidación de N-NH_4 a nitrato y nitrito (nitrificación).

Una problemática común en lixiviado maduro de relleno sanitario es la DQO recalcitrante de baja biodegradabilidad. A pesar de las distintas estrategias utilizadas, este parámetro sigue siendo el de más difícil remoción. Para obtener una mayor eficiencia de remoción de DQO, nitrato y NT Inorg., se propone utilizar HHs acoplando a los HFV, como segunda etapa de tratamiento, un HSSH ó un HFL. El estudio de estos sistemas se tratará en el próximo capítulo.

Capítulo 3.

ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE REMOCION DE CONTAMINANTES DE UN LIXIVIADO DE RELLENO SANITARIO UTILIZANDO HUMEDALES HÍBRIDOS.

3.1. Tratamiento de lixiviado de relleno sanitario diluido 1:10 utilizando humedales híbridos.

3.1.1. Introducción

De acuerdo a los resultados de los capítulos anteriores, la eficiencia de remoción de contaminantes DQO, nitrato y NT Inorg. obtenida con los HFV a escala micro o mesocosmos debería optimizarse. Para esto, en este capítulo trataremos el lixiviado de relleno sanitario con HHs. Los HHs combinan distintos tipos de humedales, con el objetivo de mejorar la eficiencia de la remoción de contaminantes [27, 44, 53]. El concepto es explotar las ventajas de un tipo para contrarrestar las desventajas del otro. Por otra parte, combinarlos aprovechando las condiciones aeróbicas y anaeróbicas de cada tipo de humedal.

A fin de mejorar la eficiencia en la eliminación de contaminantes en un lixiviado de relleno sanitario, se propone utilizar un HH con una primera etapa de HFV, como ya hemos estudiado, y evaluar para la segunda etapa la conveniencia de utilizar un HSSH o un HFL. En la primera etapa (HFV) se elimina el N-NH₄ (nitrificación), y en las otras etapas anaeróbicas, se eliminaría nitrato y NT Inorg. mas la DQO recalcitrante.

El objetivo de este experimento fue evaluar la factibilidad de un humedal híbrido, evaluando la conveniencia de utilizar un HSSH o un HFL como segunda etapa para optimizar el proceso de remoción de especies nitrogenadas y la eliminación de la DQO recalcitrante.

3.1.2. Diseño Experimental

Se acoplaron luego de los HFVs a escala mesocosmos, reactores simulando HSSH (0,25 x 0,4 x 0,40 m) y HFL (0,25 x 0,4 x 0,60 m) por duplicado. Los HSSH se dispusieron con 0,35 m de Leca y se plantaron con *C. indica* y *T. domingensis* en reactores separados, se colocaron tubos de PVC para facilitar la aireación. Los HFL se dispusieron con 12kg de tierra para cultivo y se plantaron con *T. domingensis* e *C. indica* en reactores separados. Las plantas se aclimataron antes de comenzar el experimento. La especie *C. indica* no se desarrolló satisfactoriamente en el HFL, probablemente porque no se adaptó a las condiciones de inundación, por lo que este tipo de humedal plantado con esta especie vegetal no se utilizó en el experimento. Se dispusieron 2 humedales híbridos en paralelo, tal como lo muestra la Fig. 3.1.

En este experimento se utilizó lixiviado crudo diluido 1:10. El efluente utilizado de los humedales verticales fue colectado y luego volcado en los HFL y HSSH. El tiempo de residencia en los HSSH y en los HFL fue de 7 días. Se compensaron las pérdidas de agua por evapotranspiración. Se realizaron volcados durante dos meses Se midió en el lixiviado de relleno sanitario pH, conductividad, DQO, nitrato, N-NH₄ y NT Inorg., antes y después de su tratamiento en cada etapa del sistema híbrido. El cálculo de la eficiencia de remoción realizó de

acuerdo a la ecuación (1) de la sección 9.3.2. de Materiales y Métodos, en la que se tiene en cuenta la evapotranspiración de los humedales

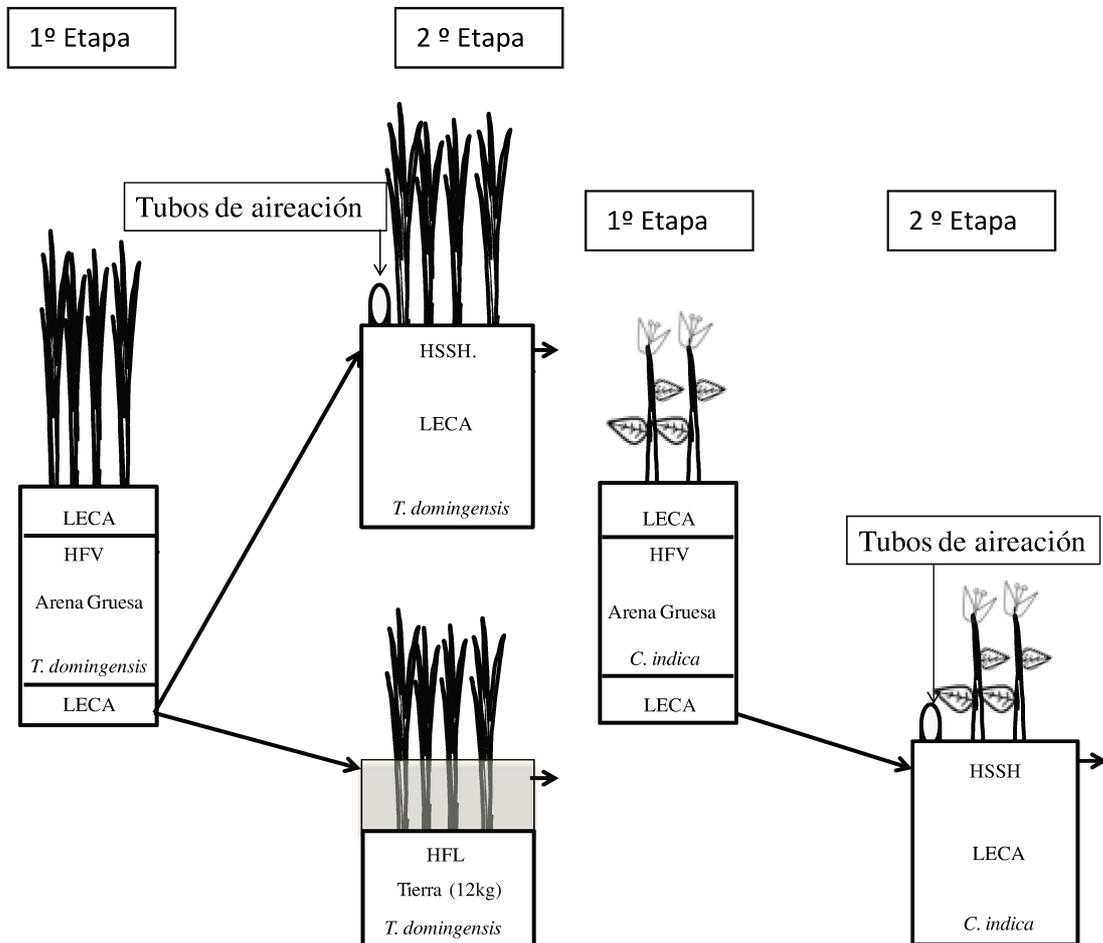


Fig. 3.1. Diseño esquemático de los humedales híbridos.

3.1.3. Resultados y Discusión

Humedales Híbridos con *C. indica* utilizando HFV + HSSH.

En la figura 3.2 se presentan los resultados de los efluentes antes y después de los tratamientos a lo largo de este experimento, luego del tratamiento con el HFV y luego del tratamiento con el HSSH (Fig. 3.2).

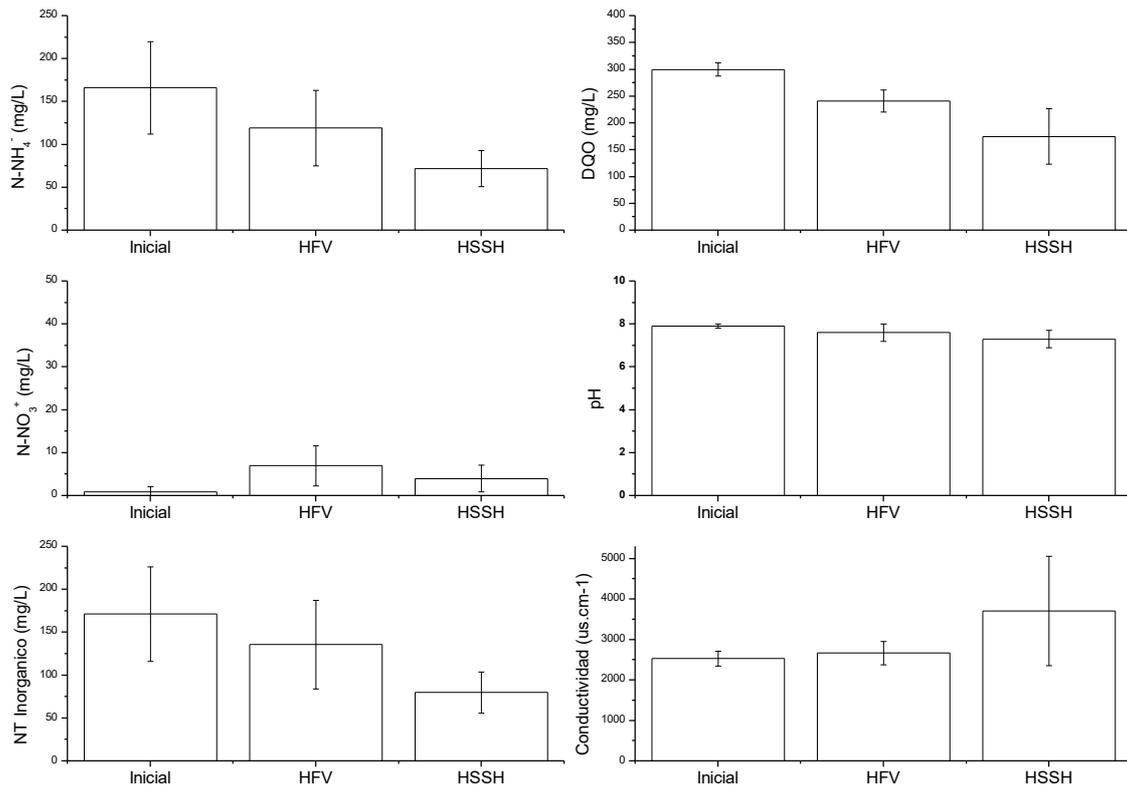


Fig 3.2. Resultados de los HHs con HFV + HSSH para *C. indica* tratando lixiviado de relleno sanitario.

El pH tendió a la neutralidad luego del tratamiento. La conductividad obtuvo un aumento en los HSSH. Estos resultados pueden ser causados por varios factores como la evapotranspiración (que concentra el efluente), la liberación de minerales por el sustrato utilizado, las altas temperaturas dentro de los sistemas favorecen la interacción del biofilm microbiano con el sustrato, lo que puede producir la liberación de sales soluble de los sustratos [91]. La DQO presentó remociones significativas en los HSSH comparando con los HFV, 20 y 42%, respectivamente (Tabla 3.1). El tiempo de retención de 7 días puede ser un factor importante para la eliminación de DQO ya que las bacterias tienen más contacto con el lixiviado para biodegradar la materia orgánica. Una etapa anaeróbica debería mejorar la eliminación de DQO y nitrógeno en lixiviados de rellenos sanitarios con alta cargas de contaminantes [183].

El N-NH₄ obtuvo remociones significativas luego del HH (57%). El nitrato aumentó su concentración por la nitrificación del N-NH₄ después del HFV. La disminución de este parámetro en los HSSH se da por la denitrificación ocasionada en humedales anaeróbicos. En los experimentos de los capítulos anteriores, el N-NH₄ presentaba buenas remociones pero no el nitrato y nitrito, sin embargo en este sistema de HHs, debido a la etapa anaeróbica, la remoción de NT Inorg. fue significativamente superior a los otros experimentos. En los experimentos anteriores, con el tratamiento con el HFV se obtenían remociones medias de NT Inorg. de 21%, mientras que en este HH la remoción media fue de 53%.

Humedales Híbridos con *T. domingensis* utilizando HFV + HSSH.

En la figura 3.3 se presentan los resultados de los efluentes antes y después de los tratamientos a lo largo de este experimento, luego del tratamiento con el HFV y luego del tratamiento con HSSH, ambos plantados con *T. domingensis*.

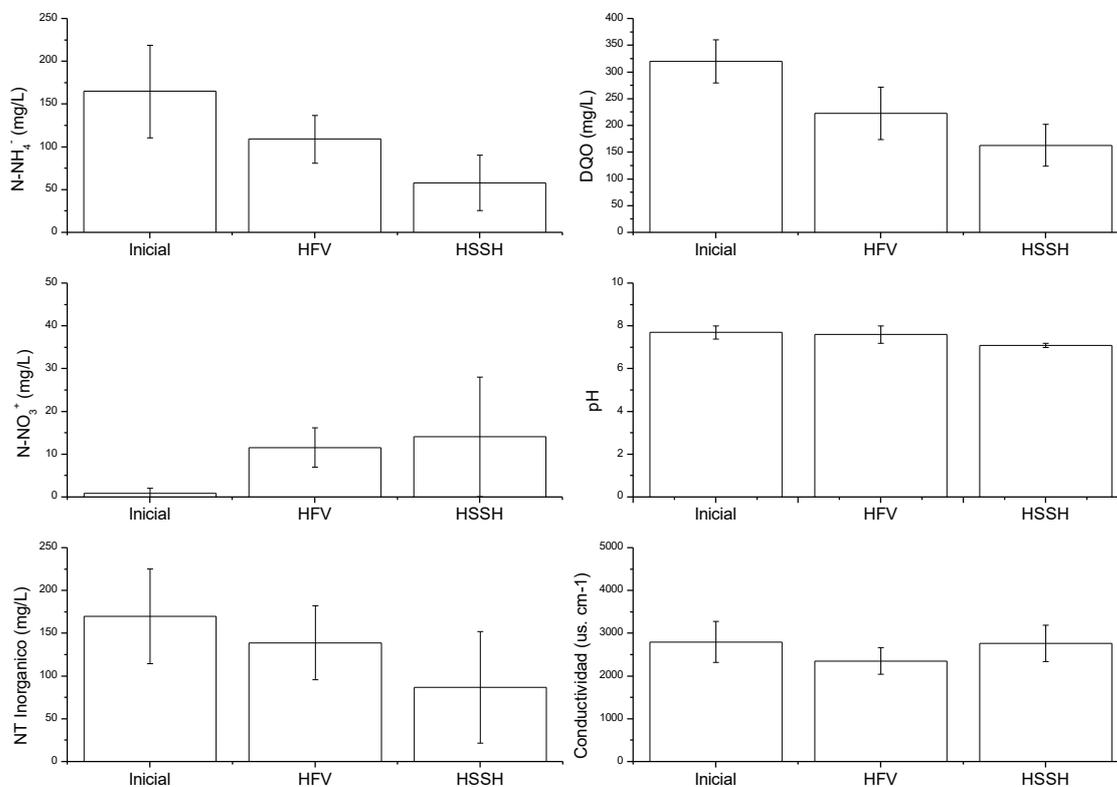


Fig. 3.3. Resultados de los HHs con HFV + HSSH para *T. domingensis* tratando lixiviado de relleno sanitario.

El pH tendió a la neutralidad luego del tratamiento y la conductividad obtuvo un aumento en los HSSH luego del HFV, coincidentemente con el caso anterior por las mismas razones ya expuestas. La DQO disminuyó significativamente en cada etapa.

El N-NH₄ obtuvo remociones significativas luego de las dos etapas del HH con un 65%. Estos resultados son significativamente superiores a los presentados en HHs con *C. Indica*. La remoción de N-NH₄ en los HSSH con *T. domingensis* fue significativa a pesar de las condiciones anaeróbicas propias de estos humedales, probablemente debido a las tuberías de PVC que airearon el sistema [168]. El nitrato aumentó su concentración por la nitrificación del N-NH₄ después del HFV y del HSSH. Si bien se esperaba un aumento de su concentración en los HFV, también se esperaba una disminución de este parámetro en los HSSH. Probablemente, la alta evapotranspiración puede haber permitido una oxigenación del sustrato al no estar inundado. Comparando los HHs, ambos con HSSH entre macrófitas, la remoción de NT Inorg. fue menor a los otros experimentos, presentando un 49 y 18% de remoción para los HHs y

HFV, respectivamente. Estos cambios se dan por la alta nitrificación del efluente, aumentando la concentración de nitrato y NT Inorg.

Humedales Híbridos con *T. domingensis* utilizando HFV + HFL.

En la figura 3.4 se presentan los resultados de los efluentes antes y después de los tratamientos a lo largo de este experimento, luego del tratamiento con el HFV y luego del tratamiento con HFL, ambos plantados con *T. domingensis*.

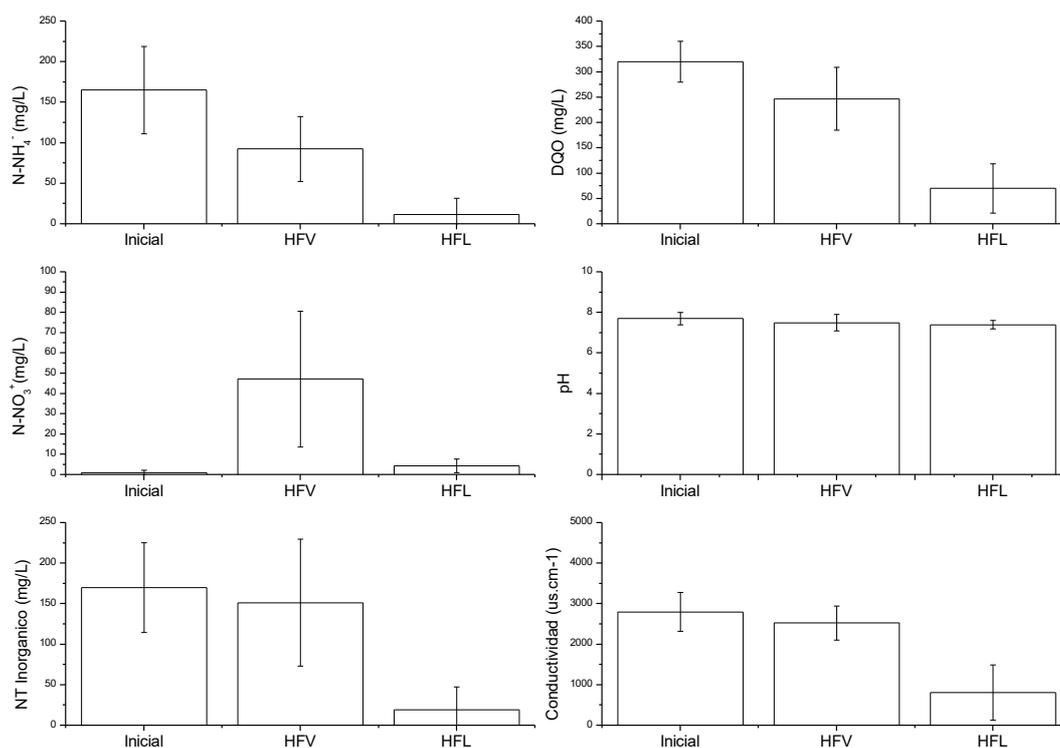


Fig 3.4. Resultados de los HHs con HFV plantados con *T. domingensis* tratando lixiviado de relleno sanitario.

El pH se mantuvo cercano a la neutralidad mientras que la conductividad disminuyó significativamente. Las remociones obtenidas en este HH con HFL son significativamente superiores a los HHs presentados anteriormente (Tabla 3.1). La DQO presentó la mayor remoción en este HH. Luego de la primera etapa, la remoción fue de un 30%, llegando a 72% luego de atravesar el HFL. La evapotranspiración en estos humedales fue la más alta.

El N-NH₄ obtuvo una remoción significativamente mayor a las obtenidas en los experimentos de los capítulos anteriores donde se trabajaba solo con el HFV, alcanzando en los HHs un 88% de remoción. Debido a la alta evapotranspiración es posible que en los HFVs el contacto del aire atmosférico con el lixiviado de relleno sanitario haya aumentado la tasa de nitrificación. El nitrato aumentó luego del HFV y disminuyó después del tratamiento con HFL, resultados esperados en los HHs [49]. El NT Inorg. también obtuvo la mejor remoción con un 87% para estos HHs. Los HFLs demostraron ser muy eficientes como segunda etapa, luego de

un HFV para el tratamiento de lixiviados. Estos resultados son novedosos, ya que generalmente los HSSH son los usados como segunda etapa [48].

Tabla 3.1. Rango de remociones finales de contaminantes en las distintas configuraciones de HHs.

Parámetro	HFV + HSSH	HFV + HSSH	HFV + HFL
	<i>C. indica</i>	<i>T. domingensis</i>	<i>T. domingensis</i>
DQO	20 - 42	30 - 49	30 - 72
N-NH ₄ ⁺	28 - 57	34 - 65	34 - 88
NT Inorg.	21 - 53	18 - 49	18 - 87

La Fig. 3.5 muestra la altura de plantas medida a lo largo del tiempo, donde se observa que el crecimiento de *T. domingensis* en ambos tipos de humedales fue significativamente superior al de *C. indica*. Al elegir una macrófita se debe tener en cuenta su productividad y la tasa de transpiración [184].

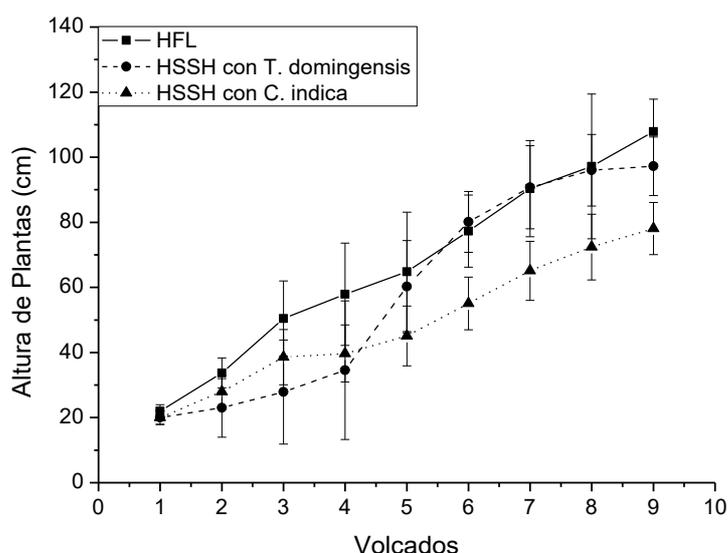


Fig. 3.5. Altura de plantas medida a lo largo del tiempo en los HFL y HSSH plantados con *T. domingensis* y *C. indica*.

C. indica se desarrolló satisfactoriamente en los HFVs y no presentó diferencias significativas para las remociones de N-NH₄ y la DQO con los HFV plantados con *T. domingensis*. Ambas especies demostraron capacidad en tolerar el efluente de lixiviado de relleno sanitario en HFVs. *C. indica* posee una gran biomasa aérea donde el nitrógeno puede acumularse. La utilización de *C. indica* es una oportunidad para que macrófitas con valores económicos/paisajísticos.

La experiencia en el uso de humedales de tratamiento a nivel mundial a lo largo de los años indica la utilización de especies que antes no eran comúnmente utilizadas, como por

ejemplo especies de macrófitas ornamentales como *Zantedeschia aethiopica* y *Canna* spp. [70, 71, 72, 73, 185]. El uso de especies no convencionales en humedales de tratamiento en países en desarrollo podría traer beneficios económicos. Zurita et al. [71] estudió la eficiencia de cuatro especies ornamentales de valor comercial (*Z. aethiopica*, *Strelitzia reginae*, *Anturium andreaeanum* y *Agapanthus africanus*) en dos tipos de humedales sub-superficiales construidos para el tratamiento de un efluente domiciliario. Estos autores concluyeron que es posible producir flores comerciales en humedal de tratamiento sin reducir la eficiencia del sistema.

Se han diseñado humedales de tratamiento simulando jardines, donde se utilizan macrófitas de valor paisajístico (Fig. 3.6). La figura muestra el HC en la ciudad de Paris para tratar efluentes domésticos. Mientras que las figuras son HC para tratar efluentes domésticos.





Fig. 3.6. Ejemplos de humedales jardines para el tratamiento de efluente domestico.

Un humedal emblemático es el “The flower and the butterfly constructed wetland system” (Sistema de Humedales construídos La flor y La mariposa) de la Isla turística de Koh Phi Phi (Tailandia) [186]. Después del tsunami que devastó la isla de Koh Phi Phi, el tratamiento de aguas residuales fue una gran problemática. Un grupo de la Universidad de Aarhus, Dinamarca, presentó un proyecto para hacer un humedal jardín. La Fig. 3.7 es un dibujo esquemático del humedal El sistema es un humedal hibrido, compuesto por diferentes tipos de humedales (HFV, HFL y HSSH) y una laguna de estabilización. Pueden observarse las plantas ornamentales, donde se destacan las flores de *Canna* spp.

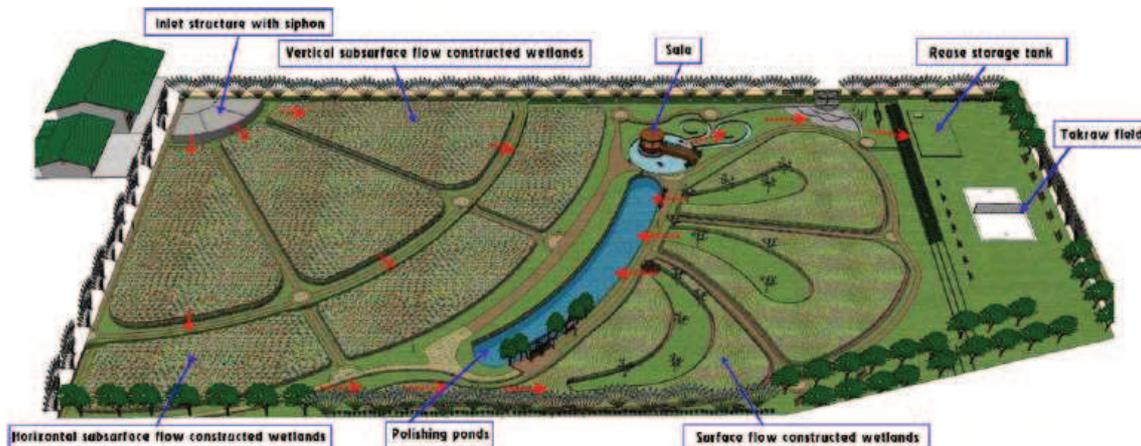




Fig. 3.7. HH de Koh Phi Phi. Arriba, izquierda, HFL (alas de la mariposa). Abajo, izquierda, los bancos forman el cuerpo de la mariposa. Derecha, arriba, la glorieta forma la cabeza de la mariposa y abajo las plantas de *Canna* spp creciendo vigorosamente en el HFV (Extraído de Brix et al., [187])

3.1.4. Consideraciones finales del experimento

Los humedales híbridos compuestos de un HFV +HFL plantados con *T. domingensis* presentaron remociones de N-NH₄, NT Inorg. y DQO significativamente mayores a los otros HH. Se continuo con experimentos donde se evaluó la respuesta de estos HH para el tratamiento de un lixiviado con menor dilución (1:5).

3.2. Tratamiento de lixiviado de relleno sanitario diluido 1:5 utilizando humedales híbridos.

3.2.1. Introducción

Teniendo en cuenta las altas remociones obtenidas en el experimento anterior, se decidió trabajar con lixiviado crudo más concentrado que en el experimento anterior (1:5). Se evaluó la conveniencia de utilizar configuración HFV - HFL o HFV – HSSH.

3.2.2. Diseño Experimental

Se continuó trabajando con humedales híbridos en paralelo, tal como lo muestra la Fig 3.8. Los HH estaban formados por una primera etapa (HFV) y en las dos segundas etapas se utilizaron HFL ó HSSH. Unos se plantaron con *T. domingensis* y otros con *C. indica*, como puede observarse en la Fig. 3.8. Debido a que en el experimento anterior *C. indica* no se desarrolló en las condiciones de un HFL, en este experimento, los HFL se plantaron con *T. domingensis*, evaluándose 4 HHs.

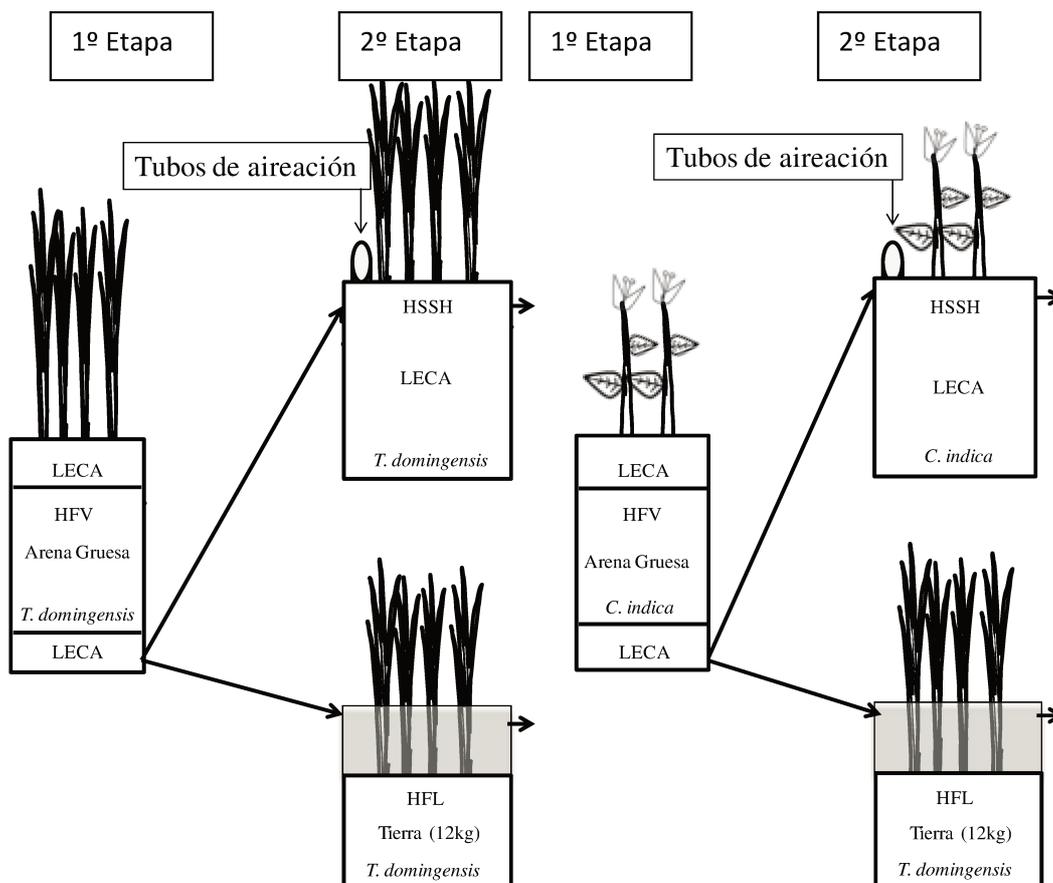


Fig. 3.8. Diseño esquemático de los humedales híbridos.

Se trabajó con lixiviado crudo diluido al 20% (1:5). Se compensaron las pérdidas de agua por evapotranspiración en los HFV y HSSH. El HFV trabajó con drenaje libre y los humedales HFL y HSSH con un tiempo de residencia de 7 días, con una duración del experimento de 5 semanas.

3.2.3. Resultados y Discusión

3.2.3.1. Sistemas de HH con *C. indica*

Primera Etapa: HFV (*C. indica*).

Todos los parámetros mostraron diferencias significativas antes y después de los HFV con *C. indica*. El pH tendió a la neutralidad y la conductividad no disminuyó significativamente. La DQO inicial (519 ± 16.5 mg/L) fue significativamente superior a los registrados en experimentos anteriores. La remoción de este parámetro fue baja (18%) en HFVs plantados con *C. indica*. La DQO sigue siendo un contaminante de difícil remoción en los HFV. Respecto al N-NH₄, a pesar de que la concentración inicial de N-NH₄ en el lixiviado fue muy alta comparados con los experimentos anteriores, 478 mg/L N, la remoción fue satisfactoria (55%)

Sistema de HH: HFV (*C. indica*) + HSSH (*C. indica*).

Los resultados del humedal híbrido HFV + HSSH se presentan en la figura 3.9. No hubo diferencia significativa para el pH comparado con el valor inicial (7,4). La conductividad presentó diferencias significativas con el valor inicial. La DQO presentó una remoción del 68% luego del tratamiento en el HH, la segunda etapa tuvo un efecto significativo en este parámetro.

Las especies nitrogenadas presentaron altos valores de remoción para N-NH₄ y NT Inorg., y un aumento en las concentraciones de nitrato. Probablemente en los HSSH, los tubos de aireación aumentan la concentración de oxígeno disuelto por eso se produce la nitrificación del N-NH₄ en este tipo de HC. Los porcentajes de remoción para N-NH₄ y NT Inorg. fueron de 89 y 83%, respectivamente (Tabla 3.2). Como puede verse en las figuras, la inclusión del HSSH tuvo un efecto significativo en la remoción de N-NH₄ y NT Inorg. Las remociones de N-NH₄ fueron de 55 y 89% y las de NT Inorg. fueron de 48 y 83%, luego del tratamiento con HFV (primera etapa) y luego del HH, respectivamente.

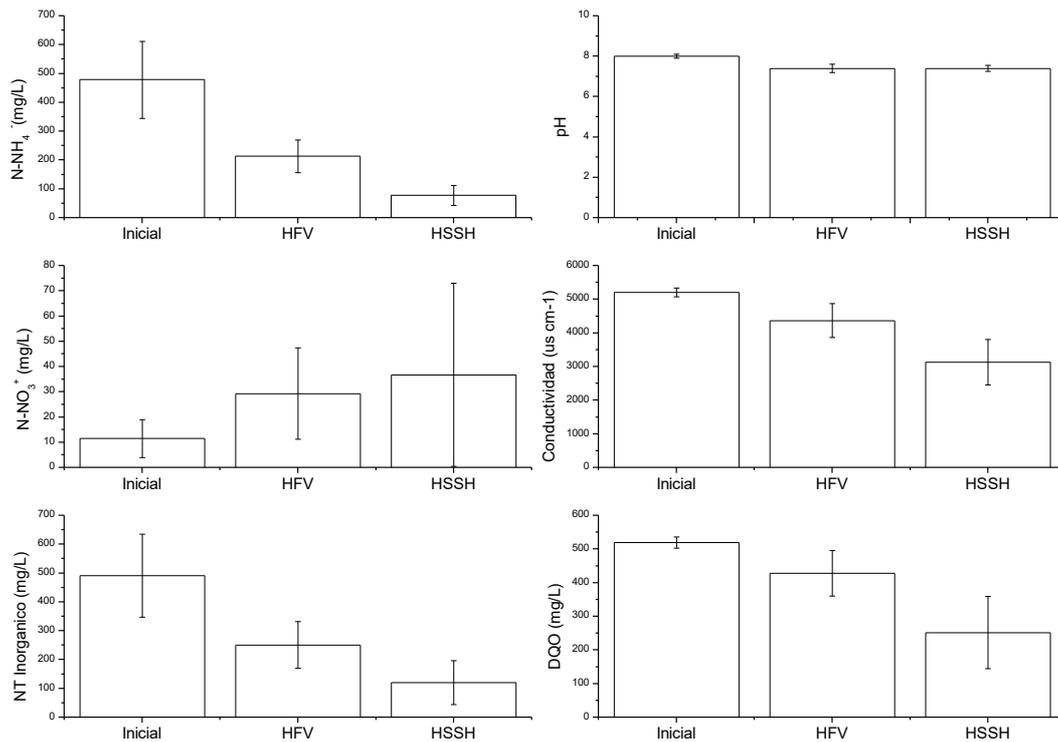


Fig 3.9. HHs con HFV más HSSH con *C. indica* tratando lixiviado de relleno sanitario.

Sistema de HH: HFV (*C. indica*) + HFL (*T. domingensis*)

El HH con configuración HFV (*C. indica*) + HFL (*T. domingensis*) obtuvo remociones significativamente mayores que la configuración HFV (*C. indica*) + HSSH (*C. indica*). Al principio del experimento se plantó el HFL con *C. indica*, pero debido a que esta especie mostró un escaso desarrollo, la biomasa era muy inferior al HFL plantado con *T. domingensis* y por ende se decidió utilizar HFL plantados con *T. domingensis*. *T. domingensis* es una especie robusta y competitiva por el espacio. El pH no presentó diferencias significativas con respecto al valor inicial y la conductividad mostró una disminución significativa luego del HH (Fig. 3.10).

Como puede verse en las figuras, la inclusión de una segunda tuvo un efecto significativo en la remoción de N-NH₄, NT Inorg. y DQO. Las remociones de N-NH₄ fueron de 55 y 91% y las de NT Inorg. fueron de 48 y 78%, luego del tratamiento con HFV (primera etapa) y luego del HH, respectivamente. El nitrato aumento luego del HFV ya que se trata una etapa aeróbica.

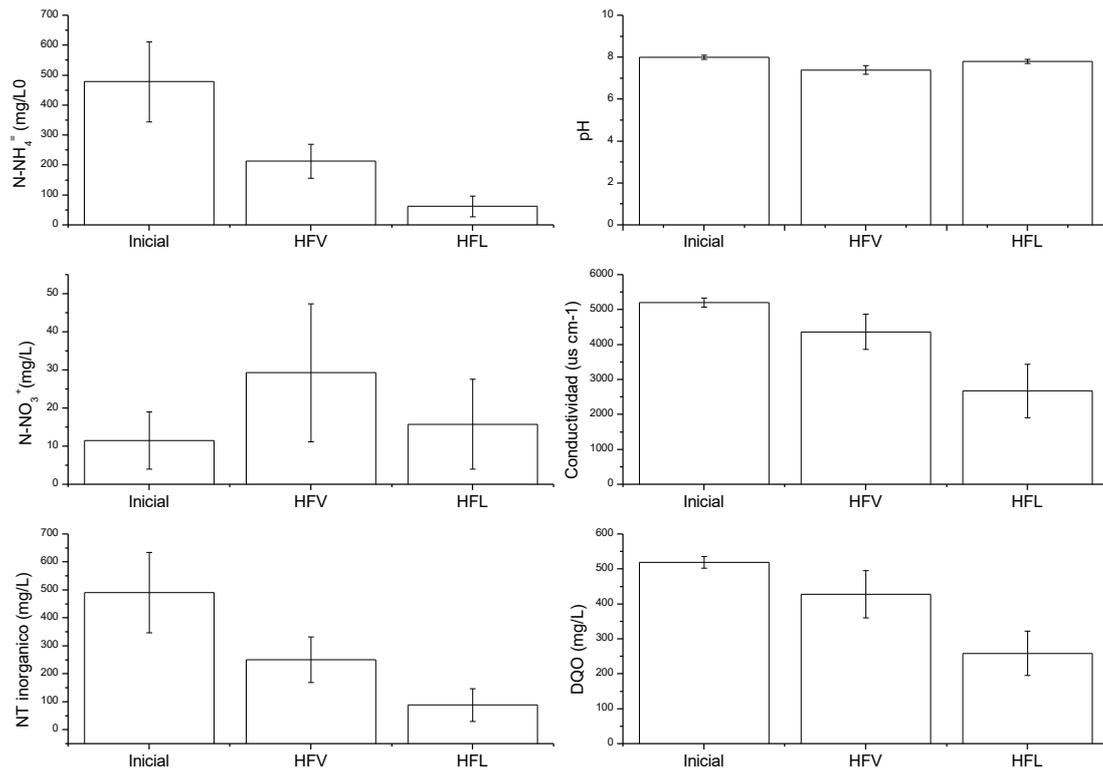


Fig 3.10. HHs con HFV con *C. indica* mas HFL (*T. domingensis*) tratando lixiviado de relleno sanitario.

3.2.3.2. Sistemas de HH con *T. domingensis*

Primera etapa: HFV (*T. domingensis*)

Todos los parámetros mostraron diferencias significativas antes y después de los HFV con *T. domingensis*. El pH tiende a la neutralidad y no se presentó una disminución significativa de la conductividad con los HFV. La remoción de DQO fue del 20% en HFV plantados con *T. domingensis*, mientras que la remoción de N-NH₄ fue 56% en el HFV. Como puede observarse los porcentajes de remoción de estos parámetros no fueron significativamente diferentes a los obtenidos después del tratamiento con HFV plantas con *C. indica*. Sin embargo, HFV plantados con *T. domingensis* presentaron remociones significativamente superiores para NT Inorg. comparados con los HFV plantados con *C. indica*. Las plantas no mostraron síntomas de toxicidad al final del experimento.

Sistema de HH: HFV (*T. domingensis*) + HSSH (*T. domingensis*)

El pH y la conductividad presentaron diferencias significativas con el inicial (Fig. 3.11). La DQO presento una remoción del 64%. El N-NH₄ y el NT Inorg. presentaron altas remociones del 92% y 83%, respectivamente. El nitrato mantiene el mismo comportamiento que en el HH con *C. indica* en donde los tubos de aireación mantienen los niveles de oxígeno disuelto aumentando la nitrificación.

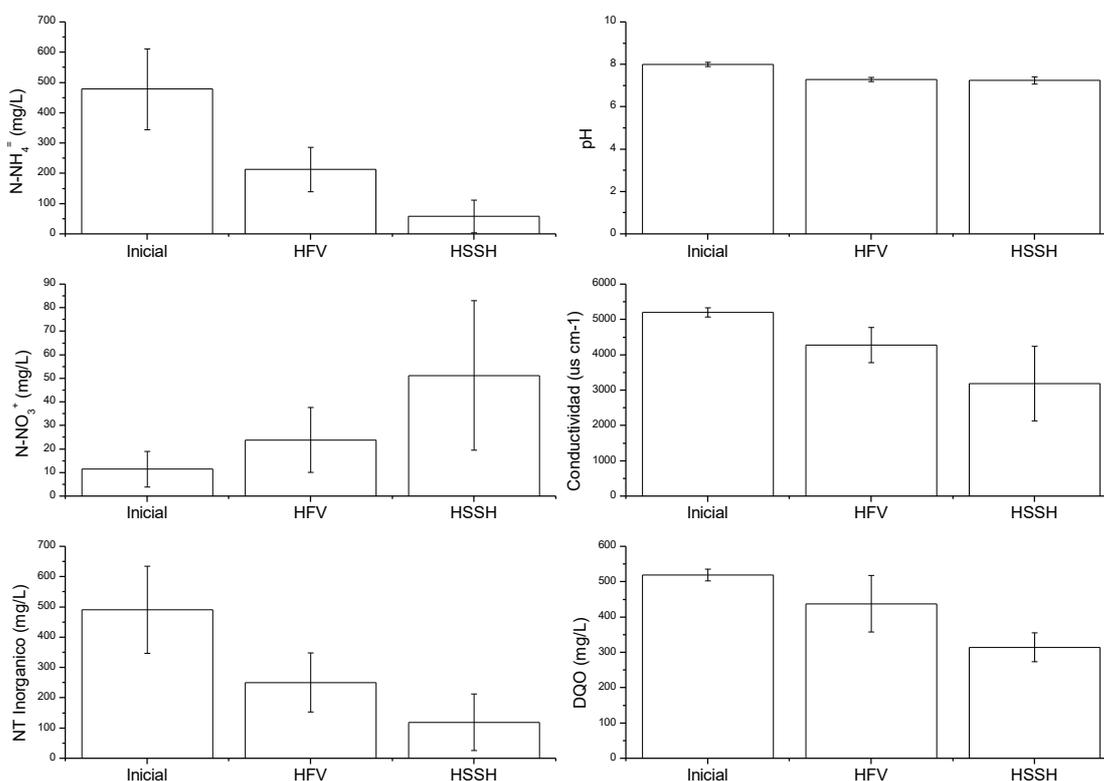


Fig 3.11. HHs con HFV más HSSH tratando lixiviado de relleno sanitario plantado con *T. domingensis*.

Sistema de HH: HFV (*T. domingensis*)+HFL (*T. domingensis*).

El pH no presentó diferencia significativa con el valor inicial (Fig. 3.12). La conductividad disminuyó en forma significativa luego del HFV, probablemente debido a la alta tasa de evapotranspiración que se produce en estos HCs. La DQO disminuyó significativamente (Tabla 3.2).

Los resultados para la remoción de N-NH₄ fueron los mejores a los resultados anteriores. El promedio de remoción de N-NH₄ fue del 94% y de NT Inorg. de 91%, ambos valores con diferencias significativas a los otros HHs. Fue la mayor remoción registrada en HHs desde que se empezó a trabajar con lixiviado de relleno sanitario. El nitrato presentó remociones significativas luego del HFL con *T. domingensis*.

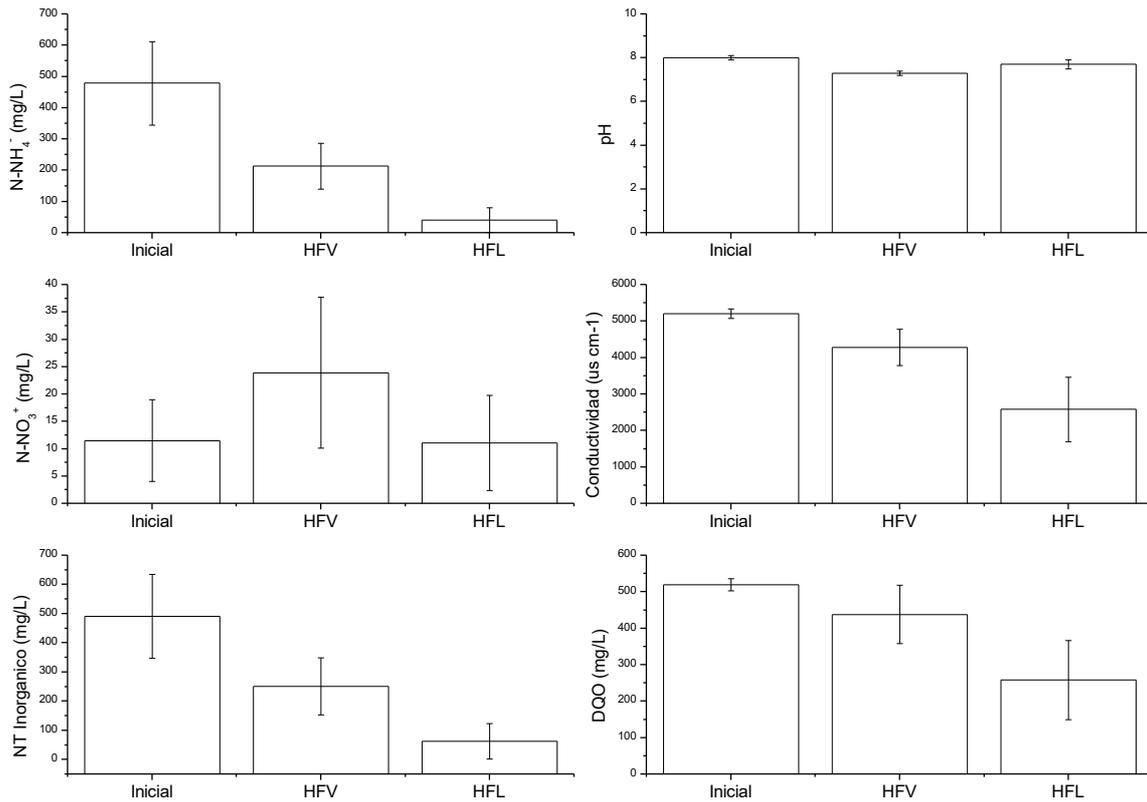


Fig. 3.12. HHs con HFV más HFL tratando lixiviado de relleno sanitario plantado con *T. domingensis*.

T. domingensis mostró una mayor productividad en los HFL que en los HSSH. La pérdida de agua por evapotranspiración fue alta en los HFL y HSSH, registrándose en los HFL las mayores tasas. En los HFV también se produjo evapotranspiración con la consecuente disminución de volumen de efluente.

Los HFL con *T. domingensis* resultaron ser los más eficientes en la remoción de NT Inorg. y N-NH₄, presentando concentraciones finales significativamente más bajas que los HSS (tabla 3.2). Una segunda etapa anaeróbica contribuye a la remoción de DQO y NT Inorg. en lixiviado de rellenos sanitarios [183].

Tabla 3.2. Remociones de los contaminantes en las distintas configuraciones de humedales híbridos (Salida HFV/Salida HSSH o HFL).

Parámetro	HFV (<i>C. indica</i>)/ HSSH (<i>C. indica</i>)	HFV (<i>C. indica</i>) + HFL (<i>T. domingensis</i>)	HFV (<i>T. domingensis</i>) + HSSH (<i>T. domingensis</i>)	HFV (<i>T. domingensis</i>) + HFL (<i>T. domingensis</i>)
DQO	18/ 66	18 - 65	20 - 64	20 - 65
N-NH₄⁺	55 - 89	55 - 91	56 - 92	56 - 94
NT Inorg.	48 - 83	48 - 87	59 - 83	59 - 91

3.2.4. Consideraciones del Experimento

EL HH compuesto por HFV (*T. domingensis*)+HFL (*T. domingensis*) mostró la mayor eficiencia en la remoción de N-NH₄ y de NT Inorg. entre los 4 sistemas estudiados.

Las altas remociones de N-NH₄ obtenidas en todos los HHs permitieron que las concentraciones del lixiviado después del tratamiento cumplan con los valores permitidos Ley 5965 - Resolución N°336/03 para su volcado en aguas.

Si bien *T. domingensis* mostró la mejor performance y la mayor productividad, *C. indica* también se desarrolló satisfactoriamente en los HFV y no presentó diferencias significativas para las remociones de N-NH₄ y la DQO con los HFV plantados con *T. domingensis*. Ambas especies demostraron capacidad en tolerar el efluente de lixiviado de relleno sanitario en HFVs. La utilización de *C. indica* es una oportunidad para que macrófitas ornamentales con valores económicos/paisajísticos sean utilizadas en el tratamiento de efluentes.

Capítulo 4.

REMOCIÓN DE METALES DE LIXIVIADO DE RELLENO SANITARIO UTILIZANDO HUMEDALES VERTICALES

4.1. Remoción de metales de lixiviado de relleno sanitario utilizando humedales verticales

4.1.1. Introducción.

Los lixiviados de relleno sanitario pueden contener, además de altas concentraciones de compuestos nitrogenados, materia orgánica, etc., y diferentes metales en bajas concentraciones. De acuerdo a la bibliografía [4, 9, 187], concentraciones típicas de metales en lixiviados de relleno sanitario son los siguientes: Cd (0,0001 - 0,13 mg/L), Cr (0,0005-1,6 mg/L), Fe (0,08-2100 mg/L), Mn (0,01 - 65 mg/L), Ni (0,03 - 3,2 mg/L), Pb(0,0005 - 1,5 mg/L), y Zn (0,00005 - 120 mg/L). Las concentraciones de metales en los lixiviados jóvenes (acetogénicos) suelen ser más altas que las de los viejos lixiviados (metanogénicos) [9, 188].

Durante nuestro trabajo hemos usado humedales artificiales de flujo vertical (HFV), ya que nos hemos centrado en la eliminación de N-NH₄. Para el tratamiento de efluentes conteniendo metales, los humedales más utilizados son los HFL [7, 30, 34] por el tipo de sedimento que se utiliza y los procesos fisicoquímicos que se producen. Sin embargo, en nuestro caso el humedal más adecuado para el lixiviado es un HFV. En la bibliografía se observa un interés creciente en el estudio de la eliminación de los metales de los lixiviados [189,190]. La utilización de HFV en la remoción de metales es un tema novedoso, ya que estos tipos de humedales no son comúnmente utilizados para tratar efluentes con metales. En la literatura los trabajos con HFV para el tratamiento de metales en lixiviado de relleno sanitario son escasos. Dan et al. 2017 trabajaron con efluentes sintéticos, simulando un lixiviado de relleno sanitario conteniendo materia orgánica, nutrientes y Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn, evaluando su eficiencia. Si bien el pasaje es rápido a través de un HFV, las macrófitas tienen un rol importante en la remoción de metales ya que pueden sorber metales a través de sus raíces y por la parte sumergida de hojas [108, 191, 192] y por otra parte su sistema radicular es el soporte del biofilm bacteriano.

Los metales pesados que componen un lixiviado varían de un lixiviado a otro. A fin de determinar que metales contenía el lixiviado bajo estudio, se realizó la determinación cualitativa de la composición del lixiviado. Los resultados se encuentran en el Anexo Tabla x, donde las estimaciones de concentración están expresadas en mg/L. De acuerdo a los resultados obtenidos, se determinó que los metales se encontraban en bajas concentraciones en el lixiviado en estudio, siendo los mayoritarios cromo, níquel y zinc. Por lo que fueron los seleccionados para llevar a cabo los experimentos. Por otra parte, a fin de obtener eficiencia en el proceso de remoción de metales en HFV se evaluó una estrategia de volcado con recirculación.

Los objetivos de este experimento fueron:

- ✓ Evaluar la capacidad de los HFV para eliminar Cr, Ni y Zn del lixiviado.
- ✓ Comparar las eficiencias de dos especies de macrófitas.
- ✓ Evaluar concentraciones de metales en tejidos de macrófitas
- ✓ Evaluar la estrategia de operación con recirculación.

4.1.2. Diseño Experimental.

Los HFVs con las macrófitas *T. domingensis* y *C. indica* utilizados en este experimento son los que se utilizaron en el capítulo anterior (Fig. 4.1). El efluente fue volcado todos los días durante 40 días. Se volcó el efluente con una bomba peristáltica (10L/h), una manguera conectada a la bomba fue llevada a la parte superior del HFV y dispuesta en una circunferencia para que el efluente cubra la mayor parte de la superficie del humedal. El efluente después del tratamiento se denomina “Tratado” y después de 2h de descanso se recirculó y el efluente después de la recirculación se denominó “Final”. Se tomaron muestras del efluente antes y después de los tratamientos y después de la recirculación en cada reactor, para su posterior análisis.

Se utilizó lixiviado diluido 1:10, al que se le adicionaron soluciones patrones de los metales a estudiar para obtener concentraciones de 0,2 y 1 ppm de cada metal. Como ya se mencionó, los metales estudiados fueron Ni, Zn y Cr. Durante la primera etapa, se trabajó con efluente conteniendo 0,2 mg/L de cada metal. Luego, una segunda etapa donde se trabajó con efluente con concentraciones de 1 mg/L. Se muestreo 2 veces por semana totalizando 12 muestreos, 6 en cada etapa.

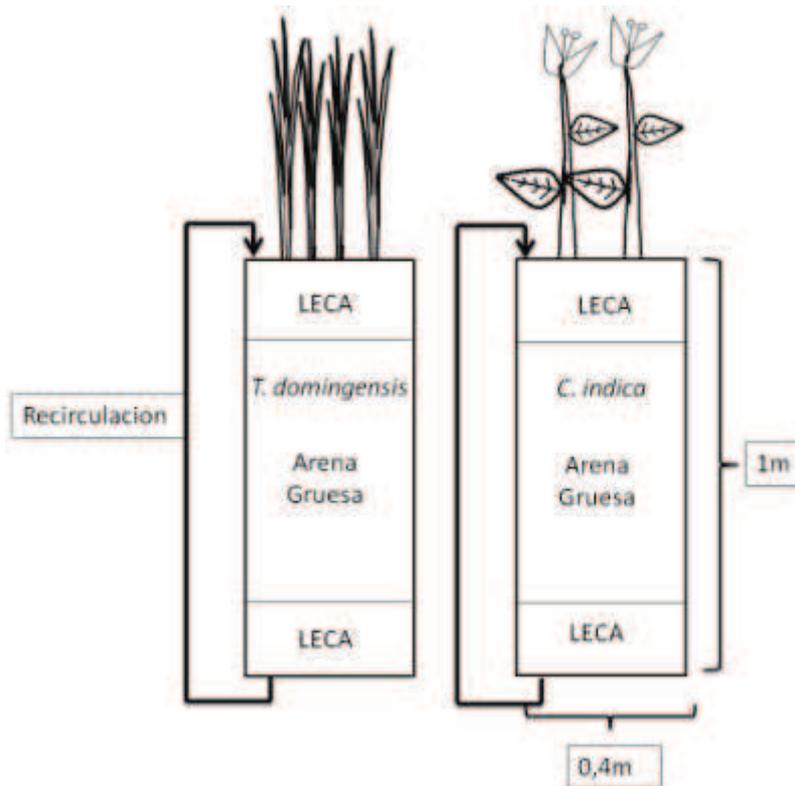


Fig. 4.1. Representación esquemática de los WV con *T. domingensis* y *C. indica*.

Se determinaron los metales antes y después del tratamiento utilizando un Espectrómetro de Absorción Atómica previa digestión ácida. Además, se determinaron los parámetros químicos típicos que se determinaron en experimentos anteriores. Para realizar el cálculo de remoción se tuvo en cuenta la concentración y volúmenes iniciales y finales para cada volcado, a fin de contemplar las pérdidas por evapotranspiración (ET), la ecuación utilizada es la misma que en el capítulo anterior. En tejidos de macrófitas se determinaron los metales al comenzar y finalizar el experimento.

Se utilizó análisis de varianza para determinar las diferencias significativas entre las eficiencias de remoción de contaminantes entre los tratamientos (Factores: especies y estrategia de operación), considerando cada carga sucesiva, como un bloque completamente aleatorizado. La normalidad de los residuos se analizó gráficamente y la homogeneidad de las varianzas se verificó mediante la prueba de Bartlett. La prueba de Duncan se usó para diferenciar los promedios cuando sea apropiado. En todas las comparaciones, se utilizó un nivel de $p < 0,05$.

4.1.3. Resultados y Discusión

En las Figs. 4.2, 4.3 y 4.4 se observan los valores de las concentraciones de los metales en lixiviado: iniciales, después del 1° volcado (1° volcado) y después de recirculación (Final) en los HFV para las dos especies estudiadas y las 2 concentraciones (0,2 mg/L y 1 mg/L). Las barras indican desviaciones estándares y se presentan los porcentajes de remoción obtenidos después de cada etapa.

4.1.3.1. Níquel

Las eficiencias medias de remoción de Ni a las dos concentraciones estudiadas fueron para los HFV con *T. domingensis*/*C. indica*: 24/25 % a 0.2 mg/L, y 60/49% a 1.0 mg/L (Fig. 4.2). La recirculación mejoró significativamente las eficiencias de remoción (para los HFV con *T. domingensis*/*C. indica*: 49/47 % a 0.2 mg/L, y 76/62% a 1.0 mg/L). Las remociones fueron mayores a mayores concentraciones de Ni. A menor concentración no hubo diferencia significativa entre las especies, 49 y 47% para *T. domingensis* y *C. indica*, respectivamente. Mientras que a la mayor concentración, los HFV con *T. domingensis* mostraron remociones de 76%, significativamente mayores que *C. indica* con remociones 62% para Ni.

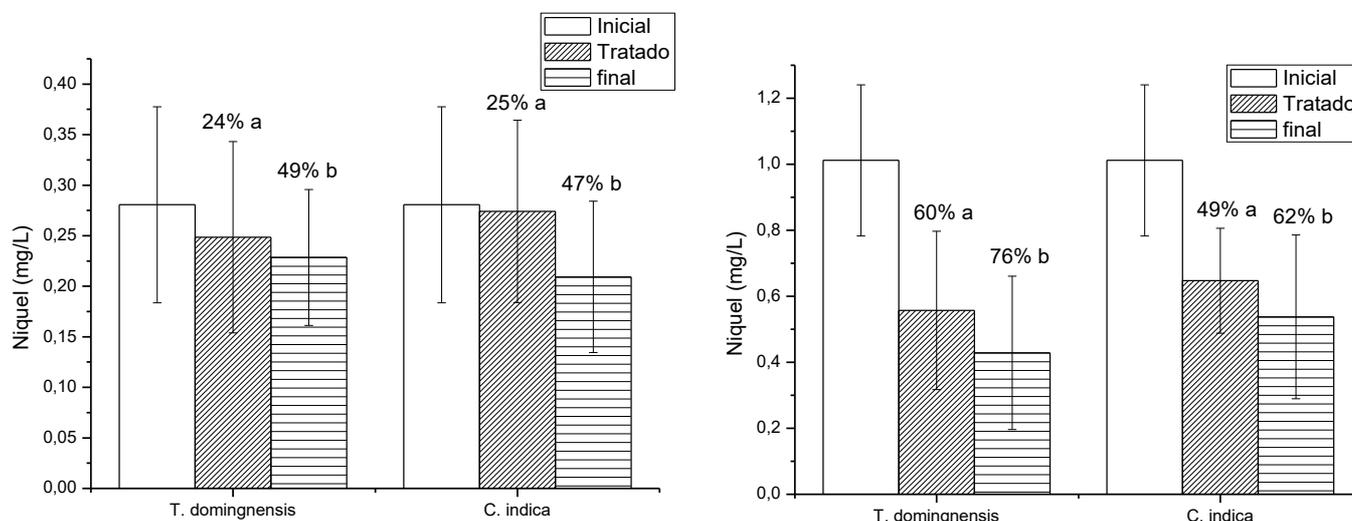


Fig. 4.2. Concentraciones de Ni en el lixiviado antes, después del tratamiento (1° volcado) y después de la recirculación (final) con HFV. Las figs. de la izquierda y derecha muestran los resultados de los tratamientos de metal con 0,2 y 1 mg/L, respectivamente. Las letras representan si hay diferencias significativas ($p < 0,01$). Se indican los porcentajes medios de remoción en cada tratamiento.

4.1.3.2. Zinc

Las eficiencias medias de remoción de Zn a las dos concentraciones estudiadas fueron para *T. domingensis*/*C. indica*: 39/37 % a 0.2 mg/L, y 56/45 % a 1.0 mg/L (Fig. 4.3). Las remociones fueron mayores a mayores concentraciones de metal. Hubo diferencias significativas en las remociones obtenidas entre los tratamientos con *T. domingensis* y *C. indica* a las dos concentraciones estudiadas. Como en Ni, la recirculación mejoró significativamente la remoción de Zn (para *T. domingensis*/*C. indica*: 61/47 % a 0.2 mg/L, y 73/59 % a 1.0 mg/L).

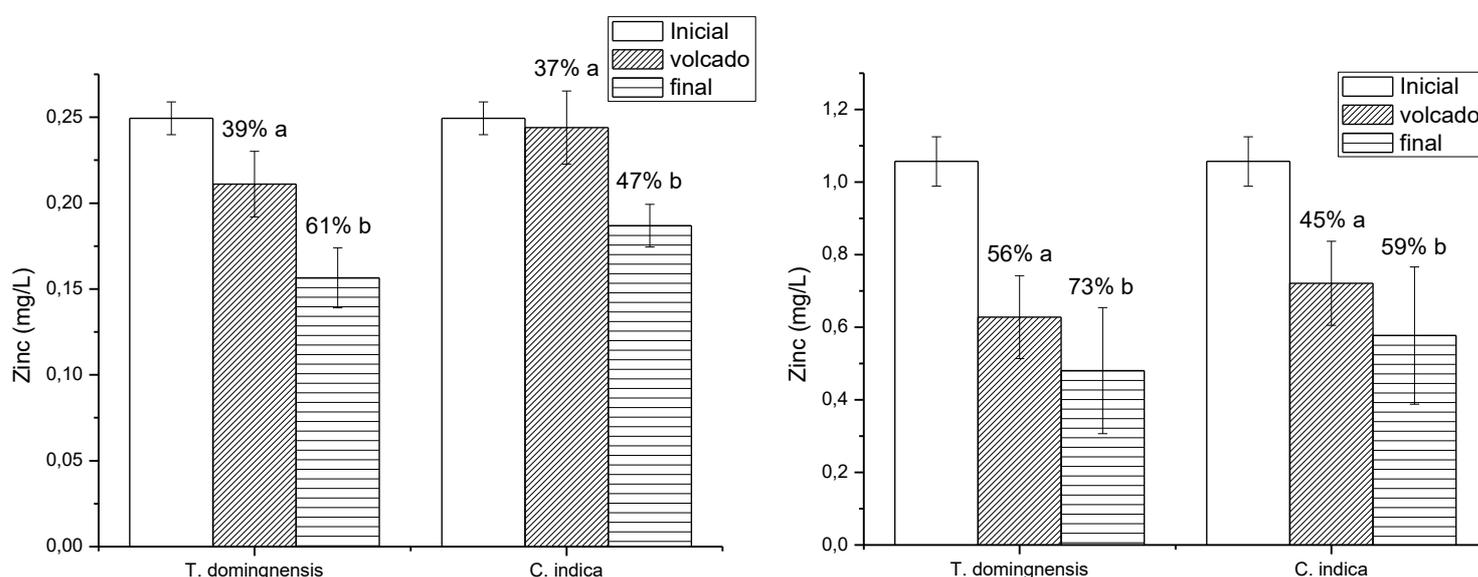


Fig. 4.3. Concentraciones de Zn en el lixiviado antes, después del tratamiento (1° volcado) y después de la recirculación (final) con HFV. Las figs. de la izquierda y derecha muestran los resultados de los tratamientos de metal con 0,2 y 1 mg/L, respectivamente. Las letras representan si hay diferencias significativas ($p < 0,01$). Se indican los porcentajes medios de remoción en cada tratamiento.

4.1.3.3. Cromo

Las eficiencias medias de remoción de Cr (III) después del tratamiento a las dos concentraciones estudiadas fueron para *T. domingensis*/*C. indica*: 43/36 % a 0.2 mg/L, y 68/62 % a 1.0 mg/L (Fig. 4.4). Las remociones fueron mayores a mayores concentraciones de metal como en el caso de Ni y Zn. Como en los otros metales estudiados, la recirculación mejoró significativamente la remoción de Cr (III) (para *T. domingensis*/*C. indica*: 60/54 % a 0.2 mg/L,

y 80/71 % a 1.0 mg/L). Los tratamientos con *T. domingensis* mostraron remociones significativamente mayores a los tratamientos con *C. Indica*.

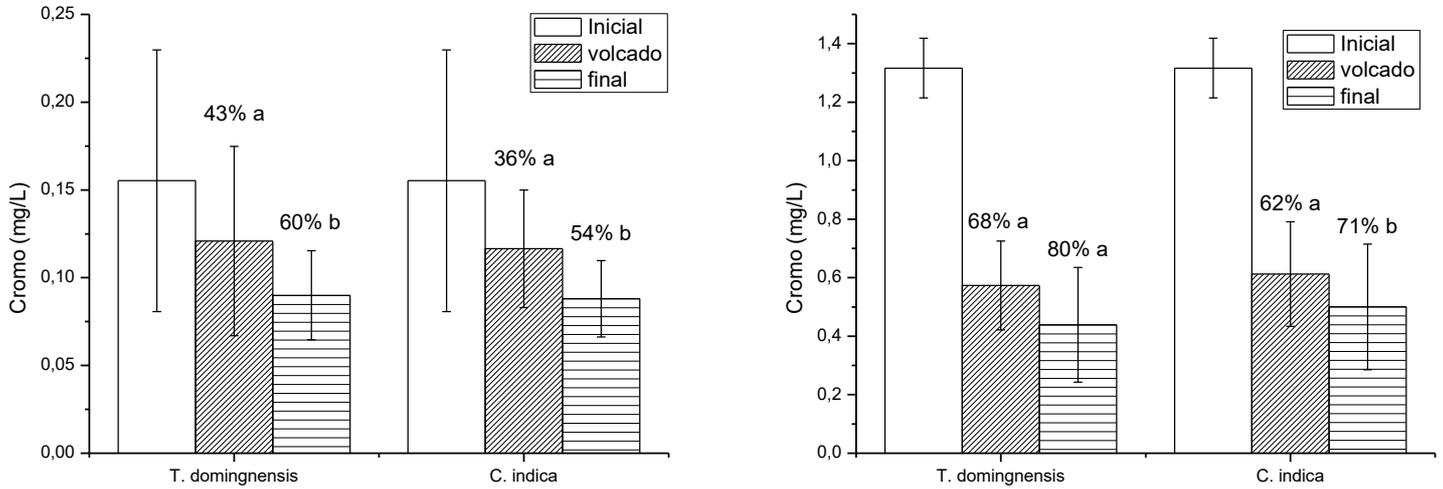


Fig. 4.4. Concentraciones de Cr en el lixiviado antes, después del tratamiento (1° volcado) y después de la recirculación (final) con HFV. Las figs. de la izquierda y derecha muestran los resultados de los tratamientos de metal con 0,2 y 1 mg/L, respectivamente. Las letras representan si hay diferencias significativas ($p < 0,01$). Se indican los porcentajes medios de remoción en cada tratamiento.

4.1.3.4. Metales en Plantas

Después del experimento, se observó que tanto *T. domingensis* como *C. indica* aumentaron la concentración de metales en sus tejidos (Tabla 4.1). Los metales se acumularon fundamentalmente en raíces. *C. indica* acumuló concentraciones de metales significativamente menores que *T. domingensis*. Para las macrófitas emergentes, los metales pueden ser recogidos del sedimento por las raíces de las plantas o por las partes sumergidas de las hojas en contacto directo con el agua [193]. La mayoría de los investigadores han informado que la concentración de metales en las raíces es mayor que en las hojas para las macrófitas [7, 27, 119, 194, 195; 196]. El Zn, micronutriente esencial para la planta fue el que mayor aumento de concentración mostró.

Las hojas no presentaron aumentos significativos en sus concentraciones al final del experimento, indicando escasa traslocación, coincidiendo con resultados de la literatura [30, 64, 119, 197, 198]. El Cr fue el que menor traslocación presentó, en coincidencia con los resultados presentados por Caldelas et al. [199]. Esto es importante ya que cuando las plantas terminan su periodo fértil y mueren, los metales no están presentes en las hojas y por ende no se liberan de nuevo al agua. Por otra parte, no están disponibles para la cadena trófica para aves, roedores, y

biota en general. En cambio, al acumularse en raíces, si estas mueren, se descomponen y pasan a formar parte del sedimento, produciéndose la fitoestabilización, proceso deseable en estos sistemas de tratamiento de efluentes.

Se pudo apreciar el aumento de la concentración de Ni y Zn en flores de *C. indica*, que floreció durante el experimento, mostrando de este modo su adaptación al medio al que fue expuesta. Las flores de *C. indica*, se forman a partir de sus hojas, por lo que los metales translocan a hojas para formar la flor. El Zn fue el metal que más se translocó a partes aéreas, probablemente para favorecer la floración. El Zn es un nutriente esencial para la planta y forma parte de la composición química de fitohormonas. Estas fitohormonas favorecen la floración. Por eso, es traslocado a las partes aéreas, que luego formarán las flores [200], Podemos observar la significativa concentración de Zn en flores, que fue en aumento a medida que la flor se desarrollaba. En el caso del Ni, también se observa un aumento en flores, debido probablemente a que el Ni es un micronutriente esencial para la planta. No se observó aumento de concentración de Cr en flores, ya que, si bien el Cr es micronutriente esencial para los animales y el hombre, no lo es para las plantas [201].

Las macrófitas acumulan metales en diferentes tejidos de sus partes aéreas y sumergidas [27, 202, 203, 204]. Los procesos de acumulación de metales son absorción por tejidos (incluyendo adsorción, quelación, intercambio iónico y precipitación química) y procesos biológicos que incluyen translocación a partes aéreas, acumulación en el apoplasto o en el citoplasma de las células y precipitación inducida por exudados de raíz o por microorganismos [65, 191, 205, 206, 207, 208]). Cr, Ni y Zn están involucrados en una variedad de funciones críticas relacionadas con el control de genes, el transporte de oxígeno y las enzimas del metabolismo [209]. Sin embargo, el metal se vuelve primero inhibitorio y luego tóxico cuando su concentración alcanza un valor umbral.

Tabla 4.1. Concentraciones de los metales estudiados en tejidos de plantas. ND (No detectado) Límites de detección (LD) LD Cr: 0,005, LD Ni: 0,003, LD Zn: 0,008.

HFV – <i>T. domingensis</i>									
Muestra	Cr (mg g⁻¹)			Ni (mg g⁻¹)			Zn (mg g⁻¹)		
	Hojas	Raíces		Hojas	Raíces		Hojas	Raíces	
Inicial	ND	0,013		ND	0,013		0,020	0,075	
Final Experimento	ND	0,082		0,012	0,076		0,028	0,178	

HFV – <i>C. indica</i>									
Muestra	Cr (mg g⁻¹)			Ni (mg g⁻¹)			Zn (mg g⁻¹)		
	Hojas	Raíces	Flor	Hojas	Raíces	Flor	Hojas	Raíces	Flor
Inicial	ND	0,010	ND	ND	0,009	ND	0,018	0,072	0,064
Final Experimento	ND	0,035	ND	0,010	0,034	0,023	0,034	0,153	0,120

Si bien el pasaje de efluente a través de un HFV es rápido, de pocas horas, comparado con los tiempos de retención de otros tipos de humedales, se ha comprobado que la cinética de acumulación de metales por plantas es un proceso que involucra dos etapas, una de ellas rápida, casi instantánea, que se produce durante los primeros minutos de contacto planta-solución [64, 194, 207, 210], esto explicaría la absorción de metal por las plantas. Por otra parte, se comprobó que la cinética de absorción de metales es más rápida que la cinética de absorción de nutrientes [211].

La ventaja de las macrófitas es que están involucradas en la biogeoquímica del sedimento a través del transporte de oxígeno de las partes aéreas a la rizosfera, mejorando la acumulación de metales en los sedimentos [212, 213]. La capacidad de una planta para generar esta microzona relativamente oxidada depende en gran medida de la formación de tejido aerenquimático (aire-espacio), aunque la oxidación de la rizosfera también puede ocurrir enzimáticamente [214], lo que permite la difusión pasiva de oxígeno de la atmósfera a través de la planta y en el suelo inmediatamente adyacente a las raíces.

Es importante destacar que las plantas mostraron buena tolerancia a los metales, no mostrando síntomas de toxicidad. *C. indica* continuó floreciendo durante el experimento, mostrando de este modo su adaptación al medio al que fue expuesta. Nuestro grupo de trabajo ha estado estudiando dos humedales para tratamiento de efluentes de industrias metalúrgicas,

donde los metales son los contaminantes críticos a eliminar. Pudimos comprobar la tolerancia y resiliencia de las macrófitas a los volcados de efluentes conteniendo metales [30, 67]. Por otra parte, pudimos comprobar que los metales quedaron retenidos en las raíces tanto de macrófitas flotantes como enraizadas (tabla 4.2). En uno de los humedales (50 m de largo por 40 m de ancho y 0,3-0,6 m de profundidad) se transplantaron varias macrófitas de la zona. Sin embargo, *Eichhornia crassipes* (camalote) se desarrolló rápidamente y fue la dominante, llegando a cubrir alrededor del 80 % de la superficie del agua durante 2 años, pero luego su cobertura comenzó a disminuir debido a cambios en la composición química del efluente a los que no mostramos tolerancia. La segunda especie dominante era *T. domingensis*, que aumentó su cobertura cuando la flotante comenzó a disminuirla. Para favorecer el desarrollo de esa especie enraizada *T. domingensis* se disminuyó el nivel de agua del humedal y se agregaron taludes de sedimento perpendiculares al sentido de circulación de la corriente. Desde entonces, la misma aumentó su cobertura, convirtiéndose en la dominante durante los últimos 15 años. En el otro humedal (20m de largo por 7m de ancho y 0,3-0,7 m de profundidad), teniendo en cuenta la experiencia adquirida sobre la tolerancia de las macrófitas en el primer humedal estudiado, *T. domingensis* fue la seleccionada para su utilización en este humedal. Esta especie se desarrolló rápidamente y alcanzó coberturas superiores al 70 % durante los últimos 8 años. Las concentraciones de metales fueron aumentando en sus tejidos, como se puede observar en la tabla 4.2, especialmente en las plantas que crecen en la zona de entrada.

Tabla 4.2. Concentración de P, Cr, Ni y Zn en tejidos de *T. domingensis* en HFL (Maine et al., [30]).

HC1						
Muestra	Cr (mg g⁻¹)		Ni (mg g⁻¹)		Zn (mg g⁻¹)	
	Hojas	Raíces	Hojas	Raíces	Hojas	Raíces
Zona Entrada	0,023	0,356	0,014	0,199	0,034	0,090
Zona Salida	0,010	0,034	0,006	0,030	0,035	0,086

HC2						
Muestra	Cr (mg g⁻¹)		Ni (mg g⁻¹)		Zn (mg g⁻¹)	
	Hojas	Raíces	Hojas	Raíces	Hojas	Raíces
Zona Entrada	0,053	0,764	0,009	0,019	0,034	0,199
Zona Salida	0,033	0,195	0,007	0,013	0,014	0,054

Pudo comprobarse que *T. domingensis* fue eficiente en la retención de metales, especialmente en su zona radicular, lo que demuestra su capacidad de fitoestabilización [30]. Esto es deseable ya que los metales quedan inmovilizados en el sedimento de los humedales. Las concentraciones de metales en tejidos fueron significativamente mayores en las plantas de la zona de entrada que en las de salida en ambos humedales, debido a que el efluente se va depurando a medida que circula. Tanto en la zona de entrada como en la de salida de HC2, la concentración de Cr en raíces de *T. domingensis* presentó elevados valores, debido a que el efluente contenía concentraciones de Cr más altas que el otro humedal. En el HC1, a pesar del mayor tiempo de operación, las concentraciones de Cr en tejidos fueron significativamente menores. La concentración de Ni en tejidos fue mayor en el HC1 debido a la presencia de este metal en el efluente tratado. Las concentraciones de Zn en las plantas de la entrada del HC2 presentan mayores concentraciones que las del HC1, debido a que la concentración de Zn en el efluente fue mayor. Es importante resaltar que las macrófitas emergentes además de acumular contaminantes en sus tejidos, influyen en los ciclos biogeoquímicos del sedimento a través de efectos en el potencial redox, debido a su capacidad para transportar oxígeno desde la raíz a la zona rizosférica [59, 215]. Cuantitativamente esta capa oxigenada puede visualizarse por el color rojo asociado a las formas oxidadas del hierro en la superficie de las raíces y el sedimento circundante.

4.1.4. Estudios de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis de Rayos X en raíces

De acuerdo a los resultados obtenidos, los metales se acumulan fundamentalmente en raíces. A fin de evaluar en qué tejidos radiculares se acumulan los mismos, se llevó a cabo un Microanálisis de Rayos X. Asimismo, se evaluaron los cambios en la morfología de raíces debido a los contaminantes contenidos en el lixiviado por medio de Microscopía Electrónica de Barrido.

T. domingensis cambió la morfología de su raíz debido al tipo de HCs utilizado y a las altas concentraciones de contaminantes del lixiviado. *T. domingensis* presentó un área transversal de la raíz (ATR) menor al ser comparada con las de raíces provenientes de humedales naturales (Fig. 4.5). La exposición a metales y la alta carga de contaminantes generan modificaciones celulares que ayudan a la tolerancia de las macrófitas [216]. El tamaño de los vasos metaxilemáticos y del aerénquima fueron significativamente mayores que en raíces de humedales naturales (Fig. 4.5a). Las variaciones en el diámetro de la raíz están estrechamente asociadas con los requisitos ecológicos de las especies de plantas y pueden afectar la capacidad de las plantas para absorber contaminantes del agua. La plasticidad morfológica de las raíces de *T. domingensis* es un mecanismo importante para mejorar la tolerancia de la planta a las altas cargas de contaminantes y falta de agua [197, 217].

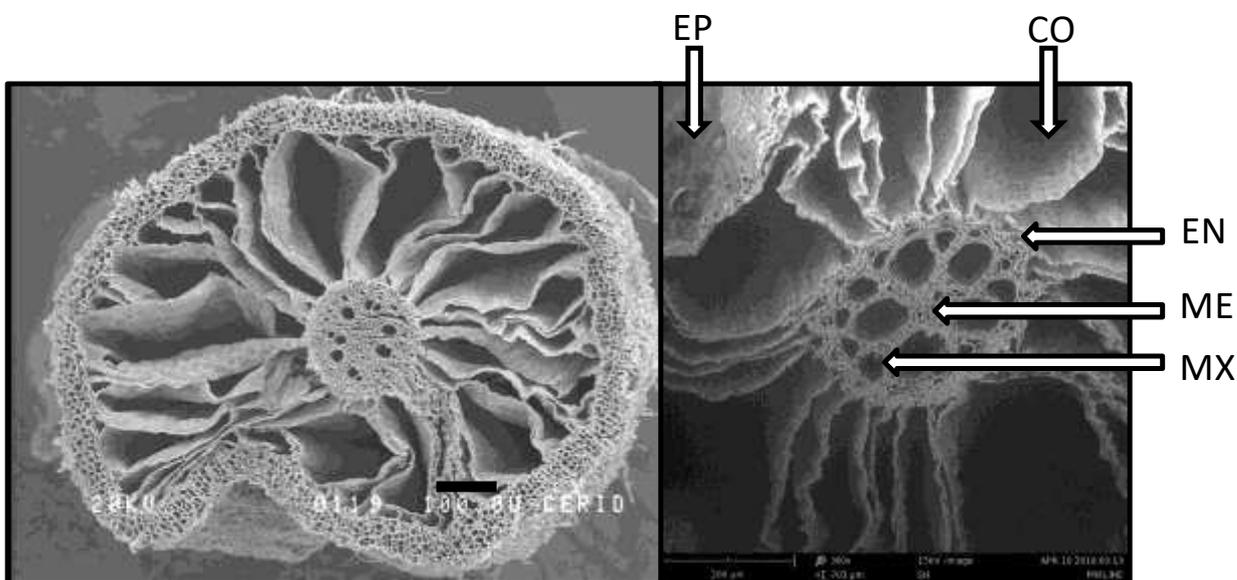


Fig. 4.5a. Corte transversal de raíces de *T. domingensis*. Fotografía izquierda: corte de raíz de un HFV luego de tratar lixiviado de relleno sanitario con adición de metales. Fotografía derecha: corte de raíz de un humedal natural. EP: epidermis, CO: corteza, EN: endodermis, ME: médula, MX: vasos metaxilemáticos.

Los HFV utilizan sustratos de granulometría gruesa y superficie áspera [57]. Debido al medio hostil presente en los HFV, los tejidos de las raíces de las macrófitas se desgarran a medida que se desarrollan en el sustrato, generando estrés con alto gasto energético (Fig. 4.5b).

Como resultado, las raíces presentaron un córtex con menor espesor (Fig. 4.5c). Por otro lado, en los humedales naturales y en los de HFL donde el sustrato es sedimento o tierra, que no provoca ningún estrés para los tejidos radiculares de *T. domingensis* (Fig. 4.5c).

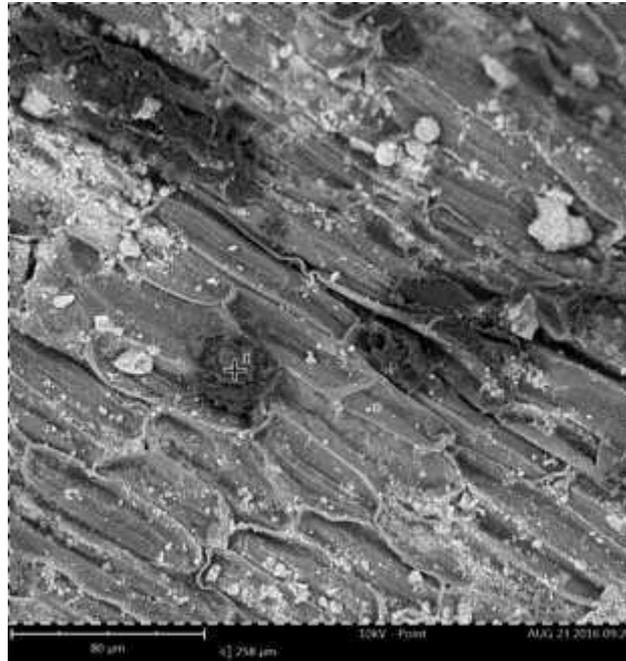


Fig. 4.5b. Vista de raíces de *T. domingensis* que presentan rupturas y desgarros generados por el sustrato.



Fig. 4.5c. Fotografía izquierda: Vista de la epidermis de una raíz de *T. domingensis*. Se puede observar daño generado por el sustrato. Los puntos más claros son granos de arena adheridos a la epidermis.
Fotografía derecha: epidermis de una raíz de *T. domingensis* en un humedal natural.

La Tabla 4.3 muestra las proporciones relativas de elementos detectados en raíces de *T. domingensis* por microanálisis de rayos X al finalizar el experimento. Puede observarse que dentro de la raíz (cortes transversales) se detectó una mayor proporción de los metales estudiados (Cr, Ni y Zn) y otros elementos, tales como Ca, Cl, K, N y Na que en la epidermis externa de la raíz, lo que sugeriría que los metales son absorbidos por la planta y en menor proporción adsorbidos en la epidermis.

Tabla 4.3. Proporción relativa de elementos en % (w / w) obtenidos en cortes transversales y vista externa de raíces por microanálisis de rayos X.

Elemento	Corte Transversal de Raíz	Vista Externa de Raíz
C	10.5	19.7
Ca	8.6	5.2
Cl	7.1	3.4
Cr	2.3	0.2
F	48.9	-
Fe	1.2	8.7
K	14.1	6.5
N	7.6	-
Na	6.3	4.8
Ni	1.2	0.7
O	72.1	68.7
P	-	-
Zn	3.7	1.1

4.1.5. Otros parámetros en Lixiviado

Los resultados presentados en la tabla 4.4, muestran los parámetros típicos del efluente diluido antes y después del tratamiento por distintas especies de macrófitas. La tabla 4.4 muestra los valores iniciales y finales después del tratamiento (Tratado y Final – Post Recirculación) para cada macrófita de los parámetros típicos que se vienen estudiando en el lixiviado. El pH tendió a la neutralidad después de la recirculación. La conductividad presentó disminuciones significativas en volcado y recirculación para *T. domingensis* y *C. indica*. Sin embargo, la disminución de la conductividad no presentó diferencias significativas entre las macrófitas estudiadas.

La DQO presentó los mayores valores iniciales en lixiviado de relleno sanitario diluido. En el capítulo 1 de la tesis, la DQO en relleno sanitario crudo era de 3023 mg/L, en este experimento la concentración inicial era de 1031 mg/L. Los bajos valores de remoción para DQO mantienen la característica recalcitrante de este parámetro. Comparando las macrófitas no hubo diferencia significativa para volcado y final. Sin embargo, hubo diferencia significativa

entre volcado y final, tanto para los humedales con *T. domingensis* así como con *C. indica*, mostrando el efecto positivo de la recirculación.

Tabla 4.4. Parámetros de lixiviado de relleno sanitario después de los HFV (Tratado) y después de la recirculación (Final). Las remociones se indican resaltadas debajo del parámetro correspondiente.

Tratamientos	Inicial	<i>T. domingensis</i>		<i>C. indica</i>	
		Tratado	Final	Tratado	Final
pH	8,2 ± 0,2	7,6 ± 0,2	7,3 ± 0,2	7,7 ± 0,2	7,5 ± 0,2
Conductividad	3948 ± 216	3271 ± 243	2993 ± 256	3289 ± 242	2800 ± 348
Temperatura (Agua)	28,1 ± 2,9	24,5 ± 3,3	25,7 ± 2,7	24,6 ± 3,4	25,9 ± 2,7
DQO	1031 ± 130	821 ± 118	728 ± 112	839 ± 105	680 ± 82,5
%		39	55	38	53
N-NH ₄	178 ± 23	67,8 ± 14,3	47,8 ± 9,9	88,3 ± 18,3	55,1 ± 13,3
%		72	83	60	76
N-NO ₃	6,6 ± 1,1	31,3 ± 13,2	46,3 ± 18,7	12,6 ± 7,1	19,3 ± 9,7
NT Inorg.	184 ± 23	99 ± 18,8	100 ± 17,9	94,1 ± 20,4	74,3 ± 14,1
%	-	60	68	57	70

Para las especies nitrogenadas, se observó diferencias significativas entre los reactores con *T. domingensis* y *C. indica* para N-NH₄. Como la DQO, el N-NH₄ presentó mejores remociones cuando el efluente era recirculado. Los HFV con *C. indica* presentaron diferencias significativas comparados con los HFV con *T. domingensis*, Sin embargo sus valores de remociones para N-NH₄ fueron altos. Para el NT Inorg., los HFV con *C. indica* no presentaron diferencias significativas comparados con los de *T. domingensis*. Sin embargo, la estrategia de volcado del efluente presentó diferencias significativas para la remoción de NT Inorg.

Pudo determinarse que la recirculación tuvo un efecto positivo en la remoción de N-NH₄ y DQO. Sin embargo, cabe aclarar que la DQO sigue siendo un parámetro difícil de eliminar en este efluente.

4.1.6. Conclusión final del Capítulo

Los HFV demostraron ser eficientes para la remoción de metales en lixiviados de rellenos sanitarios. Los HFV plantados con ambas especies presentaron valores satisfactorios de remoción de los contaminantes. Sin embargo, los HFV plantados con *T. domingensis* presentaron mejor eficiencia en la remoción de metales que los plantados con *C. indica*.

La recirculación tiene un rol fundamental en la remoción de los tres metales estudiados, como así también en la remoción de los compuestos nitrogenados y DQO del lixiviado.

Las plantas de *T. domingensis* modificaron su morfología debido a la exposición al lixiviado y así aumentaron su capacidad de tolerancia al mismo. Los metales se acumularon en los tejidos del interior de las raíces en comparación con la epidermis exterior de las mismas.

CAPITULO 5

REMOCIÓN DE METALES DE LIXIVIADO DE RELLENO SANITARIO UTILIZANDO HUMEDALES HÍBRIDOS

5.1. Remoción de metales de lixiviado de relleno sanitario utilizando humedales híbridos

5.1.1. Introducción

Los resultados del experimento anterior fueron satisfactorios y novedosos, la utilización de HFVs para el tratamiento de metales no es una práctica común. Sin embargo, para optimizar los resultados se propuso la utilización de sistemas híbridos, con una primera etapa utilizando un HFV y una segunda etapa utilizando un HFL. El objetivo de este experimento fue evaluar la remoción de metales de lixiviados de relleno sanitario utilizando humedales híbridos (HH).

5.1.2. Diseño Experimental

Se utilizó el mismo diseño experimental que el experimento anterior. Se utilizó la macrófita *T. domingensis*, por presentar las mejores remociones y adaptaciones al lixiviado de relleno sanitario. Se utilizaron HH con la configuración HFV+ HFL (Fig. 5.1). La carga hidráulica (CH) en los HFV es de $0,07 \text{ m.d}^{-1}$ con una estrategia de alimentación por pulsos y el tiempo de retención hidráulica (TRH) en los HFL es de 7 días. En los HFL se compensó el agua perdida por evapotranspiración.

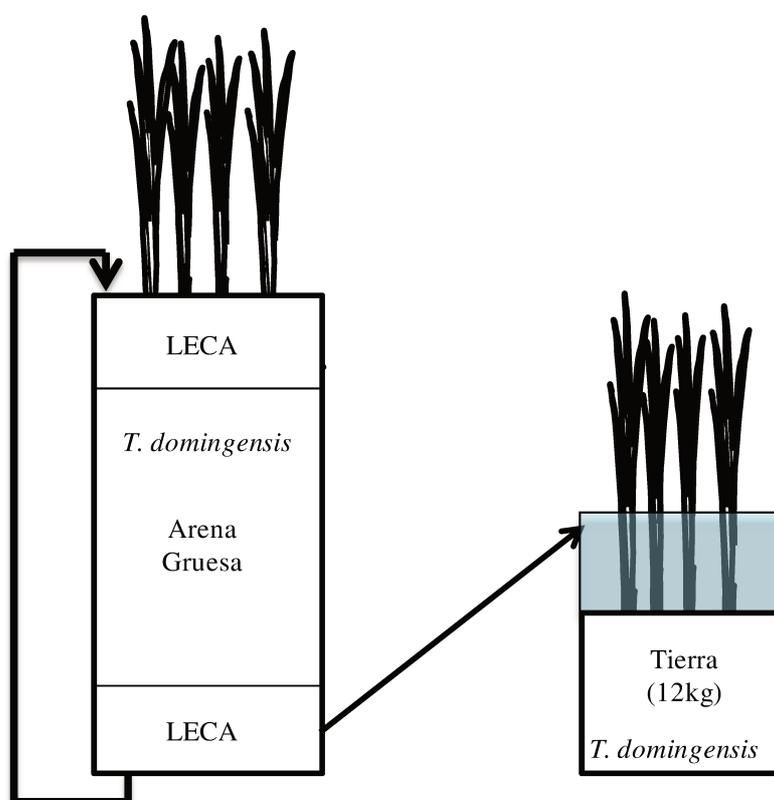


Fig. 5.1. Esquema del humedal híbrido para el tratamiento de lixiviado adicionado con metales.

Se utilizó lixiviado diluido y se adicionaron los metales a partir de soluciones patrones para obtener concentraciones de 1 y 5 mg/L de cada metal. Los metales estudiados fueron Ni, Zn y Cr. Durante el primer experimento, se trabajó con lixiviado con una dilución 1:10 con el agregado de 1 mg/L de cada metal. En un segundo experimento, se trabajó con lixiviados más concentrados, utilizando lixiviado con una dilución 1:5 con el agregado de 5 mg/L de cada metal. Los volcados se realizaron a diario, muestreándose 1 vez por semana totalizando 10 muestreos. Los tratamientos fueron dispuestos por duplicado.

5.1.3. Resultados y Discusión

El pH no presentó diferencias significativas entre el valor inicial y luego de las diferentes etapas del HH a las dos concentraciones de metales estudiadas. Se observó una disminución significativa de la conductividad entre el valor inicial y después de cada etapa, para 1 mg/L y 5 mg/L (Fig 5.2).

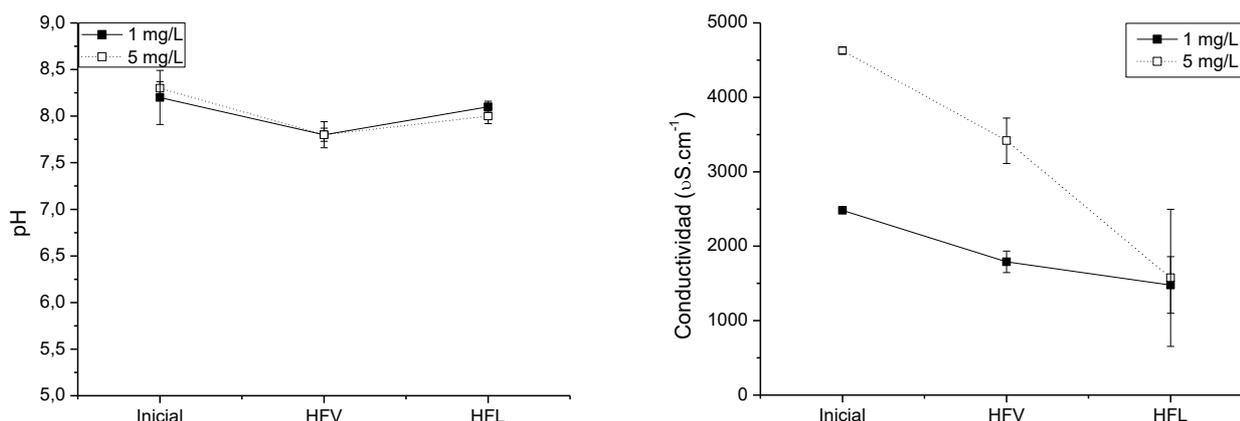


Fig. 5.2. Valores de pH y conductividad luego del humedal híbrido.

En la Fig. 5.3 se muestran los valores de DQO para los dos experimentos con distintas diluciones y concentración de metales. Los valores de DQO disminuyeron significativamente luego de cada etapa. Las concentraciones finales medias de DQO fueron de 223 y 240 mg/L para dilución 1:5 y 1:10, respectivamente. Los límites de descarga a aguas abiertas son de 250 mg/L. Es de destacar, que a pesar de los altos valores de DQO medidos en el experimento de dilución 1:5, los valores medios de DQO después del tratamiento con HH en los dos experimentos se encontraron por debajo de los límites permitidos por ley.

Las remociones de DQO fueron de 42 y 72% luego de atravesar el HFV y HFL, respectivamente, para el experimento con 1 mg/L y dilución 1:10. Mientras que, para el experimento con 5 mg/L y dilución 1:5, las remociones fueron de 40 y 84% luego del HFV y

HFL, respectivamente. Borin et al. [218], estudió un HH compuesto por HFV+ HSSH, para el tratamiento de efluentes de criaderos de cerdos con concentraciones iniciales de DQO de 1126 mg/L, reportando una remoción fue de 79%, en donde la mayor remoción se produjo en la etapa anaeróbica. Zurita y White [173] estudiaron el tratamiento de un efluente para su reúso en riego con valores iniciales de DQO de 273 mg/L, utilizando 3 tipos de HHs: HSSH + Laguna de estabilización (LE), HSSF+HFV y HFV+HSSH. La mayor remoción de DQO fue del 79,6%, con la configuración HFV+HSSH.

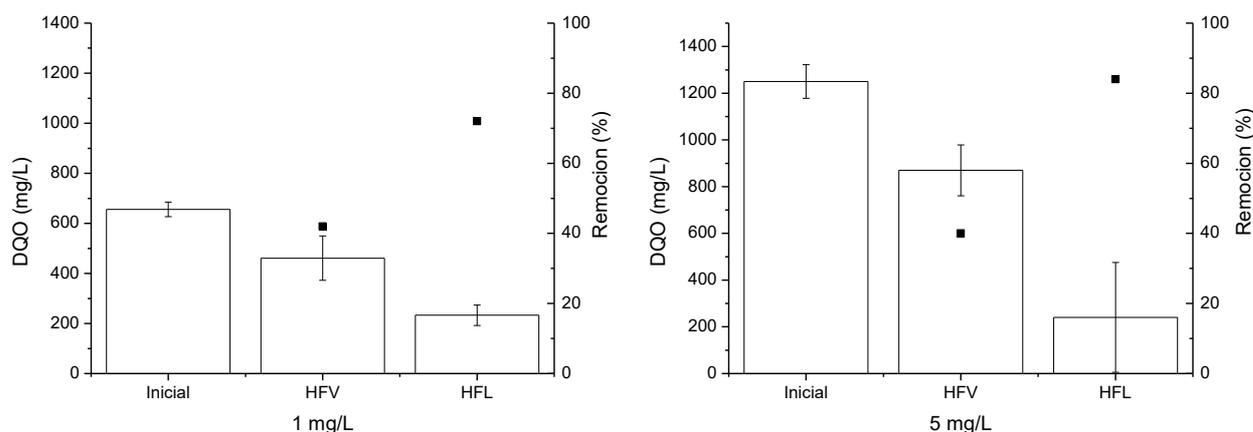


Fig. 5.3. Valores de DQO luego del tratamiento con HH. Los puntos representan los porcentajes de remoción.

Las remociones de $N-NH_4$ luego del HH fueron del 99% para ambos casos (Fig. 5.4). Estas remociones fueron las más altas que se obtuvieron durante el trabajo realizado en esta tesis. Las concentraciones medias finales de $N-NH_4$ fueron de 1,8 y 2,6 mg/L, estando por debajo del valor de descarga en aguas abiertas fijados legalmente en 25 mg/L.

Zurita y White [173], presentaron altos valores de remociones de $N-NH_4$ en HHs. El valor reportado fue de 85 %, tanto para una configuración de HSSH+HFV como para otra de HFV+HSSH. El $N-NH_4$ se eliminaba principalmente en los HFVs, mientras la presencia del HSSH no aumentaba significativamente la remoción de este parámetro. Mietto et al., [165], llegaron a un rango de remoción de $N-NH_4$ entre 54 y 95% con una configuración HFV+HFV+HFV+HSSH. La mejor remoción de $N-NH_4$ se dio en los HFVs con zeolita, sustrato con alta capacidad de adsorción de $N-NH_4$. Según Vymazal [48], para la remoción de $N-NH_4$, los HHs más utilizados son HFV+HSSH. Sin embargo, para la remoción de nitrógeno total, los mejores HHs son los que incluyen en su configuración un HFL. También concluyó que siempre un HH es más eficiente que uno solo HC de cualquier tipo para la remoción de compuestos de nitrógeno.

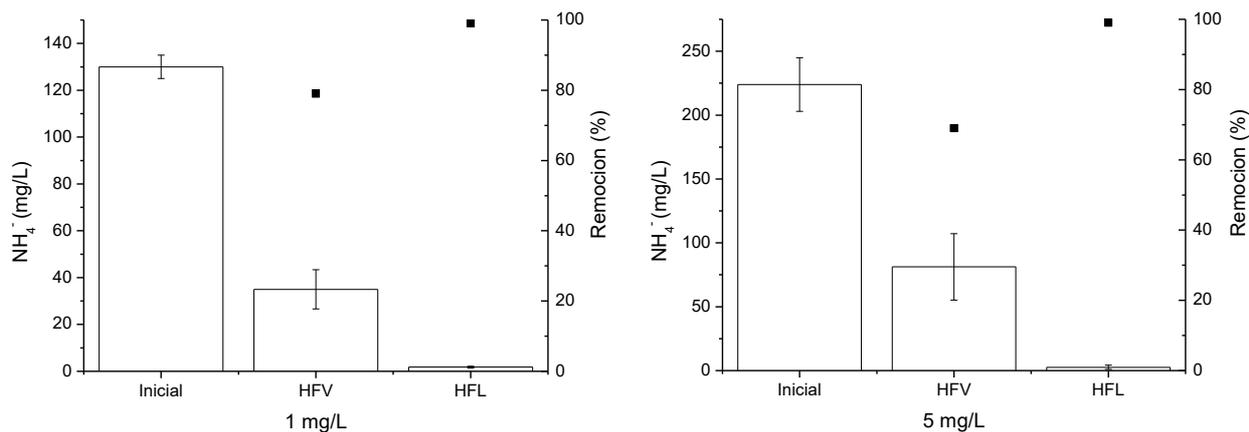
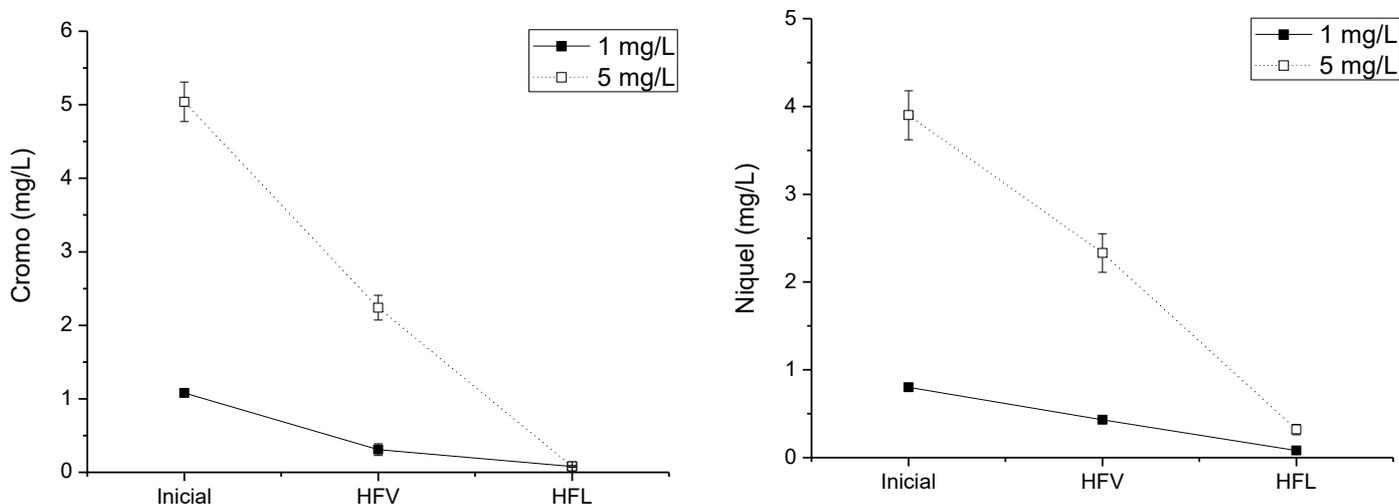


Fig. 5.4. Valores de NH₄⁺ luego del tratamiento con HH. Los puntos representan los porcentajes de remoción.

5.1.3.1. Cr, Ni y Zn

Las remociones de metales fueron significativas para las dos concentraciones luego del tratamiento con los HHs (Fig. 5.5). Las eficiencias de remoción para la menor concentración de metales estudiada fueron de 82, 55 y 64% para Cr, Ni y Zn, respectivamente después del HFV. Después del HFL, las remociones alcanzaron valores cercanos al 100 % para los tres metales, llegando a concentraciones por debajo del límite de detección. En el experimento con concentraciones de 5 mg/L de metal, las remociones de Cr, Ni y Zn fueron de 62, 49, 49%, respectivamente, después de los HFV. Después del HFL, las remociones alcanzaron valores cercanos al 100 % para los tres metales, llegando a concentraciones por debajo del límite de detección.



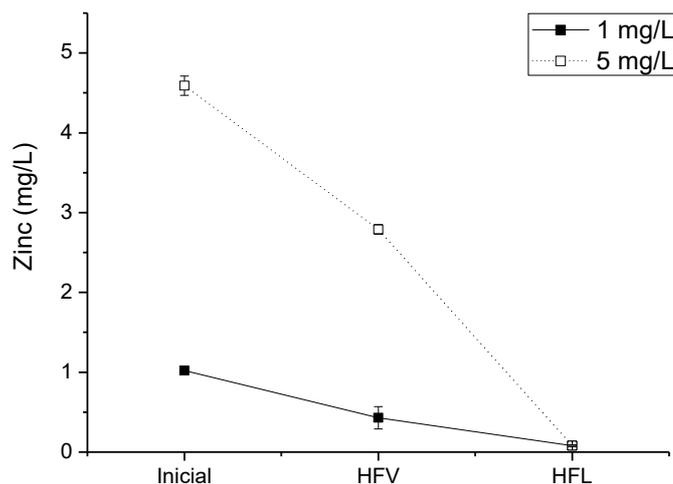


Fig. 5.5. Remoción de metales en cada etapa de los HHs.

Lévesque et al., [219], reportaron una remoción de Cr de 99 % utilizando un HH, y un humedal plantado con sauces tratando lixiviado de relleno sanitario contaminado con conservantes de tratamiento de madera. Jiyeon-Choi et al., [220], utilizaron un HH para el tratamiento de escorrentía de aguas pluviales urbanas con la siguiente configuración: tanque de sedimentación + HFL + HSSH. La remoción de Zn fue entre 51 y 78% luego de que el efluente pase por las primeras dos unidades del HH (sedimentación + HFL), y un adicional de 9 a 25% luego del HSSH.

Jiyeon-Choi et al., [221], estudiaron un HH constituidos por un HFL seguido por un HSSH, previo al HH se instaló un sedimentador. Los resultados mostraron que la eficiencia de remoción para TSS, DQO, TN, TP y metales fue superior al 60% en todos los casos.

5.1.4. Consideraciones Finales.

En la literatura, no se han encontrado trabajos que estudian la eliminación de metales de lixiviados de rellenos sanitarios utilizando HHs. Este es uno de los primeros trabajos que demuestran la potencialidad de estos sistemas para alcanzar este objetivo.

Los HHs estudiados, cuya configuración fue HFV+HFL resultaron altamente eficientes en la remoción de N-NH₄, DQO, y metales, por lo que podrían utilizarse para el tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios.

11. CONCLUSIONES FINALES

Pudo comprobarse en HFVs estudiados a escala microcosmos que las macrófitas no toleran el lixiviado crudo, probablemente debido a la alta concentración de amonio. Sin embargo, demostraron capacidad de resiliencia y tolerancia al lixiviado diluido. De las cinco especies estudiadas, *I. pseudacorus* y *T. domingensis* fueron las más tolerantes y eficientes en la remoción de contaminantes. La combinación de capas de LECA y arena gruesa fue el sustrato que permitió obtener las mayores remociones significativas de nitrato, DQO y PRS en un HFV.

En HFVs a escala mesocosmos, *I. pseudacorus* no toleró el lixiviado diluido de relleno sanitario, por lo que fue reemplazada por la especie de valor ornamental *C. indica*.

La alimentación de los HFV por pulsos, y la recirculación del efluente son estrategias que permiten optimizar las remociones de contaminantes. Utilizando HFVs para el tratamiento del lixiviado, no se alcanzaron las concentraciones permitidas de DQO debido a su característica recalcitrante, y tampoco de nitrato y nitrito, por lo que se decidió evaluar un HH, con una primera etapa constituida por un HFV y una segunda etapa utilizando un HSSH o un HFL.

EL HH compuesto por HFV (*T. domingensis*) + HFL (*T. domingensis*) mostró la mayor eficiencia en la remoción de amonio y de nitrógeno inorgánico total. Las altas remociones de amonio obtenidas en todos los HHs permitieron que las concentraciones del lixiviado cumplan con los valores permitidos por Ley para su volcado. *C. indica* también presentó resultados satisfactorios en los HFV y no presentó diferencias significativas para las remociones de amonio y la DQO con los HFV plantados con *T. domingensis*.

Se disminuyó la dilución del lixiviado utilizado en los experimentos, comprobándose que ambas especies lo toleraban, demostrando su capacidad de adaptación.

Los HFV demostraron ser eficientes también para la remoción de metales en lixiviados de rellenos sanitarios. HFV con *T. domingensis* presentaron mejor eficiencia en la remoción de metales que los HFV plantados con *C. indica*. La recirculación tiene un rol fundamental en la remoción de los metales. Las plantas de *T. domingensis* modificaron su morfología debido a la exposición al lixiviado y así aumentaron su capacidad de tolerancia al mismo. Los metales se acumularon en los tejidos del interior de las raíces en comparación con la epidermis exterior de las mismas.

Es novedosa la utilización de HHs para la eliminación de metales en lixiviado de relleno sanitario. Este es uno de los primeros trabajos que demuestran la potencialidad de estos sistemas para alcanzar este objetivo. La configuración HFV+HFL resultó altamente eficiente en la remoción de amonio, DQO y metales.

12. BIBLIOGRAFÍA

1. T Karak, RM. Bhagat, P Bhattacharyya. (2012). Municipal Solid Waste Generation, Composition, and Management: The World Scenario. *Critical Review in Environ Sci Technol* 43: 1509-1630
2. A Laurent, I Bakas, J Clavreul, A Bernstad, M Niero, E Gentil, M Hauschild, T Christensen T. (2014). Review of LCA studies of solid waste management systems – Part I: Lessons learned and perspectives. *Waste manag* 34: 573-588.
3. Organización Panamericana de La Salud-OPS. (2010). Informe de la Evaluación Regional de los Servicios de Manejo de Residuos Sólidos Urbanos en América Latina y El Caribe 2010. Washington D.C-USA.
4. S Renou, JG Givaudan, S Poulain, F Dirassouyan, P Moulin. (2008). Landfill leachate treatment: review and opportunity. *J Hazard Mat* 150: 468-493.
5. Q Zhang Qi, B Hu Tian B, X Zhang, A Ghulam, C Ran Fang, R He. (2014). Investigation on characteristics of leachate and concentrated leachate in three landfill leachate treatment plants. *Waste manag* 33: 2277-2286.
6. G Obersteiner, E Binner, P Mostbauer, S Salhofer. (2007) Landfill modeling in LCA-A contribution based on empirical data. *Waste Manag* 27 (8): S58- S74.
7. RH Kadlec, SD Wallace. (2009). *Treatment Wetlands, second ed.* CRC Press, Boca Raton, FL.
8. Z Salem, K Hamouri, R Djemaa, K Allia. (2008). Evaluation of landfill leachate pollution and treatment. *Desalination* 220: 108-114.
9. CB Oman, C Junestedt. (2008). Chemical characterization of landfill leachates – 400 parameters and compounds. *Waste Manag* 28: 1876-1891.
10. J Duggan. (2005). The potencial for landfill leachate treatment using willows in the UK- A critical review. *Resour Conserv Rec* 45 (2): 97-113.
11. HA Aziz, S Alias, MN Adlan, AH Faridah Asaari, MS Zahari. (2007). Colour removal from landfill leachate by coagulation and flocculation process. *Biores Technol* 98: 218-220.
12. P Yao. (2013). Perspectives on technology for landfill leachate treatment. *Arab J Chem* 10 (2): S2567-S2574.
13. J Wiszniowski, D Robert, J Surmacz-Gorska, K Miksch, JV Weber. (2006). Lanfill leachate treatment methods: a review. *Environ Chem Letter* 4: 51–61.
14. M Kawai, M Kishi, MR Hamersley, N Nagao, J Hermana, T Toda. (2012). Biodegradability and methane productivity during anaerobic co-digestion of refractory leachate. *Intal Biodeterior Biodegrad* 72: 46-51.
15. RHR Costa, JD Silva, WG Matias, AB Castilhos. (2006). Sanitary landfill leachate treatment by scale-pilot stabilization ponds. IWA Bi-annual conference. Bangkok, Thailand.

16. B Calli, B Mertoglu, K Roest, B Inanc. (2006). Comparison of long-term performances and final microbial compositions of anaerobic reactors treating landfill leachate. *Biores Technol* 97: 641–647
17. ZY Xu, GM Zeng, ZH Yang, Y Xiao, M Cao, HS Sun, LL Ji, Y Chen. (2010). *Biores Technol* 101: 79–86.
18. A Eldyasti, M Andalib, H Hafez, G Nakhla, J Zhu. (2011). Comparative modeling of biological nutrient removal from landfill leachate using a circulating fluidized bed bioreactor (CFBBR). *J Haz Mat* 187: 140–149.
19. RL Zhu, SY Wang, J Li, K Wang, L Miao, B Ma, YZ Yongzhen Peng Y.Z. (2013). Biological nitrogen removal from landfill leachate using anaerobic–aerobic process: Denitrification via organics in raw leachate and intracellular storage polymers of microorganisms. *Biores Technol* 128: 401–408.
20. SC Yabroudi, DM Morita, P Alem. (2013). Landfill Leachate Treatment over Nitritation/Denitrification in an Activated Sludge Sequencing Batch Reactor. *APCBEE Procedia* 5: 163–168
21. W Piatkiewicz, E Biemacka, T Suchecka. (2001). A polish study: treating landfill leachate with membranes. *Filtr and Separat* 38: 22– 26
22. Q Chen, F Yang. (2012). Pilot studies on treating leachate by submerged ultrafiltration membrane. *Membrane Sci Techno* 32: 83-86.
23. S Chen, D Sun, JS Cheng. (2008). Simultaneous removal of COD and ammonium from landfill leachate using an anaerobic-aerobic moving-bed biofilm reactor system. *Waste Manag* 28: 339-346.
24. J Bohdziewicz, E Neczaj, A Kwarciak. (2008). Landfill leachate treatment by means of anaerobic membrane bioreactor. *Desalination* 221 (1-3): 559-565.
25. J Vymazal. (2010). Review: Constructed Wetlands for Wastewater Treatment. *Water* 2: 530-549.
26. J García, DL Rousseau, J Morató, E Lesage, V Matamoros, JM Bayona. (2010). Contaminant Removal Processes in Subsurface-Flow Constructed Wetlands: A Review. *Crit Rev Environ Sci Technol* 40: 561-661.
27. J Vymazal. (2011a). Constructed wetlands for wastewater treatment: five decades of experience. *Environ Sci Technol* 45: 61-69.
28. S Wu, P Kuschik, H Brix, J Vymazal, R Dong, R. (2014). Development of constructed wetlands in performance intensifications for wastewater treatment: a nitrogen and organic matter targeted review. *Water Res* 57: 40-55
29. H Wu, J Zhang, HH Ngo, W Guo, Z Hu, S Liang, H Liu. (2015). A review on the sustainability of constructed wetlands for wastewater treatment: Design and operation. *Biores Technol* 175: 594–601.

30. MA Maine, HR Hadad, GC Sánchez, GA Di Luca, MM Mufarrege, SE Caffaratti, MC Pedro. (2017). Long-term performance of two free-water surface wetlands for metallurgical effluent treatment. *Ecol Eng* 98: 372–377.
31. PD Jenssen, T Mahlum, T Krogstad, (1993). Potential use of constructed humedales for wastewater treatment in northern environments. *Water Sci Technol* 28: 149-157.
32. S Perdomo, C Bangueses, J Fuentes, J Castro, H Acevedo, C Michelotti. (2000). Constructed wetland: A more suitable alternative for wastewater purification in Uruguayan dairy processing industry. Reddy K.R., Kadlec R.H. (eds.) *Proceedings of the 7th International Conference on References 919 Wetland Systems for Water Pollution Control*, 11–16 November 2000; University of Florida and IWA: Lake Buena Vista, Florida, pp. 1407–1415.
33. E De Luis Calabuig. (2001). Experiencias de Tratamiento de Efluentes con macrófitas em España. *Conferencia del Curso Internacional Tecnologías de Bajo Costo para el Tratamiento de efluentes Agroindustriales*. LATU (Laboratorio Tecnológico Del Uruguay).
34. MA Maine, N Suñé, HR Hadad, GC Sánchez, C Bonetto. (2009). Influence of vegetation on the removal of heavy metals and nutrients in a constructed wetland. *J Environ Manag* 90: 355-363.
35. J Vymazal. (2007). Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. *Sci Tot Environ* 38: 48–65.
36. RH Kadlec, RL Knight, (1996). *Treatment Wetlands*. CRC Press/Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
37. MA Maine, HR Hadad, GC Sánchez, MM Mufarrege, GA Di Luca, SE Caffaratti, MC Pedro. (2013). Sustainability of a constructed wetland faced with a depredation event. *J Environ Manag* 128: 1–6.
38. RH Kadlec, LA Zmarthie. (2010). Wetland treatment of leachate from a closed landfill. *Ecol Eng* 36: 946-957.
39. B Beining, M Otte. (1997). Retention of metals and longevity of a wetland receiving mine leachate. En: *Proceedings 14th Annual National Meeting: An Environmental Commitment* (Brandt, J.E.; Galevotic, J.R.; Kost, L. y Trouart, J. eds.). *American Society for Surface Mining and Reclamation*, Austin, Mayo 10-15.
40. MC Panigatti, MA Maine. (2002). Phosphate dynamics in the Middle Parana wetlands using ³²P isotopic technique. *Hydrobiologia* 472:45-51.
41. MA Maine, N Suñe, H Hadad, G Sánchez, C Bonetto. (2005). Phosphate and metal retention in a small-scale constructed wetland for waste-water treatment. In: *Phosphates in Sediments. Proceedings of the 4th International Symposium* (Golterman, H. L., Serrano, L. eds.). Backhuys Publishers. Leiden. 21-31 p.

42. J Vymazal. (2006). Constructed wetlands with emergent macrophytes: From experiments to a high quality treatment technology. Dias V., Vymazal J. (eds.) *Proceedings of the 10th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control*, 23–29 September 2006; Ministério de Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional (MAOTDR) and IWA: Lisbon, Portugal, 3–27.
43. CS Akrotos, VA Tsihrintzis. (2007). Effect of temperature, HRT, vegetation and porous media on removal efficiency of pilot-scale horizontal subsurface flow constructed wetland. *Ecol Eng* 29: 173-91.
44. P Cooper. (1999). A review of the design and performance of vertical-flow and hybrid reed bed treatment systems. *Water Sci Technol* 40 (3): 1-9.
45. J Vymazal. (1998). Czech Republic. In: *Constructed Wetlands for Wastewater Treatment in Europe*, Vymazal J., Brix H., Cooper P.F., Green M.B., Haberl R. (eds.) Backhuys Publishers: Leiden, The Netherlands, pp. 95–121.
46. P Cooper, GD Job, MB Green, RBE Shutes, (1996). Reed beds and constructed wetlands for wastewater treatment. *Water Research Center Publications*, Swindon, UK, 184p.
47. H Brix, CA Arias. (2005) Danish guidelines for small-scale constructed wetland system for onsite treatment of domestic sewage. *Water Sci Technol* 51(9): 1–9.
48. J Vymazal. (2013). Vegetation development in subsurface flow constructed wetlands in the Czech Republic. *Ecol Eng* 61 (B): 575-581.
49. J Vymazal, L Kröpfelová. (2015). Multistage hybrid constructed wetland for enhanced removal of nitrogen. *Ecol Eng* 84: 202–208.
50. J Zhai, HW Xiao, K Kujawa-Roeleveld, Q He, SM Kerstens. (2011). Experimental study of a novel hybrid constructed wetland for water reuse and its application in Southern China. *Water Sci Technol* 64 (11): 2177-2184.
51. J Vymazal, H Brix, PF Cooper, MB Green, R Haberl. (1998) *Constructed Wetlands for Wastewater Treatment in Europe*. Backhuys Publishers: Leiden, The Netherlands.
52. P Cooper, P Griffin, S Humphries, A Pound. (1999). Design of a hybrid reed bed system to achieve complete nitrification and denitrification of domestic sewage. *Water Sci Technol* 40(3): 283-289.
53. J Vymazal, M Greenway, K tonderski, H Brix, Ü Mander. (2006).Constructed Wetlands for wastewater treatment. In: Verhoeven, J.T.A., B Beltman, R Bobbink, DF Whigham (Eds), *Wetlands and Natural REsource Management. Ecological Studies* 190, Springer-Verlag, Germany, pp, 69-94.
54. K Seidel. (1965a). Phenol-Abbau in Wasser durch *Scirpus lacustris* L. wehrend einer versuchsdauer von 31 Monaten. *Naturwissenschaften* 52: 398-406.

55. P Cooper, (2001). Nitrification and denitrification in hybrid constructed wetlands systems. In: Vymazal, J. (ed.), *Transformation of nutrients in Natural and Constructed Wetlands*. Back-huys Publishers, Leiden, The Netherlands pp. 256-270.
56. J Vymazal. (2005) Horizontal sub-surface flow and hybrid constructed wetland systems for wastewater treatment. *Ecol Eng* 25(a): 478–490.
57. A Stefanakis, CS Akratos, VA Tsihrintzis. (2014). *Vertical Flow Constructed Wetlands: Eco-engineering Systems for Wastewater and Sludge Treatment*. Elsevier.
58. RG Wetzel, H Corners. (1979). The role of the littoral zone and detritus in lake metabolism. *Arch Hydrobiol Beih Ergebn Limnol* 13: 145-161.
59. JW Barko, D Gunnison, SR Carpenter. (1991). Sediment interactions with submersed macrophyte growth and community dynamics. *Aquat Bot* 41:41-65.
60. S Peterson, J Teal. (1996). The role of plants in ecologically engineered wastewater treatment systems. *Ecol Eng* 6: 137-148.
61. MA Maine, MC Panigatti, MJ Pizarro. (1998). Role of macrophytes in phosphorus removal in Parana medio wetlands. *Pols Archiw Hydrobiol* 45(1): 23-34.
62. H Brix. (1994b). Function of macrophytes in constructed wetlands. *Water Sci Technol* 29(4): 71-78.
63. BK Sorrell, W Armstrong. (1994). On the difficulties of measuring oxygen release by root systems of wetland plants. *J Ecol* 82: 177 183.
64. MC Panigatti, MA Maine. (2003). Influence of nitrogen species (NH₄ and NO₃) on the dynamics of P in water–sediment–*Salvinia herzogii* systems. *Hydrobiologia* 492: 151–157.
65. RM Gersberg, BV Elkins, SR Lyon, CR Goldman. (1986). Role of aquatic plants in wastewater treatment by artificial wetlands. *Water Res* 20: 363–368
66. HR Hadad, MA Maine, CA Bonetto. (2006). Macrophyte growth in a pilot-scale constructed wetland for industrial wastewater treatment. *Chemosphere* 63(10): 1744–1753.
67. HR Hadad, MA Maine, GS Natale, C Bonetto (2007). The effect of nutrient addition on metal tolerance in *Salvinia herzogii*. *Ecol Eng* 31(2): 122–131.
68. J Vymazal. (2011b). Enhancing ecosystem services on the landscape with created, constructed and restored wetlands. *Ecol Eng* 37: 1–5.
69. J Vymazal, L Kröpfelová. (2008). *Wastewater Treatment in Constructed Wetlands with Horizontal Subsurface Flow*. Springer, Dordrecht, the Netherlands.
70. D Konnerup, T Koottatep, H Brix H. (2009). Treatment of domestic wastewater in tropical, subsurface flow constructed wetlands planted with *Canna* and *Heliconia*. *Ecol Eng* 35: 248-257.

71. F Zurita, J De Anda, MA Belmont. (2009). Treatment of domestic wastewater and production of commercial flowers in vertical and horizontal subsurface-flow constructed wetlands. *Ecol Eng* 35: 861–869
72. Y Zhang, ZH, Chen, Z, Zhang, XY, Zhou, Y Tu. (2011). Ornamental plants in constructed wetlands, en: Aquino J.C. (ed.) *Ornamental plants: Types, cultivation and nutrition*. Nova Sci Publishers. New York. pp. 81-96.
73. C Macci, E Peruzzi, S Doni, R Iannelli, G Masciandaro. (2014). Ornamental plants for micropollutant removal in wetland systems. *Environ Sci Pollut* 22(4): 2406-15.
74. CSC Calheiros, VS Bessa, RBR Mesquita, H Brix, AOSS Rangel, PML Castro. (2015). Constructed wetland with a polyculture of ornamental plants for wastewater treatment at a rural tourism facility. *Ecol Eng* 79: 1-7.
75. JK Cronk, MS Fennessy, (2001). *Wetlands plants: biology and ecology*. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
76. USEPA. (1995). *A Handbook of Constructed Wetlands – Volume 1: General Considerations*, USEPA Region III with USDA, NRCS.
77. K Bahlo, G Wach. (1995). *Naturnahe Abwasserreinigung: Planung und Bau von Pflanzenkläranlagen*. Ökobuch Verlag, Freiburg, Germany.
78. P Munoz, A Drizo, WC Hession. (2006). Flow patterns of dairy wastewater constructed wetlands in a cold climate. *Water Research* 40: 3209–3218.
79. H Brix. (1997). Do macrophytes play a role in constructed treatment wetlands? *Water Sci Techno* 35 (5): 11–17.
80. R Haberl, R Perfler, H Mayer. (1995). Constructed wetlands in Europe. *Water Sci Techno* 32 (3): 305–315.
81. M Sundaravadivel, S Vigneswaran. (2001). Constructed wetlands for wastewater treatment. *Critical Reviews Environ Sci Techno* 31 (4): 351–409.
82. KR Reddy, EM D'Angelo. (1997). Biogeochemical indicators to evaluate pollutant removal efficiency in constructed wetlands. *Water Sci Techno* 35 (5): 1–10.
83. DJ Spieles, WJ Mitsch. (2000). The effects of season and hydrologic and chemical loading on nitrate retention in constructed wetlands: a comparison of low- and high-nutrient riverine systems. *Ecol Eng* 14: 77–91
84. SK Billore, N Singh, HK Ram, JK Sharma, VP Singh, RM Nelson, P Dass. (2001) Treatment of a molasses based distillery effluent in a constructed wetland in central India. *Water Sci Technol* 44(11-12): 441–448.
85. K Sharma, P Singh, S Kumar, S Sharma, R Kumar. (2011). Tolerance of some hardy plant species to biometanated spent wash of distilleries. *Indian J Biotechnol* 10: 97-112.
86. CSC Calheiros, AF Duque. A Moura, IS Henriques, A Correia, AOS Rangel, PML Castro. (2009). Changes in the bacterial community structure in two-stage constructed

- wetlands with different plants for industrial wastewater treatment. *Biores Techno* 100: 3228–3235.
87. CSC Calheiros, AOSS Rangel, PML Castro. (2007). Constructed wetland systems vegetated with different plants applied to the treatment of tannery wastewater. *Water Research* 41: 1790–1798.
 88. CSC Calheiros, AOS Rangel, PML Castro. (2008) Treatment of industrial wastewater with two-stage constructed wetlands planted with *Typha latifolia* and *Phragmites australis*. *Biores Techno* 100 (13): 3205-3213.
 89. P Sohsalam, AJ Engalnde, S Sirianuntapiboon. (2008). Seafood wastewater treatment in constructed wetland: Tropical case. *Biores Techno* 99: 1218-1224.
 90. H Brix, CA Arias, M Del Bubba. (2001). Media selection for sustainable phosphorus removal in subsurface flow constructed wetlands. *Water Sci Techno* 44 (11–12): 47–54.
 91. AI Stefanakis, VA Tsihrintzis. (2012) Effects of loading, resting period, temperature, porous media, vegetation and aeration on performance of pilot-scale vertical flow constructed wetlands. *Chemical Eng J* 181–182: 416–430.
 92. D Xu, J Xu, J Wu, A Muhammad. (2006). Studies on the phosphorus sorption capacity of substrates used in constructed wetland systems. *Chemosphere* 63: 344–352.
 93. C Vohla, M Kořiv, HJ Bavor, F Chazarenc, Ü Mander. (2011). Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands – A review. *Ecol Eng* 37: 70–89.
 94. A Albuquerque, J Oliveira, S Semitela, L Amaral. (2009). Influence of bed media characteristics on ammonia and nitrate removal in shallow horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Bioresour Technol* 100: 6269–6277
 95. A Białowiec, W Janczukowicz, PF Randerson. (2011). Nitrogen removal from wastewater in vertical flow constructed wetlands containing LWA/gravel layers and reed vegetation. *Ecol Eng* 37 (6): 897–902
 96. TR Headley, CC Tanner. (2012). Constructed Wetlands with floating emergent macrophytes: na innovative stormwater treatment technology. *Critical Reviews in Environ Sci Techno* 42: 2261–2310.
 97. N Fonder, T Headley. (2013). The taxonomy of treatment wetlands: a proposed classification and nomenclature system. *Ecol Eng* 51: 203-211.
 98. J Vymazal. (2013). The use of hybrid constructed wetlands for wastewater treatment with special attention to nitrogen removal: a review of a recent development. *Water Res* 47 (a): 4795-4811.
 99. M Rossmann, AT Matos, EC Abreu, FF Silva, AC Borges. (2013). Effect of influent aeration on removal of organic matter from coffee processing wastewater in constructed wetlands. *J Environ Manag* 128: 912-919.

100. D Sukumaran. (2013). Phytoremediation of heavy metals from industrial effluent using constructed wetland technology. *Appl Ecol Environ Sci* 1: 92-97.
101. P Verlicchi, E Zambello. (2014). How efficient are constructed wetlands in removing pharmaceuticals from untreated and treated urbanwastewaters? A review. *Sci Total Environ* 470: 1281-1306.
102. G Imfeld, M Braeckevelt, P Kuschik, HH Richnow. (2009). Monitoring and assessing processes of organic chemicals removal in constructed wetlands. *Chemosphere* 74: 349–362.
103. J Vymazal, L Kropfelova. (2009). Removal of organics in constructed wetlands with horizontal sub-surface flow: A review of the field experience. *Sci Total Environ* 407: 3911-3922.
104. SX Zhu, HL Ge, Y Ge, HQ Cao, D Liu, J Chang, CB Zhang, BJ Gu, SX Chang. (2010). Effects of plant diversity on biomass production and substrate nitrogen in a subsurface vertical flow constructed wetland. *Ecol Eng* 36: 1307–1313.
105. KR Reddy, RH Kadlec, E Flaig, PM Gale. (1999). Phosphorus retention in streams and wetlands: a review. *Critical Reviews in Environ Sci Techno* 29 (1): 83–146.
106. PJ Sturman, OR Stein, J Vymazal, L Kropfelova. (2008). Sulfur Cycling in Constructed Wetlands. *Wastewater Treatment, Plant Dynamics and Management in Constructed and Natural Wetlands*. Springer, pp. 329-344.
107. S Wu, P Kuschik, A Wiessner, J Müller, RAB Saad, R Dong. (2013). Sulphur transformations in constructed wetlands for wastewater treatment: a review. *Ecol Eng* 52: 278-289.
108. MA Maine, N Suñé, HR Hadad, GC Sánchez, C Bonetto. (2007). Removal efficiency of a constructed wetland for wastewater treatment according to vegetation dominance. *Chemosphere* 68: 1105–1113.
109. L Marchand, M Mench, DL Jacob, ML Otte. (2010). Metal and metalloid removal in constructed wetlands, with emphasis on the importance of plants and standardized measurements: A review. *Environ Pollution* 158: 3447–3461.
110. JL Faulwetter, V Gagnon, C Sundberg, F Chazarenc, MD Burr, J Brisson, AK Camper, OR Stein. (2009). Microbial processes influencing performance of treatment wetlands: A review. *Ecol Eng* 35: 987–1004.
111. M Bhatia, D Goyal. (2014). Analyzing remediation potential of wastewater through wetland plants: a review. *Environ. Prog. Sustain. Energy* 33 (1): 9-27.
112. O Shelef, A Gross, S Rachmilevitch. (2013). Role of plants in a constructed wetland: current and new perspectives. *Water* 5: 405-419.
113. DPL Rousseau, PA Vanrolleghem, N De Pauw. (2004). Constructed wetlands in Flanders: a performance analysis. *Ecol Eng* 23(a): 151–163.

114. G Langergraber. (2008). Modeling of processes in subsurface flow constructed wetlands: a review. *Vadose Zone J* 7: 830–842.
115. L Huang, X Gao, J Guo, X Ma, M Liu. (2013). A review on the mechanism and affecting factors of nitrous oxide emission in constructed wetlands. *Environ Earth Sci* 68: 1-10.
116. Ü Mander, G Dotro, Y Ebie, S Towprayoon, C Chiemchaisri, SF Nogueira, B Jamsranjav, K Kasak, J, Truu, J Tournebize. (2014). Greenhouse gas emission in constructed wetlands for wastewater treatment: a review. *Ecol Eng* 66: 19-35.
117. A Babatunde, Y Zhao, M O'Neill, B O'Sullivan. (2008). Constructed wetlands for environmental pollution control: a review of developments, research and practice in Ireland. *Environ Int.* 34: 116-126.
118. D Zhang, RM, Gersberg, TS Keat (2009). Constructed wetlands in China. *Ecol Eng* 35: 1367-1378.
119. HR Hadad, MA Maine. (2007). Phosphorous amount in floating and rooted macrophytes growing in wetlands from the Middle Paraná River floodplain (Argentina). *Ecol Eng* 31(4): 251-258.
120. HR Hadad, MM Mufarrije, M Pincioli, GA Di Luca, MA Maine. (2010). Morphological response of *Typha domingensis* to an industrial effluent containing heavy metals in a constructed wetland. *Arch Environ Contam Toxicol* 58(3): 666- 675
121. Maine, N Suñe, HR Hadad, GC Sánchez, C Bonetto. (2006). Nutrient and metal removal in a constructed wetland for waste-water treatment from a metallurgic industry. *Ecol Eng* 26: 341-347.
122. J Higgins, A Lugowski. (1996). The use of a natural forested wetland for landfill leachate polishing in a cold climate. Presented at the Constructed Wetlands in *Cold Climates: Design, Operation, Performance Symposium*; The Friends of St. George: Niagara-on-the-lake, Ontario, Canada.
123. MJ La Forge. (1997). Attenuation of landfill leachate by a natural marshland system. *Proceedings of a Leachate Wetlands Conference*; Romulus, Michigan.
124. A Birkbeck, D Reil, R Hunter. (1990). Application of natural and engineered wetlands for treatment of low-strength leachate. In: *Constructed Wetlands in Water Pollution Control*, Cooper P.F., Findlater B.C. (eds.) Pergamon Press: Oxford, United Kingdom, pp. 411-418
125. H Robinson. (1990). Leachate treatment to surface water tandars using bed polishing. *The Use of Macrophytes in Water Pollution Control Newsletter* 3: 32.
126. DH Mackie, DA Murphy. (1992). Using wetlands to control stormwater runoff from a municipal landfill: One facet of a comprehensive environmental strategy. Paper presented at the *65th Annual Water Environment Federation Conference*, 20-24

- September 1992, New Orleans, Louisiana; Water Environment Federation: Alexandria, Virginia, pp. 139-148.
127. CD Martin, GA Moshiri. (1994). Nutrient reduction in an in-series constructed wetland system treating landfill leachate. *Wat Sci Techno* 29(4): 267-272.
128. HD Robinson, MJ Barr, A Morag. (1993). Using Reed Bed Systems to Treat Landfill Leachate. In: *Waste Management Proceedings*, Inst Water Env Manage, April 1993, IWEM, UK.
129. H Brix. (1993). Chapter 2 - Wastewater treatment in constructed wetlands: system design, removal processes and treatment performance. *Constructed Wetlands for Water Quality Improvement*. Lewis Pub. USA.
130. CH Pendleton, JWF Morris, H Goldmund, LR Rozema, M Mallamo, SL Agricola. (2005). Leachate treatment using vertical subsurface flow wetland system-findings from two pilot studies. In: Cossu, R., Stegmann, R. (Eds.), *Proceedings of the 10th International Waste Management and Landfill Symposium*. Environmental Sanitary Engineering Centre, Sardinia, Italy, 727–728.
131. E Lesage, DPL Rousseau, E Meers, FMG Tack, N De Pauw. (2007). Accumulation of metals in a horizontal subsurface flow constructed wetland treating domestic wastewater in Flander, Belgium. *Sci Total Environ* 380: 102-115.
132. M Öövel, A Tooming, T Muring, Ü Mander. (2007). Schoolhouse wastewater purification in a LWA-filled hybrid constructed wetland in Estonia. *Ecol Eng* 29: 17–26.
133. S Abidi, H, Kallali, N Jedidi, O Bouzaiane, A Hassen. (2009). Comparative pilot study of the performances of two constructed wetland wastewater treatment hybrid systems. *Desalination* 246: 370–377.
134. C Keffala, A Ghrabi. (2005). Nitrogen and bacterial removal in constructed wetlands treating domestic waste water. *Desalination* 185: 383–389.
135. S Kouki, F M'hiri, N Saidi, S Belaïd, A Hassen. (2009). Performances of a constructed wetland treating domestic wastewaters during a macrophytes life cycle. *Desalination* 246: 452-467
136. JA Herrera Melia, AJ Martín Rodríguez, J Arana, O Gonzales Dias, JJ Gonzales Henríquez. (2010). Hybrid constructed wetlands for wastewater treatment and reuse in the Canary Islands. *Ecol Eng* 36: 891-899
137. L Vera, G Martel, M Marquez. (2010). First year performance of a new constructed wetland on the island of Gran Canaria: a case study. In: Masi, F., Nivala, J. (Eds.), *Proceedings of the 12th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control*. *Intal Water Association*, pp. 1037-1044

138. S Lavrova, B Koumanova. (2010). Influence of recirculation in a lab-scale vertical flow constructed wetland on the treatment efficiency of landfill leachate. *Biores Techno* 101(6): 1756–1761.
139. E Wojciechowska. (2017). Potential and limits of landfill leachate treatment in a multi-stage subsurface flow constructed wetland. Evaluation of organics and nitrogen removal. *Biores Techno* 236: 146–154.
140. E Wojciechowska, M Gajewska, H Obarska-Pempkowiak. (2010). Treatment of Landfill Leachate by Constructed Wetlands: *Three Case Studies*. *Polish J Environ* 19: 643-650.
141. A Snow, AE Ghaly, R Cote. (2008) Treatment of stormwater runoff and landfill leachates using a surface flow constructed wetland. *American J Environ Scis* 4: 164–172.
142. MZ Justin, M Zupančič, (2009). Combined purification and reuse of landfill leachate by constructed wetland and irrigation of grass and willows. *Desalination* 246(1–3): 157–168.
143. L Yang, KY Tsai. (2011). Treatment of landfill leachate with high levels of ammonia by constructed wetlands systems. *J of Environ Sci and Health Part A Toxic/Hazardous Substances & Environ Engineering* 46(7): 736-41.
144. R De Groot, M Stuip, M Finlayson, N Davidson, (2006). Valuing wetlands: Guidance for valuing the benefits derived from wetlands ecosystem services. *Ramsar Technical Repor No. 3, CBD Technical Series No 27*. Ramsar Convention Scretariat, Gland, Switzerland.
145. J Nivala, MB Hoos, C Cross, S Wallace, G Parkin. (2007). Treatment of landfill leachate using an aerated, horizontal subsurface-flow constructed wetland. *Sci Tot Environ* 380 (1–3): 19–27.
146. V Sawaitayothin, C Polprasert. (2007). Nitrogen mass balance and microbial analysis of constructed wetlands treating municipal landfill leachate. *Biores Technol* 98: 565-570.
147. C Chiemchaisri, W Chiemchaisri, J Junsod, S Threedeach, PN Wicranarachchi. (2009). Leachate treatment and greenhouse gas emission in subsurface horizontal flow constructed wetlands. *Biores techno* 100: 3808-3814.
148. J Vymazal. (2009). The use of constructed wetlands with horizontal sub-surface flow for various types of wastewater. *Ecol Eng* 35: 1-17.
149. MJ Dimitri. (1977). Enciclopedia argentina de agricultura y jardinería. Descripción de las plantas cultivadas. Tomo I. Primer volumen. Ed. ACME, 3 era. ed. Bs. As. 1161 p.
150. MJ Dimitri. (1979). Enciclopedia argentina de agricultura y jardinería. Descripción de las plantas cultivadas. Tomo I. Segundo volumen. Ed. ACME, 3 era. ed. Bs. As. 651 p.
151. APHA. (2012) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22nd ed.

152. J Murphy, J Riley. (1962). A modified single solution method for determination of phosphate in natural waters. *Anal Chem Acta* 27: 31-36.
153. USEPA, 1994. Method 2002: Sample preparation procedure for spectrochemical determination of total recoverable elements. Rev. 2.8. United States Environmental Protection Agency, Washington D.C., USA.
154. R Hunt. (1978). *Studies in Biology* N° 96. Edward Arnold Ltd.Lond.: 12-16.
155. DF Westlake. (1974). Macrophytes. En: R.A. Vollenweider (Ed.), *A Manual on Methods for Measuring Primary Production in Aquatic Environments*, IBP Handbook N° 12, 2nd ed., International Biological Programme, Blackwell Scientific Publications, Oxford, pp. 32-42. .
156. R Walpole, R Myers, S Myers. (1999). *Probabilidad y estadística para ingenieros*. 6ª. ed. Prentice Hall Hispanoamericana. México. 752 p.
157. C Pérez. (1998). *Métodos estadísticos con Statgraphics*. RA-MA. Madrid. 705 p.
158. J Fan, S Liang, B Zhang, J Zhang. (2013). Enhanced organics and nitrogen removal in batch-operated vertical flow constructed wetlands by combination of inter- mittent aeration and step feeding strategy. *Environ Sci Pollut Res*. 20 (a): 2448-2455.
159. A Yalcuk, A Ugurlu. (2009). Comparison of horizontal and vertical constructed wetland systems for landfill leachate treatment. *Biores Techno* 100: 2521-2526.
160. CO Akinbile, MS Yusoff, AZ Ahmad Zuki. (2012). Landfill leachate treatment using sub-surface flow constructed wetland by *Cyperus haspan*. *Waste Manag* 32(7): 1387–1393.
161. TG Bulc. (2006). Long term performance of a constructed wetland for landfill leachate treatment. *Ecol Eng*. 26(4): 365–374.
162. GB Reddy, DA Forbes, R Phillips, JS Cyrus, J Porter. (2013). Demonstration of technology to treat swine waste using geotextile bag, zeolite bed and constructed wetland. *Ecol Eng* 57: 353–360.
163. E Clarke, AH Baldwin. (2002). Responses of wetland plants to ammonia and water level. *Ecol Eng* 18(3): 257–264.
164. E Wojciechowska, M Gajewska, A Ostojki. (2016). Reliability of nitrogen removal processes in multistage treatment wetlands receiving high-strength wastewater. *Ecol Eng* 98: 365–371.
165. A Mietto, M Politeo, S Breschigliaro, M Borin. (2015). Temperature influence on nitrogen removal in a hybrid constructed wetland system in Northern Italy. *Ecol Eng*, 75, 291–302.
166. SV Jogersen. (2009). *Applications of Ecological Engineering*. 1st Edition, 25yh of July 2009, 380p.

167. C Lee, TD Fletcher, G Sun. (2009). Review Nitrogen removal in constructed wetland systems. *Engineering. Life Sci* 9 (1): 11–22.
168. E Butterworth, G Dotro, M Jones, A Richards, P Onunkwo, Y Narroway, B Jefferson. (2013). Effect of artificial aeration on tertiary nitrification in a full-scale subsurface horizontal flow constructed wetland. *Ecol Eng* 54: 236–244.
169. P Molle, R Lombard Latune, C Riegel, G Lacombe, D Esser, L Mangeot. (2015). French vertical-flow constructed wetland design: Adaptations for tropical climates. *Water Sci Techno* 71(10): 1516–1523.
170. M Liu, S Wu, L Chen, R Dong. (2014). How substrate influences nitrogen transformations in tidal flow constructed wetlands treating high ammonium wastewater? *Ecol Eng* 73: 478–486.
171. GC Sánchez, MA Maine, HR Hadad, SE Caffaratti, MC Pedro, G Di Luca, MM Mufarrege, NE Camaño Silvestrini. (2015). Ammonium removal from a fertilizer factory wastewater. 6th International Symposium on Wetland Pollutant Dynamics and Control. *6th International Symposium on Wetland Pollutant Dynamics and Control. Constructed Wetland Association. WETPOL. York, Reino Unido, Junio 2015.*
172. MA Maine, GC Sanchez, HR Hadad, S Cafarrati, M Del Pedro, G Di Luca, MM Mufarrege, NE Camaño Silvestrini. (2017). Experimental hybrid wetlands constructed for Ammonium Removal from a Fertilizer Factory Wastewater. *The 7th International Symposium for Wetland Pollutant Dynamics and Control (WETPOL). Montana, EE UU, 21-25 Agosto, 2017.*
173. F Zurita, JR White. (2014). Comparative study of three two-stage hybrid ecological wastewater treatment systems for producing high nutrient, reclaimed water for irrigation reuse in developing countries. *Water (Switzerland)* 6(2): 213–228.
174. L Shi, BZ Wang, XD Cao, J Wang, ZH Lei, ZR Wang, et al., (2004). Performance of a subsurface-flow constructed wetland in Southern China. *J Environ Sci* 16 (3): 476–481.
175. JJ Chang, SQ Wu, YD Dai, W Liang, ZB Wu. (2012). Treatment performance of integrated vertical-flow constructed wetland plots for domestic wastewater. *Ecol Eng* 44: 152–159.
176. CA Prochaska, AI Zouboulis, KM Eskridge. (2007) Performance of pilot-scale vertical-flow constructed wetlands, as affected by season, substrate, hydraulic load and frequency of application of simulated urban sewage. *Ecol Eng* 31(1):57–66.
177. A Almeida, F Carvalho, MJ Imaginário, I Castanheira, AR Prazeres, C Ribeiro. (2017). Nitrate removal in vertical flow constructed wetland planted with *Vetiveria zizanioides*: Effect of hydraulic load. *Ecol Eng* 99:535-542.
178. E Giraldo, E Zarate E. (2000) Development of a conceptual model for vertical flow wetland metabolism. *Water Sci Techno* 44(11–12):273–280

179. RW Crites, EJ Middlebrooks, SC Reed. (2006) *Natural Wastewater Treatment Systems*. Boca Raton, Florida: CRC Press.
180. RH Kadlec, KR Reddy. (2001). Temperature effects in treatment wetlands. *Water Environ Res* 73(5):543–557.
181. G De Feo. (2007). Performance of vegetated and non-vegetated vertical flow reed beds in the treatment of diluted leachate. *J Environ Sci Health Part (A)* 42: 1013–1020.
182. G Sun, KR Gray, AJ Biddlestone, SJ Allen, DJ Cooper. (2003). Effect of effluent recirculation on the performance of a reed bed system treating agricultural wastewater. *Process Biochem* 39: 351–357.
183. S Wu, M Lei, Q Lu, L Guo, R Dong. (2016). Treatment of pig manure liquid digestate in horizontal flow constructed wetlands: Effect of aeration. *Eng Life Sci* 16(3): 263–271.
184. M Milani, A Toscano. (2013). Evapotranspiration from pilot-scale constructed wetlands planted with *Phragmites australis* in a Mediterranean. *J of Environ Sci and Health Part A: Toxic / Hazardous Substances and Environmental Engineering*, (October 2014).
185. M Belmont, C Metcalfe. (2003). Feasibility of using ornamental plants (*Zantedeschia aethiopica*) in subsurface flow treatment wetlands to remove nitrogen, chemical oxygen demand and nonylphenoethoxylate surfactants—a laboratory-scale study. *Ecol Eng* 21: 233-247.
186. H Brix, T Koottatep, O Fryd, GH Laugesen. (2011). The flower and the butterfly constructed wetland system at Koh Phi Phi – system design and lessons learned during implementation and operation. *Ecol Eng* 37: 729-735.
187. DL Baun, TH Christensen. (2004). Speciation of heavy metals in landfill leachate: a review. *Waste Manag Res* 22 (1): 3–23,
188. P Kjeldsen, MA Barlaz, AP Rooker, A Baun, A Ledin, TH Christensen. (2002). Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. *Crit. Rev. Environ Sci Technol* 32 (4): 297–336
189. A Arivoli, R. Mohanraj, R. Seenivasan. (2015). Application of vertical flow constructed wetland in treatment of heavy metals from pulp and paper industry wastewater. *Environ Sci Pollut Res* 22(17):13336-43
190. A Dan, M Oka, Y Fujii, S Soda, T Ishigaki, T Machimura, M Ike. (2017). Science of the Total Environment Removal of heavy metals from synthetic landfill leachate in lab-scale vertical flow constructed wetlands. *Sci of the Tot Environ*.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.112>.
191. MA Maine, NL Suñé, SC Lager. (2004). Chromium bioaccumulation: comparison of the capacity of two floating aquatic macrophytes. *Water Res* 38: 1494-1501.

192. MM Mufarrege, GA Di Luca, HR Hadad, MA Maine. (2015). *Typha domingensis* ability to accumulate and tolerate high concentrations of Cr, Ni and Zn. *Environ. Sci Pollut Res* 22: 286–292.
193. MM Mufarrege, GA Di Luca, HR Hadad, MA Maine. (2012). *Typha domingensis* ability to accumulate and tolerate high concentrations of Cr, Ni, Zn and P, in: Proceedings of 13th International Conference Wetland Systems for Water Pollution Control. IWA-Murdoch University. Perth, Western Australia, November 25-29 (2) pp.38-46.
194. HR Hadad, MA Maine, MM Mufarrege, MV Del Sastre, GA Di Luca. (2011). Bioaccumulation kinetics and toxic effects of Cr, Ni and Zn on *Eichhornia crassipes*. *Journal of Hazardous Materials* 190(1–3): 1016–1022.
195. MM Mufarrege, HR Hadad, MA Maine. (2010). Response of *Pistia stratiotes* to heavy metals (Cr, Ni, and Zn) and phosphorous. *Arch. Environ. Cont. Toxicol.* 58(1), 53-61.
196. S Nilratnisakorn, P Thiravetyan, W Nakbanpote. (2007). Synthetic reactive dye wastewater treatment by narrow-leaved cattails (*Typha angustifolia* Linn.): effects of dye, salinity and metals. *Sci Tot Environ* 384: 67–76;
197. MM Mufarrege, HR Hadad, GA Di Luca, MA Maine. (2014). The ability of *Typha domingensis* to accumulate and tolerate high concentrations of Cr, Ni, and Zn. *Environ Sci and Pollution Res* 22(1): 286–292.
198. HR Hadad, MM Mufarrege, GA Di Luca, MA Maine. (2018). Long-term study of Cr, Ni, Zn, and P distribution in *Typha domingensis* growing in a constructed wetland. *Environ Sci and Pol Res* 25(18): 18130-18137.
199. C Caldelas, JL Araus, A Febrer, J Bort. (2012). Accumulation and toxic effects of chromium and zinc in *Iris pseudacorus* L. *Acta Physiol Plant*; 34: 1217–1228.
200. P Marschner. (2012). Marschner's mineral nutrition of higher plants. 3rd. ed. Elsevier. Australia. 672 pp.
201. MA Maine, HR Hadad, G Sánchez, S Caffaratti, MC Pedro. (2016). Kinetics of Cr(III) and Cr(VI) removal from water by two floating macrophytes. *International Journal of Phytoremediation*. Taylor y Francis Ed. London Vol 18, (3): 261-268
202. EJ Fitzgerald, JM Caffrey, ST Nesaratnam, P McLoughlin. (2003). Copper and lead concentration in salt marsh plants on the Suir Estuary, Ireland. *Environ Pollut* 123: 67–74.
203. A Kabata-Pendias, H Pendias. (2011). Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Florida.
204. DJ Matthews, BM Moran, PF McCabe, ML Otte. (2004). Zinc tolerance, uptake, accumulation and distribution in plants and protoplasts of five European population of the wetland grass *Glyceria fluitans*. *Aquat Bot* 80: 39–52.

205. DE Salt, U Kramer. (1999). Mechanisms of metal hyperaccumulation in plants. In: Raskin, I., Ensley, B.D. (Eds.), *Phytoremediation of Toxic Metals: Using Plants to Clean-up the Environment*. John Wiley and Sons, New York, pp. 231–246.
206. RA Skeffington, PR Cegrí, PJ., Peterson. (1976). Chromium uptake and transport in barley seedling (*Hordeum vulgare* L.). *Planta* 132, 209–214.
207. N Suñe, G Sánchez, S Caffaratti, MA Maine. (2007). Cadmium and chromium removal kinetics from solution by two aquatic macrophytes. *Environ Poll* 145(2): 467-473.
208. V Dushenkov, PBA Nanda, N Kumar, H Motto, I Raskin. (1995). Rhizofiltration: the use of plants to remove heavy metals from aqueous streams. *Environ Sci Technol* 29: 1239–1245.
209. I Bonilla. (2008). Introducción a la nutrición mineral de las plantas. Los elementos minerales. In: Azcón-Bieto, J., Talón, M. (Eds.), *Fundamentos de Fisiología Vegetal*. McGraw Hill-Ube, Madrid, pp. 103–121., 2008
210. MA Maine, HR Hadad, GC Sánchez, GA Di Luca, MM Mufarrege, SE Caffaratti, MC Pedro. (2016). Long-term performance of two free-water surface wetlands for metallurgical effluent treatment. *Ecol Eng* 98: 372–377.
211. HR Hadad, MA Maine, M Pincioli, MM Mufarrege. (2009). Nickel and phosphorous sorption efficiencies, tissue accumulation kinetics and morphological effects on *Eichhornia crassipes*. *Ecotoxicology* 18(5): 504-513.
212. B Clothier, S Green. (1997). Roots: the big movers of water and chemical in soil. *Soil Sci* 162: 534–543.
213. B Sundby, M Caetano, C Vale, C Gobeil, G Luther, D Nuzzio. (2005). Root- induced cycling of lead in salt marsh sediments. *Environ Sci Technol* 39: 2080–2086.
214. W Armstrong. (1967). The oxidizing activity of roots in the waterlogged soils. *Plant Physiol* 20: 920–926.
215. BK Sorrell, PL Boon. (1992). Biogeochemistry of billabong sediments. II. Seasonal variations in methane production. *Freshwater Biol* 27: 435-445.
216. MNV Prasad, HMO Freitas. (2003). Metal hyperaccumulation in plants - biodiversity prospecting for phytoremediation technology. *Electron J Biotechnol* 6: 285–321.
217. S Wahl, P, Ryser, PJ Edwards. (2001). Phenotypic plasticity of grass root anatomy in response to light intensity and nutrient supply. *Ann Bot* 88: 1071–1078.
218. M Borin, M Politeo, G De Stefani. (2013). Performance of a hybrid constructed wetland treating piggery wastewater. *Ecol Eng* 51: 229–236.
219. S Lévesque, E Demers, J Brisson, Y Comeau. (2017). Treatment of a mixed wood preservative leachate by a hybrid constructed wetland and a willow planted filter. *Water Sci Technol* 76(1-2): 164-171.

220. J Choi, FK Geronimo, M Manequiz-Redillas, MJ Kang, LH Kim. (2014). Evaluation of a hybrid constructed wetland system for treating urban stormwater runoff. *Desali and Wat Treat* 53: 3104 – 3110.
221. J Choi, M Manequiz-Redillas, J Hong, LH Kim. (2016). Development of a hybrid constructed wetland system for treating stormwater runoff from road. *Desali and Wat Treat* 63: 397 – 403.

ANEXO I

13.1. Análisis Cualitativo del Lixiviado estudiado por ICP-masas:

Estimación de concentración en mg/L					
Ag	Al	As	Au	B	Ba
< 0.01	1,5+	< 0.02	< 0.02	2,2	0,4
Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co
< 0.1	< 0.09	19,4	< 0.002	< 0.04	0,04
Cr	Cs	Cu	Dy	Er	Eu
0,22	< 5.0	0,04	< 0.01	0,52	< 0.1
Fe	Ga	Gd	Ge	Hf	Hg
1,0	< 0.03	< 0.01	< 0.07	< 0.02	< 0.1
Ho	I	In	Ir	K	La
< 0.01	1,36	< 0.08	< 0.11	199	< 0.01
Li	Lu	Mg	Mn	Mo	Na
0,08	< 0.1	44	0,26	< 0.02	1460
Nb	Nd	Ni	Os	P	Pb
0,04	< 0.02	0,14	< 0.16	7,1	< 0.06
Pd	Pr	Pt	Rb	Re	Rh
< 0.03	< 0.03	< 0.06	< 13	< 0.02	< 0.05
Ru	S	Sb	Sc	Se	Si
< 0.02	32	< 0.09	< 0.1	< 0.18	26
Sm	Sn	Sr	Ta	Tb	Te
< 0.02	0,14	0,32	< 0.03	< 0.01	< 0.14
Th	Ti	Tl	Tm	U	V
0,74	0,12	< 0.10	< 0.01	< 0.15	0,02
W	Y	Yb	Zn	Zr	
< 0.05	< 0.1	< 0.1	0,11	0,02	