

## RETENCIÓN DE ARSÉNICO EN HUMEDALES CONSTRUIDOS CON *Eleocharis macrostachya* Y *Schoenoplectus americanus*

María Cecilia VALLES-ARAGÓN y María Teresa ALARCÓN-HERRERA\*

Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C., Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua C.P. 31109, Chihuahua, Chih. México

\*Autora responsable; teresa.alarcon@cimav.edu.mx

(Recibido julio 2013, aceptado marzo 2014)

Palabras clave: agua, tratamiento, rizofiltración, macrófitas, balance de masa

### RESUMEN

El arsénico puede ser removido del agua por rizofiltración usando plantas macrófitas que tienen fenotipos de acumulación de arsénico. El objetivo de este estudio fue investigar el comportamiento de *Eleocharis macrostachya* y *Schoenoplectus americanus* en humedales construidos de flujo subsuperficial, así como analizar el balance de masa de retención de arsénico en el sistema. Los experimentos se realizaron en prototipos de humedales construidos. Uno plantado con *E. macrostachya* (HA), otro plantado con *S. americanus* (HB) y un tercero sin plantar (HC). Las muestras de agua fueron tomadas a la entrada y salida de los humedales durante 343 días de prueba. Al final del experimento, las plantas y el suelo (arena limosa) de cada prototipo se dividieron en tres segmentos iguales (entrada, medio y salida) y se analizaron para determinar el contenido de arsénico retenido en el sistema. Los resultados revelaron que los humedales plantados tienen una capacidad de retención de arsénico (76 % HA, 69 % HB) muy superior al no plantado (32 % HC, sin plantas). El balance de masa de arsénico en los humedales plantados reveló que la mayor cantidad del arsénico se depositó en el medio o sustrato (73 % en HA y 66 % en HB). Aproximadamente un 1 % fue absorbido por las raíces de las plantas el 24 y 31 % del arsénico total salió en el efluente. El prototipo con *E. macrostachya* retuvo 7 % más de arsénico que el plantado con *S. americanus*. Ambas unidades, tuvieron una eficiencia de retención del doble que la del prototipo sin plantas, confirmando con ello, la importancia de las plantas en la operación de los humedales construidos.

Key words: water, rhizofiltration, macrophytes, mass balance

### ABSTRACT

Arsenic can be removed from water via rhizofiltration using macrophytes that have arsenic accumulation phenotypes. The aim of this study was to investigate the performance of *Eleocharis macrostachya* and *Schoenoplectus americanus* in subsurface constructed wetland, as well as the system arsenic mass retention. Experiments were carried out in constructed wetland prototypes, two planted, one with *E. macrostachya* (HA) another with *S. americanus* (HB) and one without plants (HC). Samples of water were taken at the inlet and outlet of the wetlands during the 343 days test period. At the end of the

experiment, plants and soil (silty-sand) from each prototype were divided in three equal segments (entrance, middle and exit) and analyzed for their arsenic content. Results revealed that the planted wetlands have a higher arsenic mass retention capacity (76 % HA 69 % HB of the total arsenic inflow) than prototypes without plants (32 % HC). Arsenic mass balance in the planted wetlands revealed that 73 % HA and 66 % HB of the total inflowing arsenic was retained in the soil bed. Nearly 1 % was absorbed in the plant roots, 24 % in HA and 31 % in HB was flushed as outflow, and the fate of the remaining 2 % is unknown. The prototype with *E. macrostachya* retained 7 % more arsenic than the one with *S. americanus*, although both performed much better than the prototype without plants. This confirms the importance of plants in the operation of constructed wetlands.

## INTRODUCCIÓN

El arsénico es un elemento no esencial para el desarrollo de los seres humanos, por lo que se considera un elemento potencialmente tóxico de alta prioridad. Su presencia en suelos y agua es frecuente debido a diferentes actividades humanas y fuentes geogénicas (Bauer *et al.* 2008). En México, el arsénico ha sido detectado en varias fuentes de agua potable. Chihuahua, localizado en una zona semiárida al norte de México, es una de las zonas más afectadas por su presencia de manera natural en agua subterránea (Olmos-Márquez *et al.* 2012).

Existen tecnologías convencionales para remover arsénico del agua pero su aplicación es muy limitada en áreas rurales de México ya que requieren de personal capacitado y tienen altos costos de operación y mantenimiento. Por esto se hace necesaria la consideración de tecnologías simples, eficientes y de bajo costo, socialmente aceptadas por la población, para la remoción *in situ* de este contaminante (Litter *et al.* 2010).

Los humedales construidos son sistemas pasivos de tratamiento constituidos por lagunas o canales poco profundos (menos de 1.0 m) plantados con macrófitas acuáticas y en los que los procesos de depuración son ejecutados simultáneamente por componentes físicos, químicos y biológicos (García y Corzo 2008).

Algunos macrófitas tienen fenotipos de acumulación para uno o varios metales (Bauer *et al.* 2008). Las plantas *Zantedeschia aethiopica* y *Anemopsis californica* han sido reportadas como eficientes para la remoción de arsénico del agua de consumo humano, utilizando humedales construidos de flujo subsuperficial alimentados en procesos discontinuos (por lotes) (Zurita *et al.* 2012).

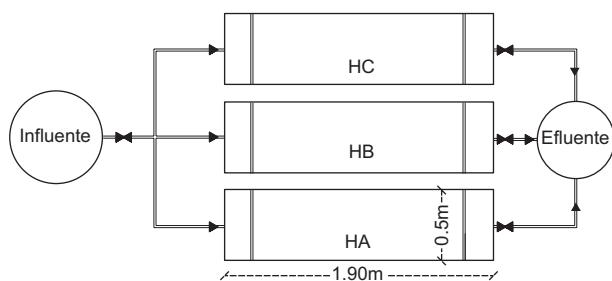
Considerando estudios previos realizados en Centro de Investigación en Materiales Avanzados, a nivel de laboratorio, invernadero y en macetas, que reportaron como eficientes para remover arsénico a las

especies *Eleocharis macrostachya* y *Schoenoplectus americanus* (Flores-Tavizón *et al.* 2003, Olmos-Márquez *et al.* 2012). Considerando lo anterior se planteó como objetivo de esta investigación evaluar comparativamente el comportamiento de las especies *Eleocharis macrostachya* y *Schoenoplectus americanus* como plantas fitorremediadoras de agua con altas concentraciones de arsénico en un sistema de humedales construidos con flujo sumergido operado en forma continua.

## METODOLOGÍA

### Prototipos

El estudio se realizó de forma simultánea con tres prototipos de humedales construidos de acrílico (largo: 1.5 m, ancho: 0.5 m, alto: 0.5 m, pendiente 2.5 %), ubicados en el interior de un invernadero (**Fig. 1**). Los prototipos fueron llenados uniformemente con 300 kg de arena limosa ( $\rho = 1.4 \text{ g/cm}^3$ , porosidad: 38 %, conductividad hidráulica: 18.53 cm/h). Se utilizó grava gruesa de (2.5-4.0 cm) en la entrada y salida (espesor: 10 cm) para una distribución uniforme del agua. Para tener las condiciones de flujo sumergido, el nivel del agua se ajustó a 5 cm por debajo de la superficie de la cama de arena (**Fig. 2**). Dos prototipos fueron plantados, uno con *E. macrostachya*, otro



**Fig. 1.** Sistema de prototipos de humedales construidos

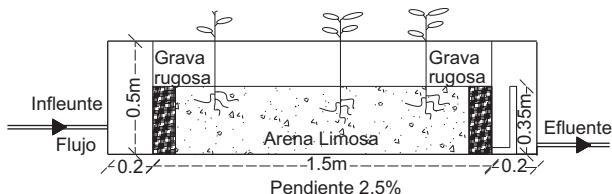


Fig. 2. Prototipos de humedales construidos, flujo sumergido

con *S. americanus* (HA y HB) y otro permaneció sin plantas, funcionando como testigo (HC) (Fig. 1).

### Características del medio granular

El medio granular fue de arena limosa con un tamaño de partícula entre 0.05-2.0 mm. Compuesto en su mayoría de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y en menor medida feldespatos como ortoclasa ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), albita ( $\text{Na-AlSi}_3\text{O}_8$ ), montmorillonita  $[(\text{MgO})(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)(\text{H}_2\text{O})]$  y stellerita  $[\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36}(14\text{H}_2\text{O})]$ .

### Plantas

Las plantas de *E. macrostachya* y *S. americanus* fueron recolectadas a 53 km de la ciudad de Chihuahua ( $28^{\circ}35'05''\text{N}$ ,  $105^{\circ}34'22''\text{O}$ ). Se limpian y trasplantaron en arena, permitiéndoles estabilizarse por tres meses en ese medio dentro de un invernadero, agregándoles nutrientes para su recuperación. En el prototipo HA se plantaron 27 grupos de individuos de la planta *E. macrostachya*, en HB se plantaron de igual manera 27 grupos de individuos de la planta *S. americanus*; ambos de manera uniforme en todo el humedal logrando una densidad de 43 plantas/ $\text{m}^2$ .

### Preparación del agua sintética

El sistema de prototipos de humedales construidos (HA, HB, HC) se operó en paralelo durante 343 días (Fig. 1), alimentándolos con agua sintética, preparada con agua de pozo adicionada de arsenito de sodio ( $\text{NaAsO}_2$ ) para tener una concentración de arsénico de  $90.66 \pm 14.95 \mu\text{g/L}$ , con un tiempo de retención hidráulico teórico de 2 días.

### Determinación analítica de la concentración de arsénico

Se tomaron muestras de agua cada semana a la entrada y salida de los prototipos, las que fueron preparadas para su análisis por digestión ácida en un microondas marca MARSX (método EPA 3015). La determinación analítica de arsénico se realizó por espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros, en un equipo marca GBC modelo Avanta Sigma. Para el control de calidad de las mediciones, el análisis se hizo por duplicado, utilizando blancos

y soluciones estándar preparadas con material de referencia certificada High-Purity 10003-1, trazable al National Institute of Standards and Technology (NIST). El arsénico total recuperado fue del  $96\% \pm 3\%$  para todas las muestras. El límite de cuantificación de arsénico fue  $5 \mu\text{g/L}$ .

### Manejo y análisis de muestra al final del experimento

La toma de muestras se realizó extrayendo 18 columnas de suelo y/o plantas en cada prototipo (6 por sección: entrada, media y salida), con una altura de 35 cm (profundidad del sustrato de los humedales) y 2 pulgadas de diámetro. Los extractos se dejaron secar entre 5 y 10 días a temperatura ambiente ( $30$  a  $40^{\circ}\text{C}$ ). Las columnas de suelo se dividieron en tres partes separándolas en función de la profundidad por: superficie, medio y fondo. Consecutivamente se mezclaron las seis partes de cada sección (entrada, medio, salida) hasta su homogeneización. Se realizó un cuarteo para obtener la muestra representativa de suelo de cada fracción (superficie, medio y fondo) en cada sección (entrada, medio y salida) de cada prototipo (HA, HB y HC). Al final se obtuvieron tres muestras por sección, nueve muestras en total por humedal.

Las muestras de planta, se separaron meticulosamente del suelo dividiéndolas en parte aérea y raíz. Se mezclaron las seis partes aéreas y las seis raíces de cada sección, se molieron y se obtuvo una muestra compuesta homogénea de la parte aérea y raíz de las plantas por sección y especie. Se obtuvieron entonces dos muestras por sección (parte aérea y raíz), seis muestras en total por humedal (tres secciones).

Las muestras de suelo y planta se prepararon para su digestión en un microondas marca Marxs (método EPA 3050). La determinación analítica de arsénico se realizó por espectrofotometría de absorción atómica, en un equipo marca GBC Modelo Avanta Sigma. Para el control de calidad de las mediciones el análisis se hizo por triplicado, utilizando blancos y soluciones estándar preparadas con material de referencia certificada High-Purity 10003-1, trazable al National Institute of Standards and Technology (NIST). El arsénico recuperado fue del  $100\% \pm 6\%$  para todas las muestras. El límite de cuantificación de As fue  $5 \mu\text{g/L}$ .

### Balance de masa

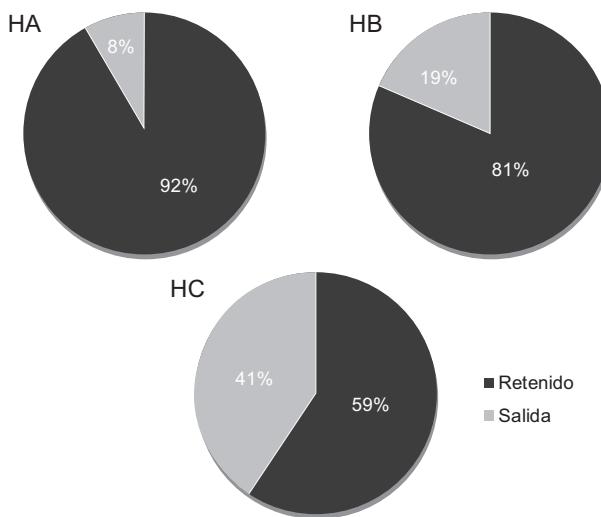
El balance de masa del arsénico se calculó considerando la masa total de arsénico del agua de entrada y salida en cada prototipo, asimismo la masa de arsénico en el suelo y plantas estimados al final del experimento, de la siguiente manera (Rahman *et al.* 2011).

Donde:

$As_e$ = As en la entrada (mg)  
 $As_s$ = As en la salida del sistema (mg)  
 $As_p$ = As en las plantas (mg)  
 $As_{su}$ = As en el suelo (mg)  
 $As_i$ =As no cuantificado (mg)

## RESULTADOS

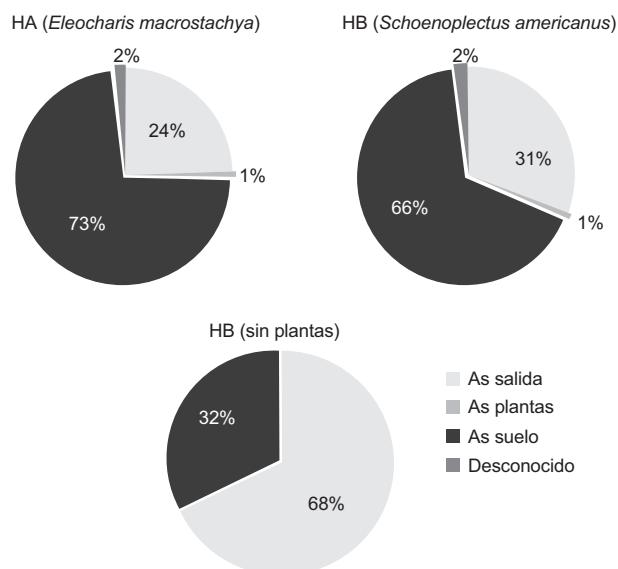
La retención de arsénico durante los primeros 122 días de operación en los humedales plantados (HA, HB) fue del 92 y 81 % respectivamente, siendo mayor que la retención del humedal no plantado (HC) la cual fue sólo del 59 % (**Fig. 3**).



**Fig. 3.** Retención de arsénico en el sistema a los 122 días de operación

En la **figura 5** se muestra la masa total de arsénico suministrada y la retención de arsénico total en los tres prototipos (HA, HB, HC) durante todo el período de estudio (343 días). La masa total de arsénico alimentada fue 1483 mg a cada prototipo, y un total de 362, 457, y 1006 mg de masa entrante de arsénico en el influente salió en el efluente de HA, HB, HC respectivamente.

En HA y HB el porcentaje de retención de arsénico disminuyó con respecto a los 122 días de operación a 76 % (suelo 1086 mg – 12 mg plantas) y 69% (suelo 985 mg – 11mg plantas) respectivamente. En HC la retención de arsénico fue de sólo 35% (suelo 477 mg). El porcentaje de retención de las plantas en los dos prototipos plantados fue de solo el 1 % (**Fig. 4**). De la retención de arsénico en las plantas se evidencia que la mayor parte fue



**Fig. 4.** Balance de masa del arsénico de entrada a los prototipos de humedales construidos

retenido en la raíz (11.76 mg HA – 10.18 mg HB) y en menor medida en la parte aérea (0.15 mg HA – 0.45 mg HB) (**Fig. 5 y 6**).

## DISCUSIÓN

Al final del experimento la retención de arsénico en los humedales plantados fue mucho mayor que en el no plantado en un 41 y 32 %. Dicho porcentaje es superior al reportado por otros autores que obtuvieron solo 15 % (Rahman *et al.* 2011) y 20 % (Zurita *et al.* 2012) de retención de arsénico en los humedales plantados con respecto al no plantado. Se evidencia en esta investigación que la remoción de arsénico en el humedal sin plantas (HC) tiende a disminuir más rápido que en los plantados (HA, HB) (Lizama *et al.* 2012).

Aunque el sustrato y las plantas tienen cada una por separado la capacidad de retener arsénico, se determinó que la combinación de ambos es más eficiente, así que los sistemas de humedales con la combinación de suelo y plantas como matriz, tienen un mejor rendimiento que los sistemas con solo sustrato o solo plantas (Stottmeister *et al.* 2006, Rahman *et al.* 2011, Lizama *et al.* 2012, Zurita *et al.* 2012).

De acuerdo con estos resultados, la actividad de la raíz de las plantas contribuye a una retención de arsénico potencialmente fuerte en los humedales con plantas (Rahman *et al.* 2011). El papel de la vegetación en la retención de metales puede ser directa (por absorción de las plantas) o indirecta (por la mediación de otros procesos de remoción) (Lizama *et al.* 2012).

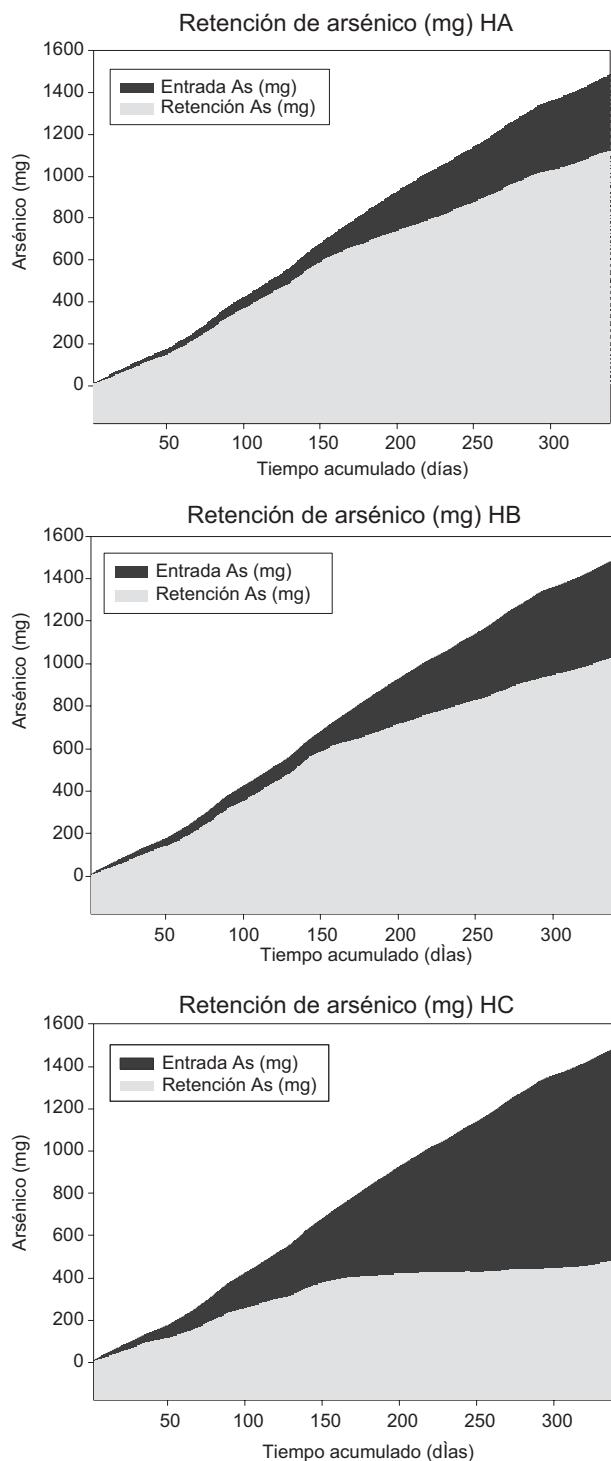


Fig. 5. Masa de arsénico suministrada y acumulada en los prototipos

En este estudio la captación directa y la acumulación de arsénico en las plantas jugaron un papel secundario en cuanto a remoción, coincidiendo con otros autores, ya que sólo el 1 % del arsénico

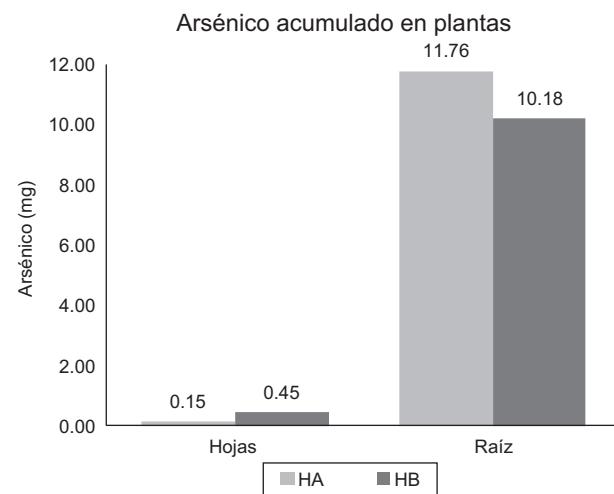


Fig. 6. Masa de arsénico retenida por *E. macrostachya* (HA) y *S. americanus* (HB)

total de entrada se acumuló en los tejidos vegetales (Singhakant *et al.* 2009). Asimismo se observó que las plantas actuaron como rizofiltradoras, pues las raíces acumulan más arsénico que las partes aéreas (Marchand *et al.* 2010, Nakwanit *et al.* 2011, Olmos-Márquez 2011, Rahman *et al.* 2011).

Sin embargo, la presencia y tipo de planta seleccionada como fitorremediadora es un aspecto muy importante para el funcionamiento y eficiencia del sistema (Stottmeister *et al.* 2006, Marchand *et al.* 2010, Lizama *et al.* 2011). De acuerdo con la bibliografía, las plantas juegan un papel importante también en otros aspectos como: 1) proporcionar la materia orgánica como fuente de carbono para las bacterias reductoras de sulfatos y bacterias metal-oxidantes (microorganismos), ayudando a liberar de las raíces de las plantas sulfuros que probablemente precipitan o coprecipitan con arsénico y hierro (Singhakant *et al.* 2009), 2) utilizar sus raíces como superficies de placa de fierro, en donde pudo precipitar el arsénico que reaccionó con los hidróxidos de hierro (Marchand *et al.* 2010, Rahman *et al.* 2011) y 3) oxigenar el sustrato a través de sus raíces, para proporcionar una extensa región de condiciones aeróbicas y anaeróbicas, influyendo dicho proceso en la especiación del arsénico y su precipitación (retención en el medio) (Marchand *et al.* 2010, Lizama *et al.*, 2011).

La especiación del arsénico es relevante en los mecanismos de absorción y traslocación de las plantas, existe evidencia bibliográfica para afirmar que el arsenato ( $\text{As}^{+5}$ ) es absorbido por los mismos transportadores del fosfato en las raíces de la planta, pero no se conoce en qué tipo de especie de arsénico se trasloca a la parte aérea y cómo ocurre

dicho proceso. Mientras que el As<sup>+5</sup> y el fosfato son similares, el As<sup>+5</sup> y arsenito (As<sup>+3</sup>) no lo son, por tanto, sus mecanismos de captación pueden diferir (Lizama *et al.* 2011).

Durante el experimento, la especie *E. macrostachya* plantada en HA retuvo mayor cantidad de arsénico del agua que la especie plantada en HB *S. americanus*, registrándose en promedio mayor eficiencia de remoción de arsénico del agua en HA. Este comportamiento coincide con los resultados de estudios previos a nivel maceta (Flores-Tavizón *et al.* 2003, Olmos-Márquez 2011).

## CONCLUSIONES

La mayor eficiencia de retención de arsénico se presentó en los humedales plantados (HA y HB) con respecto al no plantado (HC).

La especie *Eleocharis macrostachya* demostró propiciar mayor retención de arsénico en los humedales construidos que la especie *Schoenoplectus americanus*.

La separación de arsénico del agua con humedales construidos es un proceso tecnológico eficiente. Sin embargo es necesario enfatizar que la validez de operación del sistema variará en función del medio poroso, la planta, las características del agua y el sistema de operación con el que se trabaje.

## REFERENCIAS

- Bauer M., Fulda B. y Blodau C. (2008). Groundwater derived arsenic in high carbonate wetland soils: Sources, sinks, and mobility. *Sci. Total Environ.* 401, 109-120.
- Flores-Tavizón E., Alarcón-Herrera M., González-Elizondo S. y Holguín E. (2003). Arsenic tolerating plants from mine sites and hot springs in the semi-arid region of Chihuahua, Mexico. *Acta Biotechnol.* 23, 113-119.
- García J. y Corzo A. (2008). Depuración con humedales construidos. Guía práctica de diseño, construcción y explotación de sistemas de humedales de flujo subsuperficie. Universidad Politécnica de Cataluña. Barcelona, España. 99 pp.
- Litter M., Morgada M. y Bundschuh J. (2010). Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption. *Sci. Total Environ.* 415, 1105-1118.
- Lizama K., Fletcher T. y Sun G. (2011). Removal processes for arsenic in constructed wetlands. *Chemosphere* 84, 1032-1043.
- Lizama K., Fletcher T. y Sun G. (2012). The effect of substrate media on the removal of arsenic, boron and iron from an acidic wastewater in planted column reactors. *Chem. Eng. J.* 179, 119-130.
- Marchand L., Mench M., Jacob D. y Otte M. (2010). Metal and metalloid removal in constructed wetlands, with emphasis on the importance of plants and standardized measurements: A review. *Environ. Pollut.* 158, 3447-3461.
- Nakwanit S., Visoottivisetha P., Khokiattiwong S. y Sangchoom W. (2011). Management of arsenic-accumulated waste from constructed wetland treatment of mountain tap water. *J. Hazard. Mater.* 185, 1081-1085.
- Olmos-Márquez M. (2011). Remoción de arsénico del agua por fitorremediación con *Eleocharis macrostachya* en humedales construidos de flujo subsuperficie. Chihuahua, Chihuahua, México. Tesis de Doctorado. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Chihuahua, México. 99 pp.
- Olmos-Márquez M., Alarcón-Herrera M. y Martín-Domínguez, I. (2012). Performance of *Eleocharis macrostachya* and its importance for arsenic retention in constructed wetlands. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19, 763-771.
- Rahman K., Wiessner A., Kuschk P., Afferden M., Mattusch J. y Müllera R. (2011). Fate and distribution of arsenic in laboratory-scale subsurface horizontal-flow constructed wetlands treating an artificial wastewater. *Ecol. Eng.* 37, 1214-1224.
- Singhakant C., Koottatep T. y Satayavivad J. (2009). Enhanced arsenic removals through plant interactions in subsurface-flow constructed wetlands. *Environ. Sci. Health.* 44, 163-169.
- Stottmeister U., Buddhawong S., Kuschk P., Wiessner A. y Mattusch J. (2006). Constructed wetlands and their performance for treatment of water contaminated with arsenic and heavy metals. En: *Soil and water pollution monitoring, protection and remediation* (I. Twardowska, H. Allen y M. Häggblom, Eds.). Springer, Dordrecht, The Netherlands, Vol. 69, pp. 417-432.
- Zurita F., Del Toro-Sánchez C., Gutierrez-Lomelí M., Rodriguez-Sahagún A., Castellanos-Hernandez O., Ramírez-Martínez G. y White J. (2012). Preliminary study on the potential of arsenic removal by subsurface flow constructed mesocosms. *Ecol. Eng.* 47, 101-104.